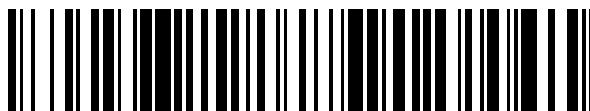


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 740 101**

51 Int. Cl.:

C08L 71/02 (2006.01)

C11D 1/755 (2006.01)

C11D 1/00 (2006.01)

C08G 65/334 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.01.2012** **PCT/EP2012/050422**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.07.2012** **WO12095482**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.01.2012** **E 12700184 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019** **EP 2663626**

54 Título: **Uso de tioéteres, dado el caso oxidados, de polialquilenglicoles en detergentes y productos de limpieza**

30 Prioridad:

13.01.2011 EP 11150876

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 740 101 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Uso de tioéteres, dado el caso oxidados, de polialquilenglicoles en detergentes y productos de limpieza

La presente invención se refiere al uso de tioéteres (oxidados) de polióxidos de alquileo en detergentes y productos de limpieza, principalmente en composiciones para lavavajillas y a detergentes y productos de limpieza, principalmente a productos lavavajillas, que comprenden tioéteres (oxidados) de alcoxiatos de alcohol. Estos tioéteres (oxidados) son principalmente adecuados en este caso como tensoactivos con función de enjuague para aclarado (tensoactivos de enjuague para aclarado). "Oxidado" se refiere al átomo de azufre en el tioéter que puede estar presente en forma oxidada como sulfóxido (SO) o sulfonilo (SO₂). Además, la invención también se refiere a determinados tioéteres oxidados de los polióxidos de alquileo.

Tensioactivos son sustancias que pueden reducir la tensión superficial. De manera típica, los tensioactivos disponen de una estructura característica y presentan al menos un grupo funcional hidrofílico y al menos uno hidrófugo. Si ambas partes de la molécula se encuentran en equilibrio, una con respecto a la otra, la sustancia se acumula y se alinea en una interfase (o superficie límite); esto significa que los grupos hidrofílicos señalan, por ejemplo, en una fase acuosa y los grupos hidrófugos en dirección de otras fases sólidas, líquidas o gaseosas. Otra particularidad de los tensioactivos es la formación de agregados superiores, las llamadas micelas. En éstas, las moléculas del tensioactivo se ordenan de manera que los grupos polares forman una cubierta esférica, por ejemplo. Esto causa que las sustancias como las partículas de mugre se hagan solubles en una solución acuosa con la formación de micelas. Por lo tanto, los tensioactivos son adecuados principalmente para la limpieza de superficie y como adición en detergentes.

Los tensioactivos que presentan un bloque hidrófugo y un bloque hidrofílico son ampliamente difundidos. Sin embargo, su tendencia a la formación de espuma los hace inútiles o útiles sólo de modo condicionado para muchas aplicaciones. Para aplicaciones en las cuales no se desea una formación fuerte de espuma se han desarrollado, por lo tanto, tensioactivos no iónicos que presentan un segundo bloque hidrófugo que limita el volumen de espuma.

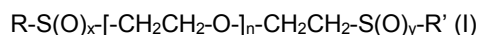
El segundo bloque hidrófugo puede derivarse, por ejemplo, de un alcohol graso. Sin embargo, el uso de productos lavavajillas que contienen un tensioactivo de este tipo, particularmente de productos lavavajillas para máquinas lavavajillas, conduce a que queden residuos sobre la vajilla lavada con estos (formación de depósitos; el llamado "manchado" en el caso de la formación de depósitos puntuales, o bien "formación de película" en el caso de depósitos de tipo película).

El segundo bloque hidrófugo puede derivarse de manera alternativa de un ácido graso. Si bien en el caso de productos lavavajillas que contienen tales tensioactivos el problema de formación de depósitos ya no es tan grande, no obstante, estos tensioactivos son sensibles a la hidrólisis debido al grupo éster que limita mucho su capacidad de uso en formulaciones alcalinas y a temperaturas más altas, principalmente durante operaciones de lavado más largas.

Los tioéteres de polióxidos de alquileo son conocidos, por ejemplo, por la publicación US 5,593,953, donde se describe su uso en calidad de aditivos de lubricantes, o por la publicación WO 93/02387, donde estos se emplean en elementos fotográficos de alto contraste para impedir el velo pimienta (pepper fog). En las publicaciones US4663082, US3288858 y GB643456 se menciona un uso como detergente o agentes de limpieza.

Fue objetivo de la presente invención proporcionar compuestos que no presentaran las desventajas de los tensioactivos del estado de la técnica. Principalmente, los compuestos no deben tener una tendencia, o bien no deben tener una tendencia fuerte, a la formación de espuma; deben dejar menos residuos, principalmente residuos que formen película, en la vajilla lavada con los mismos, y no deben ser, o al menos deben ser menos, lábiles frente a la hidrólisis que los tensioactivos a base de ésteres de ácido graso.

El objetivo se logra usando compuestos de la fórmula I



en la cual

R y R', independientemente uno de otro, representan alquilo C₆-C₁₈;

n representa un número de 11 a 150; y

x e y, independientemente uno de otro, representan 0, 1 o 2;

en detergentes o productos de limpieza, principalmente en productos lavavajillas. Además, la invención se refiere a detergentes o productos de limpieza, principalmente a productos lavavajillas, que contienen al menos un compuesto de la fórmula I según la definición.

En el contexto de la presente invención, alquilo C_6-C_{18} representa una fracción de alquilo lineal o ramificada con 6 a 18 átomos de carbono. Ejemplos de esto son hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, 2-propilheptilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo e isómeros posicionales de los mismos.

- 5 Alquilo C_8-C_{16} representa una fracción de alquilo lineal o ramificada con 8 a 16 átomos de carbono. Ejemplos de esto son octilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, 2-propilheptilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo e isómeros posicionales de los mismos.

Alquilo C_8-C_{18} representa una fracción de alquilo lineal o ramificada con 8 a 18 átomos de carbono. Ejemplos de esto son octilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, 2-propilheptilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo e isómeros posicionales de los mismos.

- 10

Alquilo C_8-C_{14} representa una fracción de alquilo lineal o ramificada con 8 a 14 átomos de carbono. Ejemplos de esto son octilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, 2-propilheptilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo y e isómeros posicionales de los mismos.

Alquilo $C_{10}-C_{18}$ representa una fracción de alquilo lineal o ramificada con 10 a 18 átomos de carbono. Ejemplos de esto son decilo, 2-propilheptilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo e isómeros posicionales de los mismos.

- 15

Alquilo $C_{10}-C_{14}$ representa una fracción alquilo lineal o ramificada con 10 a 14 átomos de carbono. Ejemplos de esto son decilo, 2-propilheptilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo e isómeros posicionales de los mismos.

Alquilo $C_{12}-C_{18}$ representa una fracción alquilo lineal o ramificada con 12 a 18 átomos de carbono. Ejemplos de esto son dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo e isómeros posicionales de los mismos.

- 20

Alquilo C_{12} representa dodecilo y sus isómeros posicionales.

Las siguientes observaciones sobre formas preferidas de realización, principalmente sobre formas preferidas de realización de los compuestos I, su uso y el producto que los contienen son válidos tanto tomados por sí solos, como también en cada combinación concebible de unos con otros. Las observaciones son válidas, siempre que no se mencione lo contrario, tanto para el uso según la invención, como también para los detergentes y productos de limpieza según la invención.

- 25

Los compuestos I que se emplean según la invención pueden ser sustancias químicamente puras o mezclas de diferentes compuestos I. En general, pueden ser mezclas de diferentes compuestos I debido a su procedimiento de preparación y a los reactantes allí empleados que pueden ser productos o mezclas de productos industriales; dichos compuestos I se diferencian, por ejemplo, en el significado de las variables R, R', n, x e/o y.

- 30

De preferencia, R y R', independientemente uno de otro, representan alquilo C_8-C_{16} , de modo particularmente preferido representan alquilo C_8-C_{14} y principalmente alquilo $C_{10}-C_{14}$.

R y R' representan preferiblemente una fracción alquilo lineal.

- 35 R y R' tienen preferiblemente el mismo significado.

En una forma especial de realización, R y R' representan alquilo C_{12} , principalmente n-dodecilo.

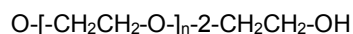
n representa de preferencia un número de 15 a 100, de modo particularmente preferido de 20 a 80, de modo más preferido de 25 a 45 y principalmente de 30 a 40.

x e y representan, independientemente uno de otro, de preferencia 0 o 1, de modo particularmente preferido 0.

- 40 Los compuestos I, donde x e y representan 0, pueden prepararse mediante condensación de polietilenglicoles (que tienen que estar terminados con grupos OH) con derivados de alquilo-mercaptoetanol de la fórmula $R-S-CH_2CH_2-OH$ o $R'-SCH_2CH_2-OH$. Los tioéteres I en los cuales x y/o y son diferentes de 0 pueden prepararse mediante oxidación de los tioéteres I, donde x e y representan 0.

Otro objeto de la presente invención se refiere, por lo tanto, a un procedimiento para la preparación de compuestos I, en el cual se hace reaccionar un polietilenglicol de la fórmula

- 45



con un derivado de alquil-mercaptoetanol de la fórmula $R-S-CH_2CH_2-OH$ o $R'-S-CH_2CH_2-OH$ o una mezcla de los mismos (si R y R' son diferentes).

Para el caso en que R y R' sean diferentes, la reacción del polietilenglicol con los diferentes derivados de alquilmercaptoetanol de las fórmulas $R-S-CH_2CH_2-OH$ y $R'-S-CH_2CH_2-OH$ puede efectuarse al mismo tiempo o de

- 50

modo sucesivo. Para obtener productos definidos, se hace reaccionar el polietilenglicol primero con un mercaptoetanol y solamente después de terminada la reacción con este primer mercaptoetanol se hace reaccionar el producto obtenido con el segundo mercaptoetanol.

Esta condensación con el mercaptoetanol se efectúa de preferencia con catálisis ácida. Los ácidos adecuados son, por ejemplo, ácido p-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico e intercambiadores iónicos ácidos. Durante la reacción preferentemente se elimina el agua de reacción formada, por ejemplo, mediante destilación azeotrópica o extracción por arrastre con un gas inerte. Si el agua de reacción debe eliminarse mediante destilación azeotrópica, la condensación se realiza de manera ventajosa en un disolvente que forma con agua una azeotropo mínimo, como tolueno o los xilenos. Después de efectuada la reacción, la mezcla de producto obtenida puede neutralizarse en caso de desearse.

La oxidación del átomo de azufre en el tioéter obtenido para obtener mono-sulfóxido ($x = 1$, $y = 0$ o viceversa), di-sulfóxido (x , $y = 1$) o disulfona (x , $y = 2$) puede efectuarse mediante agentes oxidantes habituales tales como peróxido de hidrógeno, dióxido de manganeso, un permanganato, ácido m-cloroperbenzoico o un perclorato. Si la oxidación transcurre hasta mono- o di-sulfóxido o hasta sulfona, puede determinarse su concentración mediante la selección del agente oxidante, entre otros, y mediante la temperatura de reacción.

Los polietilenglicoles empleados se encuentran disponibles en el comercio. Pueden obtenerse, por ejemplo, mediante polimerización de óxido de etileno o mediante adición de óxido de etileno a etilenglicol.

Los derivados de alquilmercaptoetanol también se encuentran disponibles en el comercio. Pueden obtenerse, por ejemplo, mediante adición de tioetilenglicol a alqueno.

Los compuestos I pueden emplearse en forma de la solución que se obtiene durante su preparación. De preferencia, sin embargo, se aíslan por medio de procedimientos habituales y se purifican, si se desea.

Los compuestos de la fórmula I pueden emplearse en teoría en todos los detergentes y productos de limpieza.

Por detergentes se entiende en este caso, en el contexto de la presente invención, aquellos productos que se usan para limpiar materiales flexibles con alta capacidad de absorción, por ejemplo, de materiales con un carácter textil, mientras que por productos de limpieza en el contexto de la presente invención se entienden aquellos productos que se emplean para limpiar materiales con superficie cerrada, es decir con una superficie que no tiene poros o tiene muy pocos poros y muy pequeños y, como consecuencia de esto, no presenta capacidad de absorción, o sólo una escasa capacidad de absorción.

Ejemplos de materiales flexibles con alta capacidad de absorción son aquellos que contienen materiales fibrosos naturales, sintéticos o semisintéticos o se componen de estos y que, por lo tanto, presentan en general, al menos de manera parcial, un carácter textil. Los materiales que contienen fibras o que se componen de fibras pueden presentarse en teoría en cualquier forma existente en uso o en la fabricación y tratamiento. Por ejemplo, las fibras pueden estar presentes desordenadamente en forma de escamas o de un montón, ordenadas en forma de hilos, filamentos, hilados, o en forma de géneros textiles como vellones (no tejidos), material de loden o fieltro, tejidos, tejido de punto, en todos los tipos de unión concebibles. Las fibras pueden ser fibras primas o fibras en cualquier estado de tratamiento. Ejemplos son fibras de proteína o de celulosa tales como lana, seda, algodón, sisal, cáñamo o coco, o fibras sintéticas como, por ejemplo, fibras de poliéster, poliamida o poliacrilonitrilo.

Ejemplos de materiales que no tienen poros o tienen muy pocos poros y pequeños y no tienen capacidad de absorción, o tienen una escasa capacidad de absorción, son metal, vidrio, esmalte o cerámica. Objetos típicos de estos materiales son, por ejemplo, fregaderos, cubiertos, vajillas de vidrio y de porcelana, tinas de baño, lavabos, azulejos, baldosas, resinas sintéticas endurecidas, por ejemplo, superficies de resina melamina decorativa sobre muebles de cocina o superficies metálicas lacadas como, por ejemplo, refrigeradores y carrocerías de automóviles, tarjetas de circuitos impresos (printed circuit boards), microchips, madera sellada o barnizada, por ejemplo, suelos de parqué o revestimientos de paredes, marcos de ventanas, puertas, revestimientos de pisos hechos de PVC o caucho rígido o espumas rígidas o blandas con superficies en gran medida cerradas.

Ejemplos de productos de limpieza que contienen los compuestos I comprenden productos lavavajillas, tales como productos para lavar vajillas a mano o productos para lavar vajillas en máquina (= productos lavavajillas para la máquina lavavajillas), desengrasantes de metal, limpiadores de vidrio, limpiadores de piso, limpiadores para todo propósito, limpiadores a alta presión, limpiadores neutros, limpiadores alcalinos, limpiadores ácidos, desengrasantes en aspersión, limpiadores para lechería, limpiadores para cocinas industriales, limpiadores de aparatos en la industria, principalmente la industria química, limpiadores para lavado de automóviles y también limpiadores para todo propósito doméstico.

Los compuestos I se emplean de manera preferida en los productos lavavajillas. De modo particularmente preferido se emplean en productos para lavar vajillas en máquina. Entre estos se prefieren productos lavavajillas para máquinas que tengan función del enjuague.

Los detergentes y productos de limpieza que contienen los compuestos I son preferiblemente sólidos a temperatura ambiente (20 °C).

- 5 Los detergentes y productos de limpieza sólidos pueden ser productos pulverulentos o en forma de comprimidos ("tabs"). De preferencia se trata de productos en forma de comprimidos ("tabs"). De manera particularmente preferida son productos lavavajillas en forma de comprimidos, principalmente productos en forma de comprimidos para lavar vajillas en máquina.

- 10 Los productos lavavajillas en forma de comprimidos pueden ser tabs sencillas o incluso productos llamados "2 en 1", "3 en 1", "5 en 1", "7 en 1" y similares (productos multi funcionales; dichos en general, productos "x en 1" con x = número entero). Más detalles sobre estas formulaciones se encuentran en Hermann G. Hauthal, G. Wagner (editores), Reinigungs- y pflegemittel im Haushalt [Productos de limpieza y de cuidado en la casa], editorial Verlag für chemische Industrie, H. Ziolkowsky GmbH, Augsburg 2003, capítulo 4.2, páginas 161-184. Además de los componentes habituales de los productos para lavar vajillas en máquina, los productos "2 en 1" contienen adicionalmente un producto para enjuagar. Los productos "3 en 1" contienen además un producto para ablandar el agua. Los productos "5 en 1" contienen en general, además, un producto de protección para el vidrio y un producto para reforzar la potencia de lavado. Los productos "7 en 1" contienen, además, un abrillantador de acero inoxidable y un removedor de incrustaciones.

De preferencia se emplean los compuestos I en productos en forma de comprimidos multifuncionales para lavar vajillas en máquina, donde estos reemplazan total o parcialmente los productos de enjuague.

- 20 Los compuestos I tienen un efecto tanto en calidad de tensioactivo, como también en calidad de producto de enjuague. Por lo tanto, la invención también se refiere al uso de compuestos I en calidad de tensioactivo y/o en calidad de producto de enjuague. La invención se refiere principalmente al uso de compuestos I como tensioactivos con efecto de enjuague, o bien en calidad de tensioactivo para enjuague.

- 25 Los compuestos I usado según la invención se caracterizan principalmente por un efecto sobresaliente que inhiben los depósitos al emplearse en la operación de enjuague de lavado de vajilla en máquina. En este caso actúan tanto de modo inhibidor frente a depósitos inorgánicos, como también frente a depósitos orgánicos. Los depósitos orgánicos son principalmente fosfatos, carbonatos, silicatos y/o fosfonatos de calcio y de magnesio que se originan de las sales de calcio y magnesio contenidas en agua y de los mejoradores de detergente (builder) contenidos en los productos habituales para lavar vajillas. Los depósitos orgánicos son principalmente componentes de mugre del líquido de lavado tales como depósitos de proteína, almidón y grasa. Los compuestos I usado según la invención también son efectivos frente a los llamados depósitos carry-over (por arrastre), los cuales provienen de la cantidad de agua residual en el fondo de lavavajillas y contienen, entre otras cosas, residuos de producto lavavajillas y también eventualmente, además, residuos de mugre del ciclo de lavado anterior de la máquina lavavajillas.

Otro objeto de la invención son detergentes o productos de limpieza que contienen al menos un compuesto de la fórmula I. Con respecto a los detergentes o productos de limpieza se hace referencia a las explicaciones anteriores.

- 35 Los detergentes y productos de limpieza son de preferencia productos lavavajillas entre los cuales se prefieren productos para lavar vajillas en máquina. Principalmente son productos para lavar vajillas, principalmente productos para lavar vajillas en máquina con función de enjuague.

- 40 El detergente y el producto de limpieza según la invención son preferentemente sólidos a temperatura ambiente (20 °C). Con respecto a detergentes y productos de limpieza adecuados y, de modo más preferible, sólidos se hace referencia a las anteriores explicaciones. Los detergentes y productos de limpieza según la invención son principalmente productos para lavar vajillas en máquina que tienen forma de comprimidos, multifuncionales. En estos, los compuestos I pueden estar contenidos en el núcleo del enjuague; sin embargo, preferiblemente se encuentran contenidos en forma de sólido en el producto con forma de comprimidos para lavar vajillas.

El producto para lavar vajillas según la invención comprende de preferencia en los siguientes componentes:

- 45 a) al menos un compuesto de la fórmula I;
- b) al menos un mejorador de detergente (también designado como agente secuestrante, sustancia estructural, agente de quelación o suavizante);
- c) dado el caso, al menos una enzima; y
- d) dado el caso, al menos un blanqueador; y
- 50 e) dado el caso, al menos otro aditivo el cual se selecciona de preferencia entre tensioactivos que son diferentes de a), bases, inhibidores de corrosión, antiespumantes, colorantes, fragancias, materiales de carga, agentes de desintegración, espesantes, solubilizantes, disolventes orgánicos y agua.

Estos componentes se encuentran contenidos de preferencia en el siguiente producto para lavar vajillas según la invención:

- a) al menos un compuesto de la fórmula I: de 0,1 a 20 % en peso;
- b) al menos un mejorador de detergente: de 5 a 80 % en peso;
- c) al menos una enzima: de 0 a 8 % en peso;
- d) al menos un blanqueador: de 0 a 30 % en peso; und

5 e) al menos otro aditivo: de 0 a 50 % en peso.

Las indicaciones de % en peso se refieren en este caso al peso total del producto lavavajillas. Las cantidades en peso de a) a e) suman 100 % en peso.

De modo particularmente preferido, el producto lavavajillas según la invención comprende al menos una enzima.

10 De modo particularmente preferido, los componentes mencionados antes se encuentran contenidos en las siguientes proporciones en peso en el producto lavavajillas según la invención:

- a) al menos un compuesto de la fórmula I: de 0,1 a 10 % en peso;
- b) al menos un mejorador de detergente: de 20 a 80 % en peso;
- c) al menos una enzima: de 0,1 a 6 % en peso;
- d) al menos un blanqueador: de 0 a 30 % en peso; y

15 e) al menos otro aditivo: de 0 a 50 % en peso.

De manera más preferible, el producto lavavajillas según la invención contiene, además, al menos un blanqueador.

De modo más preferible, los componentes mencionados antes se encuentran contenidos en el producto lavavajillas según la invención en las siguientes proporciones:

- a) al menos un compuesto de la fórmula I: de 0,1 a 10 % en peso;
- 20 b) al menos un mejorador de detergente: de 20 a 80 % en peso;
- c) al menos una enzima: de 0,1 a 6 % en peso;
- d) al menos un blanqueador: de 5 a 25 % en peso; y
- e) al menos otro aditivo: de 0 a 50 % en peso.

Con respecto a compuestos I más adecuados y más preferidos, se hace referencia a las explicaciones anteriores.

25 Los mejoradores de detergente que también se designan parcialmente como agentes secuestrantes, materiales estructurales, formadores de complejos, quelantes, agentes de quelación o suavizantes, se enlazan a metales alcalino-térreos y otras sales metálicas hidrosolubles sin precipitarse. Ayudan a reventar la mugre, dispersar partículas de mugre; ayudan a desprender la mugre y tienen parcialmente un efecto detergente propio. Además, mantienen el polvo capaz de fluir, si son sólidos y se emplean en formulaciones pulverulentas.

30 Mejoradores adecuados de detergente pueden ser tanto de naturaleza orgánica, como también inorgánica. Ejemplos son aluminosilicatos, carbonatos, fosfatos y polifosfatos, ácidos policarboxílicos, policarboxilatos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos fosfónicos, por ejemplo, ácidos hidroxialquilofosfónicos, fosfonatos, ácidos aminopolicarboxílicos y sus sales y compuestos poliméricos que contienen grupos de ácido carboxílico y sus sales.

35 Mejoradores inorgánicos, adecuados de detergentes son, por ejemplo, aluminosilicatos cristalinos o amorfos con propiedades de intercambiador iónico, tales como zeolitas. Son adecuados diferentes tipos de zeolitas, principalmente zeolita A, X, B, P, MAP y HS en su forma Na o en formas en las cuales Na N es intercambiado parcialmente frente a otros cationes como Li, K, Ca, Mg o amonio. Zeolitas adecuadas se describen, por ejemplo, en la publicación US-A-4604224. Silicatos cristalinos adecuados en calidad de mejoradores de detergentes son, por ejemplo, disilicatos o filosilicatos, por ejemplo, $5\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ o $\text{B-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (SKS 6 o SKS 7). Los silicatos pueden emplearse en forma de sus sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio, de preferencia en forma de silicatos de Na, Li y Mg. También pueden usarse silicatos amorfos como, por ejemplo, metasilicato de sodio que presenta una estructura polimérica o disilicato amorfo (Britesil® H 20 fabricante: Akzo). Entre estos se prefiere el disilicato de sodio.

45 Sustancias inorgánicas mejoradoras de detergente, adecuadas, a base de carbonato son carbonatos y bicarbonatos. Éstos pueden emplearse en forma de sus sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio. De preferencia se emplean carbonatos y bicarbonatos de Na, Li y Mg, principalmente carbonato de sodio y/o bicarbonato de sodio.

Fosfatos habituales, empleados en calidad de mejoradores inorgánicos de detergente son ortofosfatos y/o polifosfatos de metal alcalino como, por ejemplo, trifosfato pentasódico.

Mejoradores orgánicos adecuados son, por ejemplo, ácidos di-, tri- y tetra-carboxílicos de C_4 - C_{30} como, por ejemplo, ácido succínico, ácido propanotricarboxílico, ácido butanotetracarboxílico, ácido ciclopentanotetracarboxílico y ácidos alquilo- y/o alquenosuccínicos con fracciones de alquilo o de alqueno de C_2 - C_{20} .

Mejoradores orgánicos de detergente adecuados son, además, ácidos hidroxicarboxílicos y ácidos polihidroxicarboxílicos (ácidos de azúcar). Estos incluyen ácidos hidroxicarboxílicos de C_4 - C_{20} como, por ejemplo, ácido maleico, ácido tartárico, ácido glucónico, ácido místico, ácido láctico, ácido glutárico, ácido cítrico, ácido tartrónico, ácido glucoheptónico, ácido lactobiónico y ácido sacarosa-mono-, -di- y -tricarboxílico. Entre estos se prefiere ácido cítrico y sus sales.

Formadores orgánicos de detergente que son adecuados son, además, ácidos fosfónicos como, por ejemplo, ácidos hidroxialquilofosfónicos, ácidos amino fosfónicos y las sales de los mismos. Estos incluyen, por ejemplo, ácido fosfonobutanotricarboxílico, ácido aminotris-metilenfosfónico, ácido etilendiamintetraetilenofosfónico, ácido hexametildiamintetrametilenofosfónico, ácido dietilentriaminopentametilenofosfónico, ácido morfolino-metanodifosfónico, ácidos 1-hidroxialquilo- C_1 a C_{10} -1,1-difosfónicos como ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico. Entre estos se prefiere el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico y sus sales.

Mejoradores orgánicos de detergente que son adecuados son, además, ácidos aminopolicarboxílicos, tales como ácido nitrilotriacético (NTA), ácido nitrilomono acéticodipropiónico, ácido nitrilotripropiónico, ácido β -Alanindiacético (β -ADA), ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido dietilentriaminopentaacético, ácido 1,3-propilendiaminotetraacético, ácido 1,2-propilendiaminotetraacético, N-(alquil)-etilendiaminotriacético, ácido N-(hidroxialquil)-etilendiaminotriacético, ácido Etilendiaminotriacético, ácido en ciclohexileno-1,2-diaminotetraacético, ácido iminodisuccínico, ácido etilendiamindisuccínico, ácido serinadiacético, ácido isoserinadiacético, ácido L-asparaginadiacético, ácido L-glutaminadiacético, ácido metilglicinadiacético (MGDA) y las sales de los ácidos aminopolicarboxílicos antes mencionados. Entre estos se prefieren el ácido L-glutaminadiacético, ácido metilglicinadiacético y sus sales.

Mejoradores orgánicos de detergente que son adecuados son, además, compuestos poliméricos que contienen grupos de ácido carboxílico, tales como homopolímeros de ácido acrílico. Estos presentan de preferencia un peso molecular promedio de número en el intervalo de 800 a 70000 g/mol, de modo particularmente preferido de 900 a 50000 g/mol, principalmente de 1000 a 20000 g/mol, especialmente de 1000 a 10000 g/mol. El término homopolímeros de ácido acrílico también comprende en este caso polímeros en los cuales se encuentran total o parcialmente neutralizados los grupos de ácido carboxílico. Entre estos se cuentan homopolímeros de ácido acrílico en los cuales los grupos de ácido carboxílico se presentan de manera parcial o completa en forma de sales de metal alcalino o sales de amonio. Se prefieren homopolímeros de ácido acrílico en los cuales los grupos de ácido carboxílico están protonizados o en los cuales los grupos de ácido carboxílico se encuentran presentes de manera parcial o completa en forma de sales de sodio.

Compuestos poliméricos que contienen grupos de ácido carboxílico, que son adecuados, también son ácidos oligomaleicos, tal como se han descrito, por ejemplo, en las publicaciones EP-A 451 508 y EP-A 396 303.

Compuestos poliméricos que contienen grupos de ácido carboxílico, que son adecuados, también son terpolímeros de ácidos dicarboxílicos de C_4 - C_8 insaturados, donde como monómeros pueden estar copolimerizados monómeros monoetilénicamente insaturados del grupo indicado más adelante (i) en cantidades hasta de 95 % en peso, del grupo (ii) en cantidades hasta de 60 % en peso y del grupo (iii) en cantidades hasta de 20 % en peso. Como ácidos dicarboxílicos de C_4 - C_8 insaturados son adecuados en este caso, por ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico. Se prefiere ácido maleico. El grupo (i) comprende ácidos monocarboxílicos de C_3 - C_8 monoetilénicamente insaturados como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico y ácido viniloacético. Preferiblemente se emplean del grupo (i) ácido acrílico y ácido metacrílico. El grupo (ii) comprende olefinas de C_2 - C_{22} monoetilénicamente saturadas, éteres de vinilo-alquilo con grupos alquilo de C_1 - C_8 , estireno, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de C_1 - C_8 , (met)acrilamida y vinilpirrolidona. Del grupo (ii) se emplean preferiblemente olefinas de C_2 - C_6 , éteres de vinilo-alquilo con grupos alquilo de C_1 - C_4 , acetato de vinilo y propionato de vinilo. Si los polímeros del grupo (ii) contienen en forma copolimerizada ésteres de vinilo, estos también pueden estar presentes en forma parcial o completamente hidrolizada para dar lugar a unidades estructurales de alcohol vinílico. Co- y terpolímeros adecuados son, por ejemplo, conocidos por las publicaciones US-A 3887806 y DE-A 4313909. El grupo (iii) comprende (met)acrilatos de alcoholes de C_1 - C_8 , (met)acrilnitrilo, (met)acrilamida de aminas de C_1 - C_8 , N-vinilformamida y N-vinilimidazol.

Compuestos poliméricos que contienen grupos de ácido carboxílico, que son adecuados, también son homopolímeros de los ácidos monocarboxílicos de C_3 - C_8 monoetilénicamente insaturados como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico y ácido viniloacético, principalmente del ácido acrílico y ácido metacrílico, copolímeros de ácidos dicarboxílicos como, por ejemplo, copolímeros de ácido maleico y ácido acrílico en proporciones en peso de 10:90 a 95:5, de modo particularmente preferido aquellos en la proporción en peso de 30:70 a 90:10 con masas moleculares de 1000 a 150000; ter polímeros de ácido maleico, ácido acrílico y un éster

vinílico de un ácido carboxílico de C1-C3 en proporción en peso de 10 (ácido maleico) : 90 (ácido acrílico + éster vinílico) a 95 (ácido maleico) : 10 (ácido acrílico + éster vinílico), donde la proporción en peso del ácido acrílico al éster vinílico puede variar en el intervalo de 30:70 a 70:30; copolímeros de ácido maleico con olefinas de C₂-C₈ en la proporción en peso de 40:60 a 80:20, donde particularmente se prefieren copolímeros de ácido maleico con etileno, propileno o isobuteno en la proporción en peso de 50:50.

Compuestos poliméricos que contienen grupos de ácido carboxílico, que son adecuados, también son copolímeros de 50 a 98% en peso de ácidos carboxílicos débiles, etilénicamente insaturados con 2 a 50% en peso de ácido sulfónicos etilénicamente insaturados, tal como se describen en la publicación EP-A-0877002, por ejemplo. Ácidos carboxílicos débiles, etilénicamente insaturados, adecuados son principalmente ácidos monocarboxílicos de C₃-C₆, tales como ácido acrílico y ácido metacrílico. Ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados, adecuados son ácido 2-acetilamidometil-1-propanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico, ácido alilosulfónico, ácido metalilosulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propenilo)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propen-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilosulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de en 3-sulfopropilo, sulfometilacrilamida, sulfometilmetacrilamida y sales de estos ácidos. Los copolímeros pueden contener en forma copolimerizada, además, 0 a 30 % en peso de ácidos dicarboxílicos de C₄-C₈ etilénicamente insaturados, tales como ácido maleico, así como 0 a 30 % en peso de al menos un monómero que puede copolimerizarse con los monómeros antes mencionados. Este último es, por ejemplo, éster de alquilo de C1-C₄ de ácido (met)acrílico, éster hidroxialquílico de C₁-C₄ de ácido (met)acrílico, acrilamida, acrilamida sustituida con alquilo, acrilamida sustituida con N,N-dialquilo, ácido vinilofosfónico, acetato de vinilo, alcoholes alílicos, alcoholes alílicos sulfonados, estireno y otros compuestos aromáticos de vinilo, acrilonitrilo, N-vinilpirrolidona, N-vinilformamida, N-vinilimidazol o N-vinilpiridina. El peso molecular promedio de peso de estos copolímeros se encuentra en el intervalo de 3000 a 50000. Particularmente adecuados son los copolímeros con aproximadamente 77 % en peso de al menos un ácido monocarboxílico de C₃-C₆ etilénicamente insaturado y aproximadamente 23 % en peso de al menos un ácido sulfónico etilénicamente insaturado.

Ácidos carboxílicos insaturados, poliméricos con injerto, sobre carbohidratos de bajo peso molecular o carbohidratos hidrogenados (véanse las publicaciones US-A 5227446, y DE-A 4415623 y DE-A 4313909) son asimismo adecuados. Ácidos carboxílicos insaturados adecuados son en este caso, por ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico y ácido vinilacético, así como mezclas de ácido acrílico y ácido maleico que se injertan en cantidades de 40 a 95 % en peso, con respecto al componente que va a injertarse. Para la modificación pueden encontrarse presentes en forma copolimerizada adicionalmente hasta 30% en peso con respecto al componente que va a injertarse de otros monómeros monoetilénicamente insaturados. Monómeros modificadores adecuados son los monómeros antes mencionados de los grupos (ii) y (iii). Las bases de injerto adecuadas son polisacáridos degradados como, por ejemplo, almidones ácidos o enzimáticamente degradados, inulina o celulosa, hidrolizados de proteína y polisacáridos degradados, reducidos (hidrogenados o aminados de manera hidrogenada) como, por ejemplo, manitol, sorbitol, aminosorbitol y N-alquilglucamina y también Polialquilenglicoles con masas moleculares hasta de M_w = 5000 como, por ejemplo, polietilenglicoles, copolímeros en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno, o bien óxido de etileno/óxido de butileno, o bien óxido de etileno/óxido de propileno/óxido de butileno y alcoholes de C₁-C₂₂ mono- o polihídricos alcoxilados (véase la publicación US-A-5756456).

Igualmente son adecuados ácidos poliglixílicos, tal como se describen a manera de ejemplo en las publicaciones EP-B-001004, US-A-5399286, DE-A-4106355 y EP-A-656914. Los grupos terminales de los ácidos poliglixílicos pueden presentar diferentes estructuras.

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

También pueden emplearse ácidos poliaspárticos o co-condensados del ácido aspártico con otros aminoácidos, ácidos mono- o dicarboxílicos de C₄-C₂₅ y/o mono- o di-aminas de C₄-C₂₅ en calidad de compuestos poliméricos que contienen grupos de ácido carboxílico. De modo particularmente preferido se emplean ácidos poliaspárticos preparados en ácidos que contienen fósforo, modificados con ácidos mono- o dicarboxílicos de C₆-C₂₂ o bien con mono- o diaminas de C₆-C₂₂.

Entre los compuestos poliméricos que contienen grupos de ácido carboxílico se prefieren poli ácidos acrílicos incluso en forma parcial o totalmente neutralizada.

Como mejoradores orgánicos de detergente son adecuados, además, el ácido iminodisuccínico, ácido oxidisuccínico, policarboxilatos de amino, poliaminocarboxilatos de alquilo, polialquilénofosfonatos de amino, poliglutamatos, ácido cítrico modificado de modo hidrófugo como, por ejemplo, ácido agárico, ácido poli-[alfa]-hidroxiaacrílico, triacetato de N-acetilendiamina como triacetato de lauroiletilendiamina y alquilamidas del ácido etilendiaminotetraacético, tal como EDTA-amida de sebo.

Además, también pueden usarse almidones oxidados en calidad de mejoradores orgánicos de detergente.

Como componente b) preferiblemente se emplea una mezcla de diferentes mejoradores de detergente.

La mezcla de diferentes mejoradores de detergente contiene preferiblemente al menos dos de los siguientes componentes: al menos un carbonato (por ejemplo, carbonato de sodio), al menos un silicato (por ejemplo, disilicato de sodio), al menos un compuesto polimérico que contiene grupos de ácido carboxílico o al menos un compuesto polimérico que contiene grupos de ácido carboxílico en el cual los grupos de ácido carboxílico se encuentran presentes de manera parcial o completamente neutralizada (por ejemplo, poliácido acrílico), al menos un ácido (poli)hidroxicarboxílico o una sal del mismo (por ejemplo, ácido cítrico o un citrato), al menos un ácido aminopolicarboxílico o una sal del mismo (por ejemplo, ácido metilglicinadiacético o una sal del mismo, por ejemplo, una sal sódica del mismo), al menos un ácido fosfónico (por ejemplo, ácido 1-hidroxietano1-(1,1-difosfónico); HEDP), al menos un fosfato. De modo particularmente preferido, la mezcla contiene al menos un carbonato, al menos un silicato y al menos un compuesto polimérico que contiene grupos de ácido carboxílico opcionalmente neutralizados (parcialmente). La mezcla contiene de modo particularmente preferido al menos un carbonato, al menos un silicato y al menos un compuesto polimérico que contiene grupos de ácido carboxílico opcionalmente neutralizados (parcialmente), así como opcionalmente al menos uno de los siguientes componentes: al menos un ácido (poli)hidroxicarboxílico o una sal del mismo, al menos un ácido fosfónico, al menos un fosfato. La mezcla contiene especialmente al menos un carbonato, al menos un silicato, al menos un compuesto polimérico que contiene grupos de ácido carboxílico opcionalmente neutralizados (parcialmente), al menos un ácido (poli)hidroxicarboxílico o una sal del mismo y al menos un ácido fosfónico, así como opcionalmente al menos un fosfato.

En una mezcla así los componentes se encuentran contenidos preferentemente en las siguientes cantidades:

- 20 b1) al menos un carbonato: 10 a 50 % en peso;
- b2) al menos un silicato: 1 a 10 % en peso;
- b3) al menos un compuesto polimérico que contiene grupos de ácido carboxílico opcionalmente neutralizados (parcialmente): 5 a 20 % en peso;
- b4) al menos un ácido (poli)hidroxicarboxílico o una sal del mismo: 0 a 50 % en peso;
- 25 b5) al menos un ácido aminopolicarboxílico o una sal del mismo: 0 a 60 % en peso; b6) al menos un ácido fosfónico: 0,2 a 1 % en peso;
- b7) al menos un fosfato: 0 a 60 % en peso.

Las indicaciones de % en peso se refieren en este caso al peso total del mejorador de detergente. Las cantidades en peso de b1) a b7) suman 100 % en peso.

30 Las enzimas se seleccionan preferentemente entre hidrolasas tales como proteasas, esterasas, glucosidasas, lipasas, amilasas, celulasas, mananasas, otras glicosilhidrolasas y mezclas de las enzimas antes mencionadas. Todas estas hidrolasas aportan a la disolución y eliminación de mugre en forma de ensuciamientos que contienen proteína, grasa o almidón. Para el blanqueamiento también pueden emplearse oxi-reductasas. Las sustancias activas enzimáticas obtenidas de cepas bacterianas o de hongos tales como *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* y *Humicola insolens* son particularmente bien adecuadas.

35 Hidrolasas adecuadas son, por ejemplo, α -glucosidasas (número EC 3.2.1.20), proteasas (Ovozyme® (de Novozymes); número EC 3.2.1.20), amilasas [Purastar® (de Genencor), Termamyl® (de Novozymes), Stainzyme® (de Novozymes), Duramyl® (de Novozymes)], mananasas [Purabrite® (de Genencor), Mannastar® (de Genencor), Mannaway® (de Novozymes)] y celulasas [Carezyme® (de Novozymes), Celluzyme® (de Novozymes), Endolasa®, Puradax® (de Genencor)]. Las amilasas adecuadas incluyen principalmente α -amilasas (número EC 3.2.1.1), iso-amilasas, pululanases y quinasas. Como celulasas se emplean de preferencia celobiohidrolasas, endoglucanasas y β -glucosidasas, que también se llaman celobiasas, o bien mezclas de estas. Dado que los diferentes tipos de células A se diferencian por su actividad de CMCasa y avicelasa, es posible ajustar las actividades deseadas por medio de mezclas controladas de las celulasas.

45 Las lipasas adecuadas son estas tales como Lipex y Lipolasa. Ejemplos de enzimas con efecto lipolítico son las cutinasas conocidas.

En algunos casos, también han resultado ser adecuadas peroxidasas u oxidadasas.

El producto lavavajillas según la invención contiene de preferencia al menos una proteasa y/o amilasa.

50 El producto lavavajillas según la invención contiene de preferencia una mezcla de enzimas. Por ejemplo, se prefieren mezclas de enzimas que contienen las siguientes enzimas o se componen de estas:

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

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

5 Particularmente se prefieren mezclas que contienen proteasa y/o amilasa. Como proteasa en las mezclas antes mencionadas se prefieren proteasas del tipo subtilisina (Savinasa, etc.; número EC 3.4.21.62).

Las enzimas pueden adsorberse sobre sustancias portadoras para proteger las frente a una descomposición prematura.

10 El detergente o el producto de limpieza según la invención pueden contener opcionalmente, además, estabilizadores de enzima, por ejemplo, propionato de calcio, formiato de sodio o ácidos bóricos o sus sales, y/o antioxidantes.

Los blanqueadores d) son de preferencia sistemas de blanqueamiento, catalizadores de blanqueamiento y/o estabilizadores de blanqueamiento.

15 Agentes de blanqueamiento adecuados son, por ejemplo, ácidos percarboxílicos, por ejemplo, ácido diperoxododecandicarboxílico, ácido ftalimidopercapronoico o ácido monoperoxoftálico o-tereftálico, sales de los ácidos percarboxílicos, por ejemplo, percarbonato de sodio, productos de adición de peróxido de hidrógeno a sales inorgánicas, por ejemplo, perborato de sodio monohidrato, perborato de sodio tetrahidrato, carbonato de sodio perhidrato o fosfato de sodio perhidrato, productos de peróxido de hidrógeno a compuestos orgánicos, por ejemplo, urea-perhidrato, o de sales peroxo inorgánicas, por ejemplo, persulfatos o peroxodisulfatos de metal alcalino.

20 En calidad de activadores de blanqueamiento son adecuados, por ejemplo, azúcares poliacilados, por ejemplo, pentaacetilglucosa; ácidos aciloxibencenosulfónicos y sus sales de metal alcalino y metal alcalinotérreo, por ejemplo, p-nonanoiloxibencenosulfonato de sodio o pbenzoiloxibencenosulfonato de sodio; - aminas N,N-diaciladas y aminas N,N,N',N'-tetraaciladas, por ejemplo, N,N,N',N'-tetraacetilmetilendiamina y -etilendiamina (TAED), N,N-diacetilnilina, N,N-diacetil-ptoluidina o hidantoínas 1,3-diaciladas como 1,3-diacetil-5,5-dimetilhidantoína; N-alquil-N-sulfonilcarbonamida, por ejemplo, N-metil-N-mesilacetamida o N-metil-N-mesilbenzamida; hidrazidas cíclicas N-aciladas, triazoles o urazoles, por ejemplo, hidrazida de ácido monoacetilmaleico; hidroxilaminas O,N,N-trisustituidas, por ejemplo, O-benzoil-N,N-succinilhidroxilamina, O-acetil-N,N-succinilhidroxilamina u O,N,N-triacetilhidroxilamina; N,N'-diacilsulfurilamidas, por ejemplo, N,N'-dimetil-N,N'-diacetilsulfurilamida o N,N'-dietil-N,N'-dipropionilsulfurilamida; lactamas aciladas como, por ejemplo, acetilcaprolactama, octanoilcaprolactama, benzoilcaprolactama o carbonilbiscaprolactama; derivados de antranilo como, por ejemplo, 2-metil-antranilo o 2-fenil-antranilo; cianuratos de triacilo, por ejemplo, cianurato de triacetilo o cianurato de tribenzoilo; ésteres de oxima y ésteres de bisoxima como, por ejemplo, O-acetilacetoxima o carbonato de bisisopropilamina; anhídridos de ácido carboxílico, por ejemplo, anhídrido de ácido acético, anhídrido de ácido benzoico, anhídrido de ácido m-clorobenzoico o anhídrido de ácido ftálico; ésteres enólicos como, por ejemplo, acetato de isopropenilo; 1,3-diacil-4,5-diaciloximidazolininas, por ejemplo, 1,3-diacetil-4,5-diacetoxiimidazolina; tetraacetilglicolurilo y tetrapropionilglicolurilo; 2,5-dicetopiperazina diacilada, por ejemplo, 1,4-diacetil-2,5-dicetopiperazina; nitrilos sustituidos con amonio como, por ejemplo, sulfato de N-metilmorfolinioacetoniitrilmetilo; productos de acilación de propilendiurea y 2,2-dimetil-propilendiurea, por ejemplo, tetraacetilpropilendiurea; α-aciloxipoliacilmalonamida, por ejemplo, α-acetoxi-N,N'-diacetilmalonamida; diacildioxohexahidro-1,3,5-triazinas, por ejemplo, 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina; benz-(4H)-1,3-oxazin-4-ona con fracciones de alquilo, por ejemplo, metilo, o fracciones aromáticas, por ejemplo, fenilo, en la posición 2.

30

35

40

Un sistema de blanqueamiento de blanqueadores y activadores de blanqueamiento puede contener opcionalmente, además, catalizadores de blanqueamiento. Catalizadores de blanqueamiento adecuados son, por ejemplo, iminas y sulfoniminas cuaternarias que se describen, por ejemplo, en las publicaciones US-A 5 360 569 y EP-A453 003. Catalizadores de blanqueamiento particularmente efectivos en complejos de manganeso se describen, por ejemplo, 45 en la publicación WO-A 94/21777. Tales compuestos se incorporan, en el caso de su empleo en los detergentes y productos de limpieza, a lo sumo en cantidades hasta de 1,5 % en peso, principalmente hasta de 0,5 % en peso, en el caso de complejos de manganeso muy activos en cantidades hasta de 0,1 % en peso. Además del sistema de blanqueamiento descrito hecho de blanqueadores, activadores de blanqueamiento y opcionalmente catalizadores de blanqueamiento, para los detergentes y productos de limpieza la invención también es posible el uso de sistemas con liberación enzimática de peróxido o de sistemas de blanqueamiento foto activados.

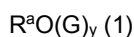
50

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

55 Tensioactivos no iónicos adecuados son, por ejemplo, alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados, principalmente primarios, de preferencia con 8 a 18 átomos de C y, en promedio, 1 a 20, de preferencia 1 a 12 moles de óxido de etileno (EO) por mol de alcohol, en los cuales la fracción de alcohol puede ser lineal o ramificada con metilo preferiblemente en posición 2; o bien puede contener en la mezcla fracciones lineales o ramificadas con

metilo, tal como habitualmente se encuentran presentes en las fracciones de oxoalcohol. Sin embargo, principalmente se prefieren etoxilatos de alcohol con fracciones lineales de alcoholes de origen nativo que tienen 12 a 18 átomos de C, por ejemplo, de alcohol de coco, de palma, grasa de sebo o de oleilo y en promedio 2 a 8 de EO por mol de alcohol. A los alcoholes etoxilados preferidos pertenecen, por ejemplo, alcoholes de C₁₂-C₁₄ con 3 EO, 4 EO o 7 EO, alcohol the C₉-C₁₁ con 7 EO, alcoholes de C₁₃-C₁₅ con 3 EO, 5 EO, 7 EO o 8 EO, alcoholes de C₁₂-C₁₈ con 3 EO, 5 EO o 7 EO y mezclas de estos, tales como mezclas de alcohol de C₁₂-C₁₄ con 3 EO y alcohol de C₁₂-C₁₈ con 7 EO. Los grados de etoxilación indicados representan valores estadísticos que pueden ser un número entero fraccionario para un producto especial. También son adecuados etoxilatos de alcohol que presentan una distribución estrecha de homólogos (narrow range ethoxilates, NRE). De modo adicional a estos tensioactivos no iónicos, también pueden emplearse alcoholes grasos con más de 12 EO. Ejemplos de estos son alcohol graso de sebo con 14 EO, 25 EO o 30 EO. También pueden emplearse tensioactivos no iónicos que contienen juntos grupos de EO y PO en la molécula. En tal caso pueden emplearse copolímeros en bloque con unidades de bloques de EO-PO o bien de unidades de bloques de PO-EO, pero también copolímeros de EO-PO-EO, o bien copolímeros de PO-EO-PO. Obviamente también pueden emplearse niotensioactivos alcoxilados mezclados, en los cuales las unidades de EO y de PO no están distribuidas a manera de bloques, sino de manera aleatoria. Tales productos pueden obtenerse mediante acción simultánea de óxido de etileno y óxido de propileno sobre alcoholes grasos.

Además, como otros tensioactivos no iónicos, también pueden emplearse glicósidos de alquilo de la fórmula general (1)

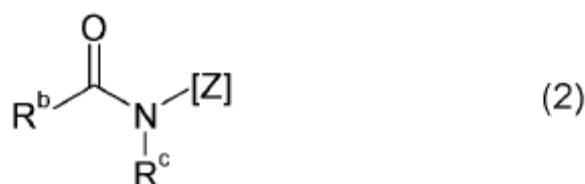


en la cual R^a representa una fracción alifática, ramificada con metilo, principalmente en posición 2, con 8 a 22, de preferencia 12 a 18 átomos de C y G representa una unidad de glicósido con 5 o 6 átomos de C, de preferencia representa glucosa. El grado de oligomerización y que indica la distribución de mono glicósidos y oligoglicósidos es un número cualquiera entre 1 y 10; de preferencia y se encuentra en 1,2 a 1,4.

Otra clase de tensioactivos no iónicos adecuados que se emplean como tensioactivo no iónico único o en combinación con otros tensioactivos no iónicos son ésteres alquílicos de ácido graso alcoxilados, de preferencia etoxilados o etoxilados y propoxilados, de preferencia de preferencia con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena de alquileo, principalmente éster metílico de ácido graso, tal como se describen, por ejemplo, en la solicitud japonesa de patente JP 58/217598 o que se preparan de preferencia según el procedimiento descrito en la solicitud internacional de patente WO-A-90/13533.

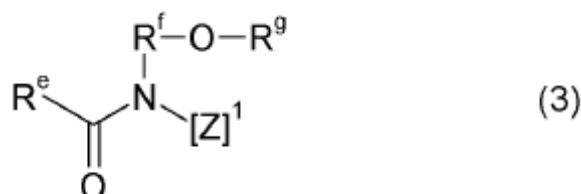
También pueden ser adecuados tensioactivos no iónicos del tipo de los óxidos de amina, por ejemplo, óxido de N-cocoalquil-N,N-dimetilamina y óxido de N-seboalquil-N,N-dihidroxietilamina, y de las amidas de alcohol y ácido graso. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos preferentemente no es superior a la cantidad de los alcoholes grasos etoxilados, principalmente no es superior a la mitad de esta.

Otros tensioactivos adecuados son amidas de ácido polihidroxilo-graso de la fórmula (2),



en la cual R^bC(=O) representa una fracción de acilo alifático con 6 a 22 átomos de carbono, R^c representa hidrógeno, una fracción de alquilo o de hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono y [Z] representa una fracción de polihidroxialquilo lineal o ramificado con 3 a 10 átomos de carbono y 3 a 10 grupos hidroxilo. Las amidas de ácido polihidroxilo-graso son sustancias conocidas que habitualmente pueden obtenerse mediante aminación reductiva de un azúcar reductor con amoníaco, una alquilamina o una alcanolamina y acilación subsiguiente con un ácido graso, un éster alquílico de ácido graso o un cloruro de ácido graso.

Al grupo de las amidas de ácido polihidroxilo-graso también pertenecen compuestos de la fórmula (3)



en la cual R^e representa una fracción de alquilo o alqueno lineal o ramificado con 7 a 12 átomos de carbono, R^f representa una fracción de alqueno lineal, ramificado o cíclico con 2 a 8 átomos de carbono o una fracción arileno con 6 a 8 átomos de carbono y R^g representa una fracción de alquilo lineal, ramificado o cíclico o una fracción de arilo o una fracción de oxialquilo con 1 a 8 átomos de carbono, en cuyo caso se prefieren las fracciones de alquilo de C_1 - C_4 o de fenilo, y $[Z]^1$ representa una fracción de polihidroxialquilo lineal cuya cadena de alqueno está sustituida con al menos dos grupos hidroxilo, o derivados alcoxilados, de preferencia etoxilados o propoxilados de esta fracción. $[Z]^1$ se obtiene de preferencia mediante aminación reductiva de un azúcar, por ejemplo, glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Los compuestos sustituidos con N-alcoxi o N-ariloxi pueden convertirse luego, por ejemplo, según la publicación WO-A-95/07331, en las amidas de ácido polihidroxilo-graso deseadas mediante reacción con ésteres metílicos de ácido graso en presencia de un alcóxido en calidad de catalizador.

Tensioactivos aniónicos adecuados son, por ejemplo, aquellos del tipo de los sulfonatos y sulfatos. Como tensioactivo de este tipo sulfonato se toman en consideración en este caso, de preferencia, sulfonatos de alquilobenceno de C_9 - C_{13} , sulfonatos de olefina, es decir mezclas de sulfonatos de alqueno y de hidroxialcano, así como disulfonatos tal como se obtienen, por ejemplo, a partir de monoolefinas de C_{12} - C_{18} con enlace doble terminal o interno, mediante sulfonación con trióxido de azufre gaseoso e hidrólisis alcalina o ácida subsiguiente de los productos de sulfonación. También son adecuados sulfonatos de alcano que se obtienen de alcanos de C_{12} - C_{18} , por ejemplo, mediante sulfocloración o sulfoxidación con hidrólisis y neutralización subsiguientes. Igualmente, también son adecuados los ésteres de ácidos α -sulfograsos (ésteresulfonatos), por ejemplo, los ésteres metílicos α -sulfonados de los ácidos hidrogenados de coco, palmiste o grasa de sebo.

Otros tensioactivos aniónicos adecuados son ésteres sulfonados de glicerina y ácido graso. Por ésteres de glicerina y ácido graso pueden entenderse los mono-, di- y triésteres, así como sus mezclas, tal como se obtienen en la preparación mediante esterificación de una monoglicerina con 1 a 3 moles de ácido graso o en la transesterificación de triglicéridos con 0,3 a 2 moles de glicerina. Ésteres sulfonatos de ácido graso y glicerina, preferidos, son en este caso los productos sulfonatos de los ácidos grasos saturados con 6 a 22 átomos de carbono, por ejemplo, del ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido mirístico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico o ácido behénico.

Como sulfatos de alqu(en)ilo se prefieren las sales alcalinas y principalmente las de sodio de los hemiésteres de ácido sulfúrico de los alcoholes grasos de C_{12} - C_{18} , por ejemplo, de alcohol de grasa de coco, alcohol de grasa de sebo, alcohol laurílico, miristílico, cetílico o estearílico o de los oxoalcoholes de C_{10} - C_{20} y aquellos hemiésteres de alcoholes secundarios de estas longitudes de cadena. Además, se prefieren sulfatos de alqu(en)ilo de las longitudes de cadena mencionadas que contienen una fracción de alquilo de cadena recta, sintéticas, preparada con base en la petroquímica, que poseen un comportamiento de degradación análogo al de los compuestos adecuados a base de materias primas de la química grasa. Por interés de lavado industrial, se prefieren los sulfatos de alquilo de C_{12} - C_{16} y sulfatos de alquilo de C_{12} - C_{15} , así como sulfatos de alquilo de C_{14} - C_{15} . También son tensioactivos aniónicos adecuados los sulfatos de 2,3-alquilo que se preparan, por ejemplo, según las patentes estadounidenses US 3,234,258 o 5,075,041 que pueden obtenerse como productos comerciales de la compañía Shell Oil Company bajo el nombre DAN®.

Los monoésteres de ácido sulfúrico de los alcoholes de C_7 - C_{21} de cadena recta o ramificados, etoxilados con 1 a 6 moles de óxido de etileno, como alcoholes de C_9 - C_{11} ramificados en 2-metilo, que tienen en promedio 3,5 moles de óxido de etileno (EO) o alcoholes grasos de C_{12} - C_{18} con 1 a 4 EO, son adecuados. Se emplean en productos de limpieza debido a su alto comportamiento de espuma solamente en cantidades relativamente pequeñas, por ejemplo, en cantidades de 1 a 5 % en peso.

Otros tensioactivos aniónicos adecuados son también las sales del ácido alquilsulfosuccínico, que también se denominan sulfosuccinatos o ésteres de ácidos sulfosuccínico y que representan los monoésteres y/o diésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes, de preferencia alcoholes grasos y principalmente alcoholes grasos etoxilados. Sulfosuccinatos preferidos contienen fracciones de alcohol graso de C_8 - C_{18} o mezclas de estos. Sulfosuccinatos principalmente preferidos contienen una fracción de alcohol graso que se deriva de alcoholes grasos etoxilados. En tal caso, particularmente se prefieren a su vez sulfosuccinatos cuyas fracciones de alcohol graso se derivan de alcoholes grasos etoxilados con distribución homóloga estrecha. Igualmente, también es posible emplear ácido alqu(en)ilosuccínico de preferencia con 8 a 18 átomos de carbono en la cadena de alqu(en)ilo o sus sales.

Tensioactivos aniónicos adecuados son, además, jabones. Son adecuados los jabones de ácido graso saturado se insaturados como las sales de ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido erúrico (hidrogenado) y ácido behénico, así como principalmente mezclas de jabones derivadas de ácidos grasos naturales como, por ejemplo, ácidos de grasa de coco, de palmiste, de aceite de oliva o de sebo.

Los tensioactivos aniónicos, incluidos los jabones, pueden presentarse en forma de sus sales de sodio, potasio o amonio, así como en forma de sales solubles de bases orgánicas, tales como mono-, di- o trietanolamina. Los tensioactivos aniónicos se presentan de preferencia en forma de sus sales de sodio o de potasio, principalmente en forma de las sales de sodio.

Los tensioactivos catiónicos son, por ejemplo, sales de amonio, tales como haluros de dialquil-C₈-C₁₆-dimetilamonio, haluros de dialcoxidimetilamonio o sales de imidazolinio con una fracción de alquilo de cadena larga.

Tensioactivos anfóteros son, por ejemplo, derivados de aminas secundarias o terciarias tales como, por ejemplo, alquil-C₆-C₁₈-betainas o alquil-C₆-C₁₅-sulfobetainas u óxidos de amina como óxidos de alquildimetilamina.

- 5 Los disolventes contenidos en el componente e) provienen, por ejemplo, del grupo de alcoholes mono- o polihídricos, alcanolaminas o éteres de glicol. De preferencia se seleccionan entre etanol, n- o i-propanol, butanoles, glicol, propano- o butanodiol, glicerina, diglicol, propil- o butildiglicol, hexilenglicol, éter metílico de etilenglicol, éter etílico de etilenglicol, éter propílico de etilenglicol, éter mono-n-butílico de etilenglicol, éter metílico de dietilenglicol, éter etílico de dietilenglicol, éter metílico, etílico o propílico de propilenglicol, éter monometílico o monoetilico de dipropilenglicol, éter monometílico o monoetilico de diisopropilenglicol, metoxi-, etoxi- o butoxitriglicol, i-butoxietoxi-2-propanol, 3-metil-3-metoxibutanol, éter t-butílico de propilenglicol, así como mezclas de estos disolventes.

Como inhibidores de espuma o antiespumantes del componente e) se toman en consideración, por ejemplo, jabones, parafina o aceites de silicona que pueden aplicarse opcionalmente sobre materiales de soporte.

- 15 Bases adecuadas del componente e) son principalmente los carbonatos mencionados previamente en el caso de los mejoradores de detergente.

- 20 En una forma preferida como alternativa de realización de la invención, los detergentes y productos de limpieza según la invención se encuentran en forma de gel. Los detergentes y productos de limpieza con forma de gel son preferiblemente productos lavavajillas con forma de gel entre los cuales particularmente se prefieren productos lavavajillas para máquina que tienen forma de gel. Los productos lavavajillas que tienen forma de gel, principalmente productos lavavajillas para máquinas, que tienen función de enjuague.

- 25 Por detergentes y productos de limpieza con forma de gel se entienden productos fluidos que presentan a temperatura ambiente (20 °C) una viscosidad que es más alta que la del agua, pero que todavía son fluidos como para que puedan dosificarse sin problemas con los adyuvantes habituales de dosificación. Los detergentes y productos de limpieza con forma de gel según la invención presentan preferentemente una viscosidad de 0,5 a 100, de modo particularmente preferido de 0,5 a 50 y principalmente de 1 a 30 pa·s a 20 °C.

El producto lavavajillas que tiene forma de gel según la invención comprende de preferencia los siguientes componentes:

- a) al menos un compuesto de la fórmula I;
- 30 b) al menos un mejorador de detergente (también designado como agentes secuestrante, sustancia estructural, formador de complejos, quelante, agente de quelación o suavizante);
- c) dado el caso, al menos una enzima;
- d) dado el caso, al menos un blanqueador;
- e1) agua;
- e2) al menos un espesante; y
- 35 e3) dado el caso, al menos otro aditivo que se selecciona de preferencia entre tensioactivos que son diferentes de a), bases, inhibidores de corrosión, antiespumantes, colorantes, fragancias, materiales de carga, solubilizantes y disolventes orgánicos.

De preferencia, estos componentes están contenidos en las siguientes proporciones en el producto lavavajillas con forma de gel según la invención:

- 40 a) al menos un compuesto de la fórmula I: de 0,1 a 20 % en peso;
- b) al menos un mejorador de detergente: de 5 a 80 % en peso;
- c) al menos una enzima: de 0 a 8 % en peso;
- d) al menos un blanqueador: de 0 a 30 % en peso;
- e1) agua: de 10 a 90 % en peso;
- 45 e2) al menos un espesante: de 0,1 a 8 % en peso; y
- e3) al menos otro aditivo: de 0 a 25 % en peso.

Las indicaciones de % en peso se refieren en este caso al peso total del producto lavavajillas. Las cantidades en peso de a) a e3) suman 100 % en peso.

El producto lavavajillas según la invención comprende de manera particularmente preferida al menos una enzima.

5 Los componentes antes mencionados se encuentran contenidos de manera particularmente preferida en el producto lavavajillas con forma de gel según la invención en las siguientes proporciones:

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

b) al menos un mejorador de detergente: de 5 a 60 % en peso;

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

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

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

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

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

Las indicaciones de % en peso se refieren en este caso al peso total del producto lavavajillas. Las cantidades en peso de a) a e3) suman 100 % en peso.

15 Los componentes antes mencionados están contenidos de manera aún más preferida en el producto lavavajillas con forma de gel según la invención en las siguientes proporciones:

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

b) al menos un mejorador de detergente: de 5 a 40 % en peso;

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

20 d) al menos un blanqueador: de 0 a 25 % en peso; y

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

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

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

25 Las indicaciones de % en peso se refieren en este caso al peso total del producto lavavajillas. Las cantidades en peso de a) a e3) suman 100 % en peso.

Los espesantes sirven para dar la viscosidad deseada al producto lavavajillas según la invención.

Básicamente son adecuados todos los espesantes (modificadores de reología), en tanto no ejerzan una influencia negativa en el efecto del producto lavavajillas. Espesantes adecuados pueden ser tanto de origen natural, como también de naturaleza sintética.

30 Ejemplos de espesantes de origen natural son xantano, harina de algarroba, harina de guar, carragenano, agar, goma de tragacanto, goma arábiga, alginatos, almidones modificados tales como almidón de hidroxietilo, ésteres de fosfato de almidón o acetatos de almidón, dextrinas, pectinas y derivados de la celulosa, tales como carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, metilcelulosa y similares.

35 Los espesantes de origen natural son también espesantes inorgánicos, tales como tales ácidos polisilícicos y minerales de arcilla, por ejemplo, filosilicatos, así como los silicatos mencionados en el caso de los mejoradores de detergentes.

40 Ejemplos de espesante sintéticos son compuestos poliacrílicos y polimetacrílicos, tales como homopolímeros (parcialmente) reticulados del ácido acrílico, por ejemplo, con un éter alílico de sacarosa o pentaeritritol u homopolímeros reticulados con propileno del ácido acrílico (carbómero), por ejemplo, las marcas Carbopol® de BF Goodridge (por ejemplo, Carbopol® 676, 940, 941, 934 y similares) o las marcas Polygel® de 3V Sigma (por ejemplo, Polygel® DA), copolímeros de ácidos mono- o dicarboxílicos etilénicamente insaturados, por ejemplo, ter polímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido maleico con acrilato de metilo o de etilo y un (met)acrilato que se deriva de alcoholes etoxilado de cadena larga, por ejemplo, las marcas Acusol® de Rohm & Haas (por ejemplo, Acusol® 820 o 1206A), copolímeros de dos o más monómeros que se seleccionan entre ácido acrílico, ácido metacrílico y sus ésteres alquílicos de C₁-C₄, por ejemplo, copolímeros de ácido metacrílico, acrilato de butilo y metacrilato de metilo o de acrilato de butilo y metacrilato de metilo, por ejemplo, las marcas Aculyn® y Acusol® de

Rohm & Haas (por ejemplo, Aculyn® 22, 28 o 33 y Acusol® 810, 823 y 830), o copolímeros de ácido acrílico reticulados, de alto peso molecular, por ejemplo, copolímeros de acrilatos de alquilo de C₁₀-C₃₀, reticulados con un éter alílico de sacarosa o pentaeritritol, con uno o varios comonómeros que se seleccionan entre ácido acrílico, ácido metacrílico y sus ésteres alquílicos de C₁-C₄ (por ejemplo, Carbopol® ETD 2623, Carbopol® 1382 o Carbopol® AQUA 30 de Rohm & Haas).

Ejemplos de espesantes sintéticos son, además, productos de reacción de polímeros de ácido maleico con alcoholes etoxilado de cadena larga, por ejemplo, la serie Surfonic L de Texaco Chemical Co. o Gantrez AN-119 de ISP; polietilenglicoles, poliamidas, poliiminas y poliácidos carboxílicos.

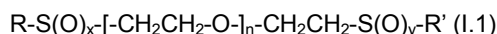
También son adecuadas mezclas de los espesantes antes mencionados.

Espesantes preferidos son xantanos y los compuestos poliacrílicos y polimetacrílicos antes mencionados.

Con respecto a los componentes a) hasta d) y e3) más preferidos y más adecuados se hace referencia a las explicaciones anteriores.

Los compuestos I empleado según la invención no poseen una tendencia a la formación de espuma, o no poseen una fuerte tendencia a la formación de espuma; tienen un buen efecto inhibidor de depósitos sobre las vajillas lavada con estos y no son lábiles ante la hidrólisis. Además, pueden formularse bien en detergentes y productos de limpieza sólidos.

Además, la invención se refiere a compuestos de la fórmula I.1



donde

R y R', independientemente uno de otro, representan alquilo C₆-C₁₈;

n representa un número de 11 a 150; y

x e y representan 0, 1 o 2;

donde x e y no representan 0 al mismo tiempo.

En los compuestos I.1 según la invención, R y R', independientemente uno de otro, representan de preferencia alquilo C₈-C₁₆, de modo particularmente preferido alquilo C₈-C₁₄ y principalmente alquilo C₁₀-C₁₄.

R y R' representan preferiblemente una fracción lineal de alquilo.

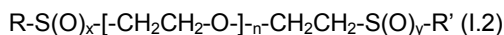
R y R' tienen preferiblemente el mismo significado.

R y R' representan especialmente alquilo de C₁₂, principalmente n-dodecilo.

n representa de preferencia un número de 15 a 100, de modo particularmente preferido de 20 a 80, de modo más preferido de 25 a 45 y principalmente de 30 a 40.

x e y en los compuestos I.1, independientemente uno de otro, representan de preferencia 1 o 2. De modo particularmente preferido ambos representan 1 o ambos representan 2.

La invención se refiere, además, a compuestos de la fórmula I.2



en la cual

R y R', independientemente uno de otro, representan alquilo C₈-C₁₈, de preferencia representan alquilo C₁₀-C₁₈ y principalmente representan alquilo C₁₂-C₁₈;

n representa un número de 11 a 150; y

x e y representan 0, 1 o 2.

En los compuestos I.2 R y R' representan preferiblemente una fracción lineal de alquilo.

R y R' tienen preferiblemente el mismo significado.

n representa de preferencia un número de 15 a 100, de modo particularmente preferible de 20 a 80, más preferible de 25 a 45 y principalmente de 30 a 40.

En los compuestos I.2, x e y, independientemente uno de otro, representan de preferencia 0 o 1. De modo particularmente preferido ambos representan 0 o ambos representan 1.

Con respecto a los procedimientos de preparación más adecuados para los compuestos I.1 y I.2 se hace referencia a las explicaciones anteriores.

- 5 La solicitud se ilustra ahora mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

1. Ejemplos de síntesis

1.1 Preparación de éteres de 2-hidroxidodecilo - PEG 1000 - éteres de 2-hidroxidodecilo (compuesto comparativo A)

10 En una autoclave de 2 l de la compañía Mettler se mezcló el polietilenglicol PEG 1000 (250 g, 1,0 equivalente molar) que va a alcoxilarse con una solución acuosa de KOH que contenía 50 % en peso de KOH (0,2 % en peso de KOH con respecto a la mezcla total, 1,4 g de KOH al 50 %). En este caso, la cantidad de KOH fue de 0,2 % en peso del producto a preparar. Mientras se agitaba, la mezcla fue deshidratada a 100 °C y 20 mbares durante 2 h. A continuación, fue purgada tres veces con N₂, se ajustó una presión previa de aproximadamente 1,5 bares de N₂ y la temperatura se incrementó a 140 °C. Se dosificó óxido de dodeceno (92,15g, 2,0 equivalentes molares) de modo
15 que la temperatura permaneció entre 135 a 145 °C. A continuación, durante 24 horas siguió agitándose a 140 °C, se purgó con N₂, se enfrió a 80 °C y se vació el reactor. El producto crudo fue desgasificado en el evaporador giratorio durante 2 h a 100 °C (<20 mbares de vacío). Este producto crudo básico fue desionizado con silicatos de Mg habituales en el comercio, los cuales se filtraron a continuación (rendimiento 99%). El producto claro fue identificado con ayuda de un espectro de RMN-¹H en CDCl₃ y cromatografía de permeación en gel.

20 1.2 Preparación de 2,2'-di-(n-dodeciltio)-PEG 1500 (compuesto según la invención B)

En un aparato de 500 ml con trampa de agua se pusieron inicialmente un polietilenglicol con peso molecular 1500 (150 g, 0,1 mol), ácido para-toluenosulfónico (0,005 mol, 0,95 g) y tolueno (aproximadamente 150 ml). La mezcla de reacción fue calentada hasta reflujo. Se agregó gota a gota dodecilmercaptoetanol (0,25 mol, 61,6 g). El agua resultante (destilado: 3,8 ml/destilado teórico: 4,5 ml) fue eliminada por medio de una trampa de agua durante una
25 noche. La mezcla de reacción fue enfriada, neutralizada con carbonato de sodio (0,005 mol, 0,53 g), filtrada y el disolvente fue eliminado completamente a 100 °C y 6 mbares. Se obtuvieron 165,4 g de un producto sólido blanco. La estructura fue determinada con RMN-TAI (93 % de grupos OH convertidos). Las cantidades residuales de tolueno (<0,5 %) y dodecilmercaptoetanol (0,3 %) fueron determinadas mediante CG y el contenido de PEG (2,5 %) fue medido con HPTLC.

30 1.3 Preparación de 2,2'-di-(n-dodecilsulfoxi)-PEG 1500 (producto C según la invención)

En un matraz de 250 ml se cargó inicialmente el producto del ejemplo 1.2 (0,03 moles, 58,7 g) en agua y se calentó a 70 °C. Se agregó gota a gota peróxido de hidrógeno (al 50%) (0,06 mol, 4,1 g). La mezcla de reacción siguió agitándose durante 2 horas a 70 °C, luego se enfrió y se concentró a 100 °C y 6 mbares. Se obtuvieron 54 g del compuesto del título. La ausencia de peróxido de hidrógeno fue verificada por medio de IR y la conversión fue
35 determinada por medio de RMN-¹H (86 %).

1.4 Preparación de 2,2'-di-(n-octiltio)-PEG 1500 (producto D según la invención)

En un aparato de 500 ml con trampa de agua se pusieron inicialmente un polietilenglicol con peso molecular de 1500 (150 g, 0,1 mol), ácido para-toluenosulfónico (0,005 mol, 0,95 g) y tolueno (aproximadamente 150 ml). La mezcla de reacción fue calentada hasta el reflujo. Se agregó gota a gota octilmercaptoetanol (0,2 mol, 38,7 g). El agua resultante (destilado: 3,6 ml/destilado teórico: 3,6 ml) fue purgada por medio de una trampa de agua durante una
40 noche. La mezcla de reacción fue enfriada, neutralizada con carbonato de sodio (0,005 mol, 0,53 g), filtrada y el disolvente fue eliminado completamente a 100 °C y 6 mbares. Se obtuvieron 172 g de un producto sólido blanco. La estructura fue determinada con RMN-TAI (83 % de grupos OH convertidos). Las cantidades residuales de tolueno (< 0,5 %) y octilmercaptoetanol (0,7 %) fueron determinadas por medio de CG y el contenido de PEG (7 %) fue medido con HPTLC.

Descripción del procedimiento para RMN-TAI:

Para poder determinar (de manera cuantitativa) señales superpuestas de alcoholes primarios y/o secundarios, una muestra en CDCl₃ se mezcla con un exceso de TAI (tricloraetilisocianato). El isocianato reacción en este caso
50 inmediatamente con los grupos de alcohol para dar lugar a carbamato. Los compuestos Cl₃CC(O)NHC(O)-OCH₂R y Cl₃CC(O)NHC(O)-OCH-RR' contenidos allí tienen desplazamientos diferentes típicos en el espectro de RMN-¹H para OCH₂ y OCHRR'. El intervalo típico de desplazamiento para "carbamatos primarios" se encuentra en 4,0 a 4,5 ppm, mientras que aquel para "carbamatos secundarios se encuentra en 5,0 a 5,3 ppm.

2 Ejemplos de aplicación

2.1 Volumen de espuma en la máquina lavavajillas

El volumen de espuma fue determinado de manera indirecta por medio de la medición de la formación de espuma mediante el número de revoluciones del brazo de pulverización de la máquina lavavajillas. Para esto se pusieron 10 ml de huevo de gallina batido, 19 g de un producto lavavajillas de base (48 partes de meta silicato de sodio x 5H₂O, 45 partes de tris fosfato de sodio, 5 partes de carbonato de sodio) y 1 g del tensioactivo (A-D) en la máquina de lavado (Miele Desinfektor G 7735 CD MCU; aparato de control programado versión MCU S04.01). A diferentes temperaturas se midió luego el número de revoluciones del brazo pulverizador. A alto nivel de espuma, el brazo pulverizador se frena; a nivel bajo, este puede operarse con la más alta velocidad posible (aproximadamente 125 rpm). El número de revoluciones máximo de la máquina de lavado se encuentra habitualmente en aproximadamente 125 rpm, sino se encuentra presente una espuma. El número de revoluciones más alto en la máquina lavavajillas fue ajustado en el presente ensayo de manera artificial (a través de perforaciones en el brazo pulverizador, posición de las boquillas) para obtener una gama más amplia que permita distinguir mejor los productos.

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

Temperatur a	A	B	C	D
40 [°C]	80	43	101	86
50 [°C]	88	50	102	97
60 [°C]	96	62	109	105

2.2 Ensayo de enjuague

Todos los ejemplos se realizaron con una formulación de base que tenía la siguiente composición:

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

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

3 partes en peso de tensioactivo

10 partes en peso de políacido acrílico con peso molecular 4000 g/mol (Sokalan® pA 25 Cl)

10,5 partes en peso de ser carbonato de sodio

4 partes en peso de tetraacetiletilendiamina

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

18,8 partes en peso de carbonato de sodio

33 partes en peso de citrato de Na de hidrato

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

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

Ovozyme® y Stainzyme® son marcas comerciales de la compañía Novozymes, Sokalan® y Trilon® son marcas comerciales de la compañía BASF SE, Britesil® es una marca comercial de la compañía PQ Corp., Cublen® es una marca comercial de la compañía Zschimmer&Schwarz Mohs Dorf GmbH & Co KG. Todos los experimentos de enjuague fueron realizados en una máquina lavavajillas de la compañía Miele (tipo G1222 SCL). En tal caso el programa se selecciona con 50°C (R-tiempo 2) para el ciclo de lavado y 65°C para el ciclo de enjuague. Los ensayos fueron realizados con agua endurecida con una dureza de agua de 21 °dH (Ca/Mg):HCO₃ (3:1):1.35. No se adicionó un producto de enjuague por separado y el ablandador de agua incorporado (intercambiador iónico) no se regeneró con sal regeneradora. La formulación mencionada antes fue dosificada respectivamente de a 21 g. Para cada ciclo de enjuague se adicionaron 100 g de mugre de lastre compuesto por grasa, proteína y almidón. Como vajilla de ensayo sirvieron en cada ciclo de limpieza cuchillos de Cromargan, platos de melamina azules y vasos. Entre los ciclos de enjuague se esperó respectivamente una hora, de estos 10 minutos a puerta cerrada, 50 minutos a puerta abierta.

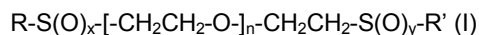
Después del final del sexto ciclo de enjuague, la vajilla fue inspeccionada visualmente en una cámara oscurecida con luz detrás de una placa perforada y fue evaluada según una escala de calificaciones de 1 (= muchos residuos) a 10 (= sin residuos) con respecto a manchas, rayas y depósitos de tipo película.

Calificación de manchado	A	B	C	D
Cuchillos	2	3	1	3
Vasos	1	1	2	1
Platos de melamina	3	3	4	3
Suma	6	7	7	7

Calificación de formación de película	A	B	C	D
Cuchillos	6	6	5	8
Vasos	5	5	5	8
Platos de melamina	6	9	9	10
Suma	17	20	19	26

REIVINDICACIONES

1. Uso de tioéteres opcionalmente oxidados de polióxidos de alquileo de la fórmula I



en la cual

5 R y R', independientemente uno de otro, representan alquilo C₆-C₁₈;

n representa un número de 11 a 150; y

x e y, independientemente uno de otro, representan 0, 1 o 2;

en detergentes o productos de limpieza.

10 2. Uso según la reivindicación 1, donde los detergentes y productos de limpieza se seleccionan entre productos lavavajillas.

3. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, donde los tioéteres opcionalmente oxidados de polióxidos de alquileo 1 se emplean como tensioactivos de enjuague.

4. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, donde R y R', independientemente uno de otro, representan alquilo C₈-C₁₄ y preferiblemente alquilo C₁₀-C₁₄.

15 5. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, donde R y R', independientemente uno de otro, representan una fracción de alquilo lineal.

6. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, donde R y R' tienen el mismo significado.

7. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, donde n representa un número de 25 a 45.

8. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, donde x e y representan 0 o 1, de preferencia representan 0.

20 9. Detergente o producto de limpieza que contiene al menos un tioéter oxidado de polióxidos de alquileo de la fórmula I según la definición en una de las reivindicaciones 1 y 4 a 8.

10. Detergente o producto de limpieza según la reivindicación 9, que es un producto lavavajillas.

11. Detergente o producto de limpieza según la reivindicación 10, que es un producto para lavar vajillas en máquina.

25 12. Detergente o producto de limpieza según la reivindicación 10 o 11, que es un producto lavavajillas con función de enjuague.

13. Detergente o producto de limpieza según una de las reivindicaciones 9 a 12, que es sólido a temperatura ambiente.

14. Detergente o producto de limpieza según una de las reivindicaciones 11 a 13, que comprende los siguientes componentes:

30 a) al menos un tioéter opcionalmente oxidado de polióxidos de alquileo de la fórmula I: de 0,1 a 20 % en peso;

b) al menos un mejorador de detergente: de 5 a 80 % en peso;

c) dado el caso, al menos una enzima: de 0 a 8 % en peso;

d) dado el caso, al menos un blanqueador: de 0 a 30 % en peso; y

35 e) dado el caso, al menos otro aditivo, que se selecciona entre tensioactivos que son diferentes de a), bases, inhibidores de corrosión, antiespumantes, colorantes, fragancias, materiales de carga, adyuvantes de formación de comprimidos, agentes de desintegración, espesantes, solubilizantes, disolventes orgánicos y agua: de 0 a 50 % en peso;

con respecto al peso total del detergente o producto de limpieza.

40 15. Detergente o producto de limpieza según una de las reivindicaciones 9 a 12 y 14, el cual tiene forma de gel a temperatura ambiente.

16. Detergente o producto de limpieza según la reivindicación 15, que comprende los siguientes componentes:

- a) al menos un tioéter, dado el caso oxidado, de polióxidos de alquileo de la fórmula I: de 0,1 a 20 % en peso;
- b) al menos un mejorador de detergente: de 5 a 80 % en peso;
- c) dado el caso, al menos una enzima: de 0 a 8 % en peso;
- d) dado el caso, al menos un blanqueador: de 0 a 30 % en peso;

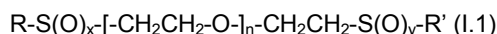
5 e1) agua: de 10 a 90 % en peso;

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

e3) dado el caso, al menos otro aditivo, que se selecciona entre tensioactivos que son diferentes de a), bases, inhibidores de corrosión, antiespumantes, colorantes, materiales de carga, solubilizantes y disolventes orgánicos: de 0 a 25 % en peso;

10 con respecto al peso total del detergente o producto de limpieza.

17. Tioéter oxidado de polióxidos de alquileo de la fórmula I.1



en la cual

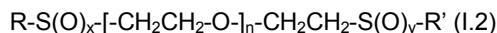
R y R', independientemente uno de otro, representan alquilo C₆-C₁₈;

15 n representa un número de 11 a 150; y

x e y representan 0, 1 o 2;

donde x e y no representan 0 al mismo tiempo.

18. Tioéteres, dado el caso oxidados, de polióxidos de alquileo de la fórmula I.2



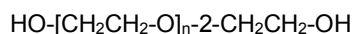
20 donde

R y R', independientemente uno de otro, representan alquilo C₈-C₁₈, de preferencia alquilo C₁₀-C₁₈;

n representa un número de 11 a 150; y

x e y representan 0, 1 o 2.

25 19. Procedimiento para la preparación de tioéteres, dado el caso oxidados, de polióxidos de alquileo de las fórmulas I, I.1 o I.2 según la definición en una de las reivindicaciones 1, 4 a 8, 17 o 18, en el cual se hace reaccionar un polietilenglicol de la fórmula



30 con un derivado de alquilmercaptoetanol de la fórmula R-S-CH₂CH₂-OH o R'-S-CH₂CH₂-OH o una mezcla de los mismos (si R y R' son diferentes), donde para el caso en que R y R' son diferentes, el polietilenglicol se hacen reaccionar con los diferentes derivados de alquilmercaptoetanol de las fórmulas R-S-CH₂CH₂-OH y R'-S-CH₂CH₂-OH de modo simultáneo o sucesivo.