

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 223**

51 Int. Cl.:

C08G 69/04 (2006.01)

C08G 73/10 (2006.01)

C11D 3/00 (2006.01)

C08G 73/14 (2006.01)

C08G 69/10 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.09.2014** **PCT/EP2014/069031**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.03.2015** **WO15036344**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2014** **E 14761624 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019** **EP 3046949**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de poliácidos aspárticos**

30 Prioridad:

16.09.2013 EP 13184589

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DETERING, JÜRGEN;
TÜRKOGLU, GAZI y
FEHRINGER, DIETRICH

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 746 223 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

Procedimiento para la preparación de poliácidos aspárticos

La presente invención se refiere a procedimientos para la preparación de poliácidos aspárticos con un peso molecular promedio en peso (Mw) de 6.000 a 15.000 g/mol. La presente invención también se refiere a poliácidos aspárticos que pueden obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención, a una composición que contiene los poliácidos aspárticos, así como a su uso en calidad de inhibidores de incrustación, agentes dispersantes y como aditivo en productos lavavajillas, detergentes o productos de limpieza.

Los polímeros de monómeros que contienen grupos carboxilo, que pueden obtenerse por medio de polimerización por radicales libres, desde hace muchos años son un componente importante en los productos para lavado de vajillas en máquina y que contienen fosfatos y que están desprovistos de fosfatos. Gracias a su efecto dispersante de mugre e inhibidor de incrustaciones hacen una contribución considerable al rendimiento en la limpieza y al enjuague de los productos para lavado de vajillas en máquina. Se ocupan de que no queden depósitos de sal de los iones de calcio y magnesio formadores de dureza sobre el producto lavado. Con frecuencia se emplean homo- y copolímeros del ácido acrílico para este propósito. Tales polímeros también se emplean en detergentes líquidos y sólidos. Durante la operación de lavado, estos apoyan activamente el rendimiento de lavado de los tensioactivos y gracias a sus propiedades dispersantes de mugre impiden la coloración grisácea de la ropa. Adicionalmente actúan como inhibidores de incrustaciones, es decir que inhiben los depósitos no deseados de sales inorgánicas insolubles (por ejemplo, carbonatos y silicatos insolubles) sobre el tejido. Además, tales polímeros también se usan en sistemas de conducción de agua como productos para impedir depósitos minerales como, por ejemplo, sulfato de calcio y de magnesio, hidróxido de magnesio, sulfato de calcio y de bario y fosfato de calcio en superficies de transferencia térmica o en tuberías. Como sistemas conductores de agua pueden mencionarse aquí, entre otros, sistemas de agua de refrigeración y de suministro de calderas y aguas de procedimientos industriales. Estos polímeros también se emplean como inhibidores de depósitos en la desalinización de agua de mar mediante destilación y mediante procedimientos de membrana como ósmosis inversa o electrodiálisis.

Una desventaja de estos polímeros que pueden obtenerse mediante polimerización por radicales libres a partir de monómeros que contienen grupos carboxilo es que no son biodegradables en condiciones aeróbicas, tales como las que prevalecen, por ejemplo, en una planta de tratamiento de agua municipal.

Debido a la creciente conciencia ambiental, crece la demanda de polímeros biodegradables que sean una alternativa a los policarboxilatos a base de ácido acrílico. Los polímeros biodegradables disponibles hasta ahora en el mercado como, por ejemplo, los poliácidos aspárticos o inulina carboximetilada han demostrado buenos resultados comerciales, aunque pueden aplicarse sólo con dificultad. Las razones son diversas: costes demasiado altos debido a procedimientos de preparación complejos y/o materias primas caras o flexibilidad de la síntesis polimérica baja o nula. De esta manera, los procedimientos practicados a la fecha para la preparación de poliácidos aspárticos, en contraste con los procedimientos para la preparación de poliácidos acrílicos, no permiten variaciones amplias con respecto a la estructura, el peso molecular y el grado de neutralización. El poliácido aspártico se obtiene en forma neutralizada como la sal de sodio. Los pesos moleculares oscilan dependiendo del procedimiento de preparación entre 2000-3000 g/mol o entre 5000-6000 g/mol. No es posible, o es posible sólo de manera muy restringida, adaptar la estructura polimérica o el peso molecular a los requisitos de aplicación industrial específicos mediante cambios dirigidos del procedimiento.

En la publicación WO 2011/001170 se describen composiciones de productos de limpieza para el lavado de vajillas en máquina las cuales contienen poliácido aspártico, un tensioactivo no iónico líquido y al menos un tensioactivo no iónico sólido, en cuyo caso, no obstante, no se describe la preparación del poliácido aspártico.

En la publicación WO 2009/095645 se describen composiciones de detergentes y productos de limpieza que contienen poliácidos aspárticos modificados posteriormente, los cuales tienen el poliácido aspártico en calidad de columna vertebral. Los poliácidos aspártico dos modificados se obtienen mediante reacción del poliácido aspártico o de la polisuccinimida con copolímeros en bloque de PO/EO, polietilenimina o trisfosfato de adenosina. Una tal columna vertebral de poliácido aspártico no puede ajustarse, o puede ajustarse sólo con dificultad, con respecto a su peso molecular.

En la publicación WO 1996/10025 se describe la preparación de poliácido aspártico a partir de ácido aspártico y ácido metanosulfónico empleando determinadas bases a bajas temperaturas, en cuyo caso se logra un rendimiento de producto de aproximadamente 25%.

En la publicación US 5,457,176 se describe la preparación de poliácido aspártico a partir de ácido aspártico y altas cantidades de ácido metanosulfónico a altas temperaturas, en cuyo caso en el producto también quedan altas cantidades de ácido metanosulfónico. No se describen rendimientos y tasas de conversión. En la publicación EP 0747417 se describen poliácidos aspárticos para la separación de calcio y sus procedimientos de preparación.

En la publicación EP 1083194 se describe la preparación de poliácido aspártico mediante calentamiento de ácido aspártico en presencia de agua.

En la publicación WO 1996/25450 se describe la preparación de poliácido aspártico mediante condensación térmica de ácido L-aspártico usando catalizadores.

Fox et al. "Thermal Polycondensation of alpha-amino acids", Analytical Methods of Protein Chemistry, 1, enero de 1966 (1966-01-01), páginas 127-151, XP002008184 describe la condensación térmica de alfa-aminoácidos.

5 Por lo tanto, el objetivo de la presente invención fue proporcionar un procedimiento para la preparación de polímeros que

10 (1) pudieran emplearse como aditivo en composiciones de productos de limpieza como, por ejemplo, composiciones de productos lavavajillas, principalmente como aditivo de las composiciones de limpieza y lavado libres de fosfato para el lavado de lavavajillas en máquina y como aditivo de detergentes líquidos y sólidos, y para el propósito de inhibir depósitos y/o dispersarse en sistemas que conducen agua;

(2) fueran fácilmente ajustables de manera variable en su estructura polimérica y su peso molecular,

(3) presentaran un alto rendimiento de producto, y

(4) fueran biodegradables.

15 Este objetivo se logra gracias a la presente invención según las reivindicaciones y la siguiente descripción y ejemplos.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de poliácidos aspárticos con un peso molecular promedio en peso (Mw) de 6.000 a 15.000 g/mol, el cual comprende las siguientes etapas:

(i) policondensación de

(a) ácido aspártico en presencia de

20 (b) 1 a 15 % molar, preferiblemente 2 a 13 % molar, de modo particularmente preferido 3 a 10 % molar de ácido metanosulfónico con respecto a la cantidad de ácido aspártico empleada en (a), a una temperatura de 170 °C a 230 °C durante un tiempo de 1 minuto hasta 50 horas;

(ii) hidrólisis subsiguiente del policondensado añadiendo una base; y

25 (iii) acidificación opcional de la sal del poliácido aspártico, obtenida en (ii), con ácidos minerales, por ejemplo, ácido sulfúrico o ácido clorhídrico.

La etapa (iii) opcional de acidificación de la sal del poliácido aspártico en el procedimiento según la invención sirve para obtener el poliácido aspártico en forma ácida y puede realizarse de una manera conocida por el experto en la materia y tal como se representa aquí a manera de ejemplo. En caso de que en el contexto de la presente invención sólo se desee la sal del poliácido aspártico, por ejemplo, como etapa intermedia, es posible prescindir de la etapa 30 (iii). Si en el contexto de la presente invención se hace referencia al poliácido aspártico, en este caso también quedan comprendidas sus sales correspondientes tal como pueden obtenerse, o se obtienen, según la etapa (ii) del procedimiento de preparación según la invención y tal como se reconoce por parte del experto en la materia.

Tal como se ha encontrado de manera sorprendente en el contexto de la presente invención, el ajuste del peso molecular promedio en peso (Mw) del poliácido aspártico que se va a preparar depende de la cantidad empleada de 35 ácido metanosulfónico y de la temperatura aplicada en la policondensación, en cuyo caso la temperatura óptima para obtener poliácidos aspárticos con gran peso molecular promedio en peso (≥ 6.000 g/mol, por ejemplo, ≥ 10.000 g/mol) se encuentra entre 170 °C y 230 °C. Temperaturas más bajas o más altas tienen como consecuencia pesos moleculares promedio en peso más bajos al emplear cantidades mayores de catalizador (ácido metanosulfónico) y/o un rendimiento de producto más bajo. A temperaturas más altas existe, además, el riesgo de una descomposición 40 térmica creciente del ácido metanosulfónico con consecuencias negativas en el rendimiento, el grado de conversión y el ajuste del peso molecular. El empleo en grandes cantidades de ácido metanosulfónico tiene además la desventaja general de que luego permanecen cantidades relevantes de ácido metanosulfónico en el producto, las cuales a su vez pueden limitar la aplicabilidad del producto.

Las temperaturas indicadas en conexión con la presente invención se refieren, siempre que no se indique algo 45 diferente, a la temperatura de reacción. En una forma de realización del procedimiento de preparación según la invención, la policondensación (i) se realiza a una temperatura de 180 °C a 220 °C, por ejemplo, a una temperatura de 200 °C a 220 °C.

El ácido aspártico empleado en el procedimiento de preparación según la invención en la etapa de policondensación 50 (i) puede ser tanto ácido L-aspártico, como también ácido D- y DL- aspártico. Preferiblemente se emplea ácido L-aspártico.

La cantidad de ácido metanosulfónico (b) empleada en el procedimiento según la invención en la etapa de policondensación (i) se refiere, siempre que no se indique algo diferente, a la cantidad empleada de ácido aspártico (a). Según la invención se emplean 1 a 15 % molar de ácido metanosulfónico. Es decir que, si se emplean, por ejemplo, 10 moles de ácido aspártico (a) en la policondensación (i), se emplean 0,1 a 1,5 moles de ácido metanosulfónico (b). Preferiblemente se emplean 2 a 13 % molar, de modo particularmente preferido 3 a 10 % molar de ácido metanosulfónico (b), con respecto a la cantidad empleada de ácido aspártico (a) (en moles).

La policondensación (i) del procedimiento de preparación según la invención tiene lugar durante 1 minuto hasta 50 horas, preferiblemente 30 minutos a 20 horas, de modo particularmente preferido 1 hora a 15 horas.

En conexión con la presente invención, el cociente entre el peso molecular promedio en peso (M_w) del peso molecular promedio en número (M_n) del poliácido aspártico preparado puede encontrarse en máximo 3, de modo preferido en máximo 2,8, de modo particularmente preferido en máximo 2,5. La distribución en peso molecular del poliácido aspártico preparado según la invención puede determinarse, entre otros, por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC), tal como es conocido por el experto en la materia. Las masas moleculares M_w y M_n indicadas en conexión con la presente invención se refieren a las sales de sodio de los poliácidos aspárticos preparados, las cuales han sido liberadas del ácido metanosulfónico empleado, tal como se conoce el experto en la materia y se describe aquí. Esto puede lograrse, por ejemplo, mediante un lavado previo de las poliaspartimidas que se forman en la etapa de policondensación con agua y mediante hidrólisis subsiguiente, por ejemplo, con sosa cáustica.

Las masas moleculares M_w y M_n indicadas en conexión con la presente invención pueden calcularse con ayuda de una curva de calibración, entre otras, la cual puede generarse con un estándar de poliácido de sodio estrechamente distribuido de la compañía Polymer Standard Service que tiene pesos moleculares de $M = 1.250$ g/mol a $M = 130500$ g/mol, tal como es conocido por el experto en la materia y se muestra en los ejemplos. Para la calibración pueden emplearse, entre otros, adicionalmente acrilato de Na con un peso molecular de $M = 96$ y un estándar de PEG con $M = 620$, el cual se equipara a Na-PAA, $M = 150$.

La base empleada en la etapa (ii) de los procedimientos según la invención puede ser en teoría cualquier base adecuada para el experto en la materia. Tales bases comprenden, entre otras, bases de metal alcalino y de metal alcalinotérreo como la sosa cáustica, potasa, hidróxido de calcio o hidróxido de bario; carbonatos tales como soda y carbonato de potasio; amoníaco y/o aminas primarias, secundarias o terciarias; otras bases con grupos amino primarios, secundarios o terciarios. En una forma de realización de la presente invención, la base empleada en la etapa (ii) de los procedimientos según la invención se selecciona del grupo compuesto por sosa cáustica, potasa, hidróxido de calcio, hidróxido de bario, soda, carbonato de potasio, amoníaco e hidróxido de amonio. En el contexto de la presente invención se prefiere sosa cáustica o hidróxido de amonio.

El ácido mineral empleado en la etapa (iii) opcional del procedimiento según la invención puede ser, por ejemplo, ácido sulfúrico o ácido clorhídrico. Sin embargo, también es posible cualquier otro ácido que sea adecuado de manera reconocible por el experto en la materia para la acidificación de la sal del poliácido aspártico para obtener la forma ácida correspondiente. Sin embargo, la forma ácida del poliácido aspártico también puede obtenerse mediante tratamiento con un intercambiador iónico ácido como, por ejemplo, Amberlite IR 120 (formas de hidrógeno), en el cual la solución salina acuosa de Na (o solución de otra sal correspondiente) del poliácido aspártico puede fluir por una columna empaquetada con el intercambiador iónico ácido.

La preparación de los poliácidos aspárticos que se emplean según la invención se efectúa en general mediante una policondensación de ácido aspártico con 1 a 15 % molar de ácido metanosulfónico (en relación con la cantidad empleada de ácido aspártico) e hidrólisis subsiguiente de los policondensados añadiendo una base, tal como se representa y se describe antes y después en este documento. En lo sucesivo se describe a manera de ejemplo la preparación de los poliácidos aspárticos que se emplean según la invención. Esta descripción de la preparación no puede entenderse como limitante con respecto a los poliácidos aspárticos que han de usarse según la invención. Los poliácidos aspárticos que han de emplearse según la invención también comprenden, además de aquellos que se preparan según la siguiente descripción de la preparación, aquellos que pueden prepararse mediante el siguiente procedimiento. Los poliácidos aspárticos que han de emplearse según la invención pueden prepararse, por ejemplo, mediante policondensación de ácido aspártico y 1 a 15 % molar de ácido metanosulfónico, tal como se describe aquí. La policondensación puede efectuarse a temperaturas de 170 °C a 230 °C, preferiblemente a 190 °C hasta 220 °C, por ejemplo, a 200 °C hasta 220 °C. La condensación (tratamiento con calor) se realiza de preferencia al vacío o en una atmósfera de gas inerte (por ejemplo, N_2 o argón). Sin embargo, la condensación también puede efectuarse a presión elevada o en una corriente de gas, por ejemplo, dióxido de carbono, aire, oxígeno o vapor de agua. Dependiendo de las condiciones de reacción seleccionadas, los tiempos de reacción para la condensación se encuentran en general entre 1 minuto y 50 horas. La policondensación puede realizarse, por ejemplo, en fase sólida, preparando primero una solución o suspensión acuosa de ácido aspártico y ácido metanosulfónico y evaporando la solución hasta secarse. En tal caso puede ya iniciarse una condensación. Para la condensación, como aparatos de reacción son adecuados, por ejemplo, bandas de calentamiento, amasado horas, mezcladoras, secadores de palas, secadores de fase sólida, extrusores, hornos tubulares giratorios y otros dispositivos capaces de calentarse, en los cuales la condensación de sustancias sólidas puede realizarse eliminando el agua de reacción. Para la condensación también son adecuados, por ejemplo, aparatos competitivos como reactores de lecho fluidizado.

Policondensados con peso molecular bajo también pueden prepararse en recipientes sellados a presión, sin eliminar el agua de reacción resultante, o sólo parcialmente. La policondensación también puede llevarse a cabo en aparatos en los cuales la energía térmica necesaria se suministra principalmente mediante la radiación de una frecuencia definida (por ejemplo, infrarroja, de alta frecuencia, de microondas).

- 5 En la policondensación térmica de ácido aspártico con ácido metanosulfónico el policondensados se producen general en forma de poliaspartimidas insolubles en agua. Las pequeñas cantidades empleadas de ácido metanosulfónico pueden permanecer en el producto sin que resulten desventajas en la aplicabilidad. Sin embargo, en el caso de que se desee, los policondensados de ácido aspártico pueden purificarse del ácido metanosulfónico, por ejemplo, triturando la poliaspartimida insoluble en agua extrayendo con agua a temperaturas de 10 a 100 °C. En tal caso se lava el ácido metanosulfónico empleado. El ácido aspártico sin reaccionar puede retirarse mediante extracción con ácido clorhídrico de 1 N.

- 10 Los poliácidos aspárticos (o sus sales, tal como se han descrito antes) se obtienen poniendo en suspensión los policondensados en agua e hidrolizando a temperaturas que se encuentran de preferencia en el intervalo de 0 °C a 90 °C con adición de una base adecuada descrita aquí, y neutralizando. La hidrólisis y la neutralización tienen lugar de preferencia a valores de pH de 8 a 10. En el sentido de la invención también es ventajoso acoplar entre sí, en términos de aparatos, la condensación y la hidrólisis realizando, por ejemplo, la hidrólisis en el mismo recipiente/reactor/aparato que la condensación precedente.

- 15 Los poliácidos aspárticos preparados/que pueden prepararse, o bien empleados según la invención, o bien sus sales, pueden usarse en forma de solución acuosa o en forma sólida, por ejemplo, en forma pulverulenta o granulada. Tal como el experto en la materia sabe, es posible obtener la forma pulverulenta o granulada, por ejemplo, mediante secado por pulverización, granulación por pulverización, granulación en lecho fluidizado-pulverización, secado con tambor o liofilización de la solución acuosa de los poliácidos aspárticos o de sus sales.

- 20 Los poliácidos aspárticos que pueden prepararse según la invención se caracterizan, entre otros, por su muy buen efecto inhibidor de incrustaciones y dispersante y, específicamente, tanto frente a depósitos inorgánicos, como también a depósitos orgánicos. Principalmente inhiben depósitos de carbonato de calcio y magnesio y fosfatos y fosfonatos de calcio y de magnesio. Adicionalmente impiden depósitos que provienen de componentes de mugre de un líquido de enjuague como depósitos de grasa, proteína y almidón.

- 25 Los poliácidos aspárticos pueden usarse como aditivo en productos de limpieza, lavavajillas (principalmente productos para lavado de vajillas en máquina) o detergentes, así como también en calidad de inhibidores de depósitos o dispersantes en sistemas de conducción de agua tal como se ha representado y descrito aquí.

Los poliácidos aspárticos que pueden prepararse según la invención pueden usarse en composiciones, principalmente composiciones de productos de limpieza, lavavajillas y detergentes.

- 30 Tales composiciones contienen, además de los poliácidos aspárticos de la invención, otros componentes como, por ejemplo, disolventes, tensioactivos o formadores de complejos. Los poliácidos aspárticos de la invención pueden incorporarse directamente a las formulaciones (mezclas) en sus diferentes formas de administración según procedimientos conocidos por el experto en la materia. En este caso pueden mencionarse, por ejemplo, formulaciones sólidas como polvos, comprimidos, formulaciones de tipo gel y líquidas. Las composiciones de productos para lavado de vajillas en máquina según la invención y las otras composiciones de productos de limpieza, lavavajillas y detergentes pueden suministrarse en forma líquida, de gel o sólida, en una o varias fases, en forma de comprimidos o en forma de otras unidades de dosificación, empaquetadas como empaquetadas. Los poliácidos aspárticos que pueden prepararse según la invención pueden emplearse en este contexto tanto en sistemas de producto multicomponentes (uso separado de limpiadores, abrillantadores y sal regeneradora), como también en aquellos productos lavavajillas en los cuales las funciones de limpiador, abrillantador y sal regeneradora se unen en un producto (por ejemplo, productos 3 en 1, productos 6 en 1, productos 9 en 1, productos todo en uno).

- 40 Los poliácidos que pueden prepararse según la invención pueden usarse, por lo tanto, además en composiciones. En una forma de realización, se trata de composiciones lavavajillas, principalmente aquellas que son adecuadas para el lavado de vajillas en máquina (ADW).

Las composiciones lavavajillas comprenden, por ejemplo:

- 50 (a) 1-20 % en peso, de modo preferido 1-15 % en peso, de modo particularmente preferido 2-12 % en peso del poliácido aspártico aquí descrito y preparado, o bien que puede prepararse, según la invención;
- (b) 0-50 % en peso de formador de complejos;
- (c) 0,1-80 % en peso de mejoradores y/o co- mejoradores de detergentes;
- (d) 0,1-20 % en peso de tensioactivos no iónicos;
- (e) 0-30 % en peso de blanqueador, activadores de blanqueo y catalizadores de blanqueo;

(f) 0-8 % en peso de enzimas; y

(g) 0-50 % en peso de aditivos.

En calidad de formador de complejos (b) pueden emplearse, por ejemplo: ácido nitrilotriacético, ácido etilendiamintetraacético, ácido dietilentriaminopentaacético, ácido hidroxietilendiaminotriacético, ácido metilglicindiacético, ácido glutámico-ácido diacético, ácido iminodisuccínico, ácido hidroximinodisuccínico, ácido etilendiamindisuccínico, ácido aspártico-ácido diacético, así como respectivamente sus sales. Formadores de complejos (b) preferidos son ácido metilglicindiacético y ácido glutámico-ácido diacético y sus sales. Formadores de complejos (b) particularmente preferidos son ácido metilglicindiacético y sus sales. Según la invención se prefieren 3 a 50 % en peso de formador de complejo (b).

En calidad de mejorador y/o co-mejorador de detergente (c) pueden emplearse principalmente sustancias solubles en agua o insolubles en agua cuya función principal consista en enlazar iones de calcio y de magnesio. Éstos pueden ser ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, así como sus sales tales como citrato de metal alcalino, principalmente citrato trisódico anhidro o citrato trisódico dihidrato, succinatos de metal alcalino, malonatos de metal alcalino, sulfonatos de ácido graso, oxidisuccinato, disuccinatos de alquilo o de alqueno, ácidos glucónicos, oxadiacetatos, carboximetiloxisuccinatos, tartrato-monosuccinato, tartrato-disuccinato, tartrato-monoacetato, tartratodiacetato y ácido α -hidroxipropiónico.

Otra clase de sustancias con propiedades co-mejoradoras de detergente que pueden estar contenidas en los productos de limpieza según la invención son los fosfonatos. Estos son principalmente fosfonatos de hidroxialcano o aminoalcano. Entre los fosfonatos de hidroxialcano, el 1,1-difosfonato de hidroxietano (HEDP) tiene una importancia particular como co-mejorador de detergente. De preferencia se emplean en forma de sal sódica, en cuyo caso la sal trisódica tiene una reacción neutra y la sal tetrasódica tiene una reacción alcalina (pH 9). Como fosfonatos de aminoalcano se consideran de preferencia el fosfonato de etilendiamintetrametileno (EDTMP), el fosfonato de dietilentriaminopentametileno (DTPMP), así como sus homólogos superiores. De preferencia se emplean en forma de las sales sódicas con reacción neutra, por ejemplo, en forma de sal hexasódica del EDTMP o como sal hepta- y octa-sódica del DTPMP. Como mejoradores de detergente de la clase de los fosfonatos en este caso se usa HEDP de manera preferida. Los fosfonatos de aminoalcano poseen además una capacidad pronunciada de enlace con metales pesados. Por consiguiente, puede preferirse, principalmente si los productos también contienen blanqueadores, emplear fosfonatos de aminoalcano, principalmente DTPMP, o mezclas de los fosfonatos mencionados.

Entre otros pueden emplearse silicatos en calidad de mejoradores de detergente. Pueden estar contenidos filosilicatos cristalinos con la fórmula general $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, donde M significa sodio o hidrógeno, x significa un número de 1,9 a 22, de preferencia de 1,9 a 4, en cuyo caso valores particularmente preferidos para x son 2, 3 o 4 e y es un número de 0 a 33, de preferencia 0 a 20. Además, pueden emplearse silicatos de sodio amorfos con una proporción $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ de 1 a 3,5, de preferencia de 1,6 a 3 y principalmente de 2 a 2,8.

Además, en calidad de mejorador y/o co-mejorador (c) en conexión con la composición lavavajillas según la invención pueden emplearse carbonatos y bicarbonatos entre los cuales se prefieren las sales de metal alcalino, principalmente sales de sodio.

Además, en calidad de co-mejorador pueden emplearse homo- y copolímeros del ácido acrílico o del ácido metacrílico que presentan preferiblemente una masa molecular promedio en peso de 2.000 a 50.000 g/mol. Como comonomero son adecuados principalmente ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados como ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, así como sus anhídridos tales como anhídrido maleico. También son adecuados con monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico tales como ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, ácido alilosulfónico y ácido metanosulfónico. También son adecuados Comonomeros hidrófugos como, por ejemplo, isobuteno, diisobuteno, estireno, alfa-olefinas con 10 o más átomos de carbono. Monómeros hidrofílicos con función hidroxilo o grupos de óxido de alqueno pueden usarse igualmente como comonomeros. A manera de ejemplo pueden mencionarse: alcohol alílico e isoprenol, así como sus alcoxilatos y (met)acrilato de metoxipolietilenglicol. Cantidades preferidas para mejoradores y/o co-mejoradores de detergente en conexión con la composición lavavajillas según la invención son 5 a 80 % en peso, de modo particularmente preferido 10 a 75 % en peso, 15 a 70 % en peso o 15 a 65 % en peso.

En calidad de tensioactivos no iónicos (d) en conexión con la composición lavavajillas según la invención pueden emplearse, por ejemplo, tensioactivos no iónicos que forman poca espuma. Estos pueden estar presentes en fracciones de 0,1 a 20 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 15 % en peso, de modo particularmente preferido de 0,25 a 10 % en peso o 0,5 a 10 % en peso. Tensioactivos no iónicos adecuados comprenden, entre otros, tensioactivos de la fórmula general (I)

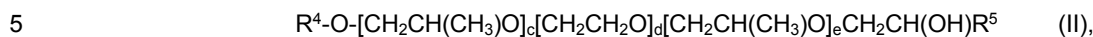


en la cual R^1 es una fracción de alquilo lineal o ramificada con 8 a 22 átomos de C,

R^2 y R^3 , independientemente entre sí, son hidrógeno o una fracción de alquilo lineal o ramificada con 1 a 10 átomos de C o H, donde R^2 es preferiblemente metilo, y

a y b independientemente entre sí son 0 a 300. De modo preferido, $a = 1 - 100$ y $b = 0 - 30$.

También son adecuados tensioactivos de la fórmula (II)



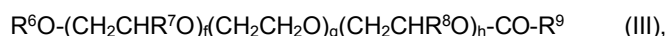
donde R^4 representa una fracción de hidrocarburo alifático que es lineal o ramificada, que tiene 4 a 22 átomos de carbono, o mezclas de estos,

R^5 designa una fracción de hidrocarburo lineal o ramificada con 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de estos,

c y e representa valores entre 0 y 40, y

d representa un valor de al menos 15.

También son adecuados tensioactivos de la fórmula (III)



en la cual R^6 es una fracción de alquilo ramificado o no ramificado con 8 a 16 átomos de carbono,

R^7 , R^8 , independientemente entre sí, son H o una fracción de alquilo ramificada o no ramificada con 1 a 5 átomos de carbono,

R^9 es una fracción de alquilo no ramificada con 5 a 17 átomos de carbono,

f, h, independientemente entre sí, son un número de 1 a 5, y

g es un número de 13 a 35.

Los tensioactivos de las fórmulas (I), (II) y (III) pueden ser copolímeros aleatorios y también copolímeros en bloque; preferiblemente son copolímeros en bloque.

Además, pueden emplearse copolímeros en dibloques o multibloques compuestos de óxido de etileno y óxido de propileno, los cuales se encuentran disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo la denominación Pluronic® (BASF SE) o Tetronic® (BASF Corporation). Además, pueden usarse productos de reacción de ésteres de sorbitán con óxido de etileno y/u óxido de propileno. Igualmente son adecuados óxidos de amina o glicósidos de alquilo. Una reseña de tensioactivos no iónicos se divulga en las publicaciones EP-A 851 023 y DE-A 198 19 187.

También pueden estar contenidas mezclas de varios tensioactivos no iónicos diferentes. Las composiciones lavavajillas según la invención pueden contener además tensioactivos aniónicos o zwitteriónicos, preferiblemente en mezcla con tensioactivos no iónicos. Tensioactivos aniónicos y zwitteriónicos adecuados son mencionados igualmente en las publicaciones EP-A 851 023 y DE-A 198 19 187.

Como agentes de blanqueo y activadores de blanqueo (e) con las composiciones lavavajillas pueden emplearse representantes conocidos por el experto en la materia. Los agentes de blanqueo se subdividen en blanqueadores de oxígeno y blanqueadores que contienen cloro. Como blanqueadores de oxígeno se usan perboratos de metal alcalino y sus hidratos, así como percarbonatos de metal alcalino. Agentes de blanqueo preferidos son en este caso perborato de sodio en forma del mono- o tetrahidrato, percarbonato de sodio o los hidratos de percarbonato de sodio. Como blanqueadores de oxígeno pueden emplearse igualmente persulfatos y peróxido de hidrógeno. Blanqueadores de oxígeno típicos también son perácidos orgánicos como, por ejemplo, ácido perbenzoico, ácido peralpha-naftoico, ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico, ácido ftalimidoperoxicaaproico, ácido 1,12-diperoxidodecandioico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxisoftálico o ácido 2-decildiperoxibutan-1,4-dioico. Además, en la composición lavavajillas también pueden usarse los siguientes blanqueadores de oxígeno: peroxiacidos catiónicos que se describen en las solicitudes de patente US 5,422,028, US 5,294,362 y US 5,292,447 y sulfonilperoxiacidos que se describen en la solicitud de patente US 5,039,447. Los blanqueadores de oxígeno pueden emplearse en cantidades en general de 0,1 a 30 % en peso, preferiblemente de 1 a 20 % en peso, de modo particularmente preferido de 3 a 15 % en peso, con respecto a toda la composición lavavajillas.

Agentes de blanqueo que contienen cloro, así como la combinación de agentes de blanqueo que contienen cloro con agentes de blanqueo que contienen peróxido, pueden usarse igualmente en conexión con las composiciones lavavajillas según la invención. Los agentes de blanqueo conocidos que contienen cloro son, por ejemplo, 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína, N-clorosulfamida, cloramina T, dicloramina T, cloramina B, N,N'-diclorobenzoilurea, p-toluenosulfondicloroamida o tricloretilamina. Blanqueadores preferidos que contienen cloro son en este caso hipoclorito de sodio, hipoclorito de calcio, hipoclorito de potasio, hipoclorito de magnesio, dicloroisocianurato de potasio o dicloroisocianurato de sodio. Agentes de blanqueo que contienen cloro pueden emplearse en este contexto

en cantidades de 0,1 a 30 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 20 % en peso, preferiblemente de 0,2 a 10 % en peso, de modo particularmente preferido de 0,3 a 8 % en peso, con respecto a toda la composición lavavajillas.

Además, en pequeñas cantidades pueden agregarse estabilizantes de agentes de blanqueo como, por ejemplo, fosfonatos, boratos, metaboratos, metasilicatos o sales de magnesio.

- 5 Los activadores de blanqueo pueden ser compuestos que en condiciones de perhidrólisis dan lugar a ácidos peroxocarboxílicos alifáticos de preferencia con 1 a 10 átomos de carbono, principalmente 2 a 4 átomos de carbono, y/o ácido peroxobenzoico sustituido. En este caso son adecuados, entre otros, compuestos que contienen uno o varios grupos N- o bien O-acilo y/o en dado caso grupos benzoilo sustituidos, por ejemplo, sustancias de la clase de los anhídridos, ésteres, imidas, imidazoles acilados u oximas. Ejemplos son tetraacetiletilendiamina (TAED),
 10 tetraacetilmetilendiamina (TAMD), tetraacetilglicolurilo (TAGU), tetraacetilhexilendiamina (TAHD), N-acilimidaz como, por ejemplo, N-nonanoilsuccinimida (NOSI), sulfonatos de fenol acilados como, por ejemplo, sulfonatos de n-nonanoil- o isononanoiloxibenceno (n- o iso-NOBS), pentaacetilglucosa (PAG), 1,5-diacetil-2,2-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT) o anhídrido de ácido isatoico (ISA). Como activadores de blanqueo igualmente son adecuados los cationes de amonio cuaternario de nitrilo tales como, por ejemplo, sales de N-metil-morfolinio-acetonitrilo (sales de MMA) o sales de trimetilamonioacetnitrilo (sales de TMAQ). De manera preferida son adecuados activadores de blanqueo del grupo compuesto por alquilendiaminas poliaciladas, de modo particularmente preferido TAED, N-acilimidaz, de modo particularmente preferido NOSI, sulfonatos de fenol acilados, de modo particularmente preferido n- o iso-NOBS, MMA, y TMAQ. En conexión con la presente invención, los activadores de blanqueo pueden emplearse en cantidades de 0,1 a 30 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente de 1 a 9 %
 20 en peso, de modo particularmente preferido de 1,5 a 8 % en peso, con respecto a toda la composición lavavajillas.

- Adicionalmente a los activadores de blanqueo convencionales, o en su lugar, también pueden incorporarse los llamados catalizadores de blanqueo en partículas de abrillantador. Estas sustancias son sales de metal de transición o complejos de metal de transición que refuerzan el blanqueo como, por ejemplo, complejos de salen o complejos de carbonilo de manganeso, hierro, cobalto, rutenio o molibdeno. En calidad de catalizadores de blanqueo también
 25 pueden usarse complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio, molibdeno, titanio, vanadio y cobre con ligandos tripode que contienen nitrógeno, así como complejos de aminas de cobalto, hierro, cobre y rutenio.

- Como componente (f), las composiciones lavavajillas pueden contener 0 a 8 % en peso de enzimas. Si las composiciones lavavajillas contienen enzimas, estas las contienen preferiblemente en cantidades de 0,1 a 8 % en peso. Al producto lavavajillas pueden agregarse enzimas para incrementar el rendimiento de limpieza o para
 30 garantizar el rendimiento de limpieza en condiciones más suaves (por ejemplo, a temperaturas bajas) con igual calidad. Las enzimas pueden emplearse en forma libre o en forma inmovilizada química o físicamente sobre un soporte o en forma encapsulada. Las enzimas usadas con mayor frecuencia incluyen en este contexto lipasas, amilasas, celulasas y proteasas. Además, pueden también emplearse, por ejemplo, esterases, pectinasas, lactasas y peroxidasas. Según la invención preferiblemente se emplean amilasas y proteasas.

- 35 En calidad de aditivos (g) en conexión con las composiciones lavavajillas pueden emplearse, por ejemplo, tensioactivos aniónicos o zwitteriónicos, portadores de álcali, dispersantes poliméricos, inhibidores de corrosión, antiespumantes, colorantes, fragancias, materiales de relleno, desintegradores de comprimidos, disolventes orgánicos, adyuvantes de formación de comprimidos, agentes de desintegración, espesantes, solubilizantes o agua. Como portadores de álcali pueden emplearse, por ejemplo, además de los ya mencionados en las sustancias mejoradoras carbonatos de amonio o de metal alcalino, bicarbonato de amonio o de metal alcalino y sesquicarbonatos de amonio o de metal alcalino, también hidróxidos de amonio o metal alcalino, silicatos de amonio o de metal alcalino y metas silicatos de amonio o metal alcalino, así como mezclas de las sustancias antes mencionadas.

- 40 Como inhibidores de corrosión pueden emplearse, entre otros, protectores de plata del grupo de los triazoles, de los benzotriazoles, de los bisbenzotriazoles, de los aminotriazoles, de los alquilaminotriazoles y de las sales o complejos de metal de transición.

Para impedir la corrosión del video que se hace notable como una turbiedad, iridiscencia, manchas y líneas en los vidrios, preferiblemente se emplean inhibidores de corrosión de vidrio. Inhibidores de corrosión de vidrio preferidos son, por ejemplo, sales y complejos de magnesio, zinc y bismuto.

- 50 Aceites de parafina y aceites de silicona pueden emplearse según la invención, de manera opcional, como antiespumantes y para proteger las superficies plásticas y metálicas. Los antiespumantes se emplean preferiblemente en fracciones de 0,001 % en peso a 5 % en peso. Además, a la formulación de limpieza según la invención pueden agregarse colorantes como, por ejemplo, azul de patente, preservantes como, por ejemplo, Kathon CG, perfumes y otras fragancias.

- 55 Un material de relleno adecuado en conexión con las composiciones lavavajillas es, por ejemplo, sulfato de sodio.

Como otros aditivos posibles pueden mencionarse polímeros anfóteros y catiónicos.

En una forma de realización, la composición lavavajillas es libre de fosfato. En este contexto, bajo el término "libre de fosfato" también se encuentran comprendidas aquellas composiciones lavavajillas que esencialmente no contienen fosfato, es decir que contienen fosfato en cantidades que son técnicamente ineficaces. Principalmente esto comprende composiciones con menos de 1,0 % en peso, preferiblemente menos de 0,5 % en peso de fosfato con respecto a toda la composición.

Los poliácidos aspárticos que pueden prepararse según la invención pueden usarse además en composiciones en calidad de aditivo en productos lavavajillas, principalmente en productos lavavajillas para el lavado de vajillas en máquina (ADW).

Los poliácidos aspárticos que pueden prepararse según la invención pueden usarse como amplificadores de la potencia de lavado, inhibidores de agrisamiento e inhibidores de incrustaciones en composiciones detergentes y de productos de limpieza (por ejemplo, como aditivos para detergentes y productos de limpieza de textiles, adyuvantes de lavado, productos para el tratamiento posterior de ropa).

Las composiciones detergentes y de productos de limpieza en las cuales pueden emplearse los poliácidos aspárticos pueden ser pulverulentas, granuladas, con forma de comprimidos, pastas, gel o líquidas. Ejemplos de esto son detergentes de gran potencia, detergentes suaves, detergentes para ropa de color, detergentes para lana, detergentes para cortinas, detergentes modulares, comprimidos para lavar, jabones en barra, sales quitamanchas, almidón y apresto de lavandería y auxiliares de planchado. Contienen al menos 0,1 % en peso, preferiblemente al menos 0,1 y 10 % en peso y de modo particularmente preferido 0,2 a 5 % en peso de los poliácidos aspárticos. Las composiciones pueden adaptarse en su composición, según su aplicación prevista, al tipo de superficies textiles que van a lavarse o limpiarse. Contienen ingredientes convencionales detergentes y de productos de limpieza tales como corresponden al estado de la técnica. Ejemplos representativos de tales ingredientes y composiciones detergentes y de productos de limpieza se describen a continuación.

Los poliácidos aspárticos que pueden prepararse según la invención pueden usarse, además, en composiciones detergentes y de productos de limpieza líquidas o en forma de gel que contienen

(A_L) 0,1 a 20 % en peso de al menos un poliácido aspártico aquí descrito y empleado según la invención,

(B_L) 1 a 80 % en peso de tensioactivos,

(C_L) 0,1 a 50 % en peso de mejoradores, comejoradores y/o formadores de complejos,

(D_L) 0 a 20 % en peso de sistema de blanqueo,

(E_L) 0,1 a 60 % en peso de ingredientes detergentes o de productos de limpieza, es decir otros ingredientes habituales como portadores de álcali, antiespumantes, enzimas (por ejemplo, lipasas, proteasas, amilasas, celulasas), colorantes, fragancias, portadores de perfume, inhibidores de agrisamiento, inhibidores de transferencia de color, aditivos protectores de color, aditivos protectores de fibras, abrillantadores ópticos, poliésteres de liberación de mugre, inhibidores de corrosión, bactericidas y preservantes, disolventes orgánicos, solubilizantes, modificadores de pH, hidrótrofos, espesantes, modificadores de reología y/o alcanolaminas, y

(F_L) 0 a 98,7 % en peso de agua.

La suma (A_L) a (F_L) es de 100 % en peso.

Las proporciones en peso de los componentes individuales se ajustan por parte del experto en la materia dependiendo del campo de aplicación correspondiente de la composición detergente y de limpieza, líquida y en forma de gel.

Los poliácidos aspárticos que pueden prepararse según la invención pueden usarse además en composiciones sólidas detergentes y de limpieza que contienen

(A_F) 0,1 a 20 % en peso de al menos un poliácido aspártico aquí descrito y empleado según la invención,

(B_F) 1 a 50 % en peso de tensioactivos,

(C_F) 0,1 a 70 % en peso mejorador, comejorador y/o formador de complejos,

(D_F) 0 a 30 % en peso de sistema de blanqueo, y

(E_F) 0,1 a 70 % en peso de ingredientes detergentes o de productos de limpieza, es decir otros ingredientes habituales como productos reguladores (por ejemplo, sulfato de sodio), antiespumantes, enzimas (por ejemplo, lipasas, proteasas, amilasas, celulasas), colorantes, fragancias, portadores de perfume, inhibidores de agrisamiento, inhibidores de transferencia de color, aditivos protectores de color, aditivos

protectores de fibras, abrillantadores ópticos, poliésteres de liberación de mugre, inhibidores de corrosión, bactericidas y preservantes, solubilizantes, desintegradores, adyuvantes de procedimiento y/o agua.

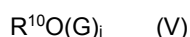
La suma de los componentes de (A_F) a (E_F) da como resultado 100 % en peso.

5 Las composiciones sólidas detergentes y productos de limpieza pueden estar presentes, por ejemplo, en forma de polvo, granulado, extrudido o comprimido.

Las proporciones en cantidad de los componentes individuales son ajustadas por parte del experto en la materia dependiendo del campo de aplicación respectivo de la composición sólida detergente y de limpieza.

10 Como tensioactivos (B_L o B_F) pueden emplearse, por ejemplo, tensioactivos no iónicos (nietensioactivos, NIS). Como tensioactivos no iónicos se emplean de preferencia alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados, principalmente primarios, de preferencia con 8 a 18 átomos de C y promedio 1 a 12 moles de óxido de etileno (EO) por mol de alcohol en los cuales la fracción de alcohol puede ser lineal o preferiblemente ramificada con metilo en posición 2, o bien puede contener en mezcla fracciones lineales y 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 o ramificadas de alcoholes nativos o de origen petroquímico con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo, de alcohol de coco, palma, grasa de sebo u oleilo y en promedio 2 a 8 de EO por mol de alcohol. Los 15 alcoholes etoxilatos preferidos incluyen, preferiblemente, alcoholes de C₁₂-C₁₄ con 3 EO, 5 EO, 7 EO o 9 EO, alcoholes de C₉-C₁₁ con 7 EO, alcoholes de C₁₃-C₁₅ con 3 EO, 5 EO, 7 EO o 9 EO, alcoholes de C₁₂-C₁₈ con 3 EO, 5 EO, 7 EO o 9 EO y mezclas de estos tales como mezclas de alcohol de C₁₂-C₁₄ con 3 EO y alcohol de C₁₂-C₁₈ con 7 EO, 2 propilheptanol con 3 a 9 EO. Las mezclas de etoxilatos de alcohol de cadena corta (por ejemplo, 2-propilheptanol x 7 EO) y etoxilatos de alcohol de cadena larga (por ejemplo, C₁₆, 18 x 7 EO). Los grados de etoxilación indicados representan valores medios estadísticos (promedio en número, Mn), los cuales pueden ser un número entero o uno fraccionario para un producto especial. Etoxilatos de alcohol preferidos presentan una 20 distribución estrecha de homólogos (narrow range ethoxylates, NRE). Adicionalmente a estos tensioactivos no iónicos, también pueden emplearse alcoholes grasos con más de 12 EO. Ejemplos de estos son alcohol de grasa de sebo con 14 EO, 25 EO, 30 EO o 40 EO. También pueden emplearse tensioactivos no iónicos que contienen conjuntamente en la molécula grupos de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO). En tal caso pueden emplearse copolímeros en bloques con unidades de bloques de EO-PO o bien unidades de bloques de PO-EO, pero también copolímeros de EO-PO-EO o copolímeros de PO-EO-PO. Obviamente también pueden emplearse nietensioactivos alcoxilados de manera mezclada en los cuales las unidades de EO y de PO no se encuentran 25 distribuidas en forma de bloques, sino en forma aleatoria. Tales productos pueden obtenerse mediante acción simultánea de óxido de etileno y óxido de propileno sobre los alcoholes grasos.

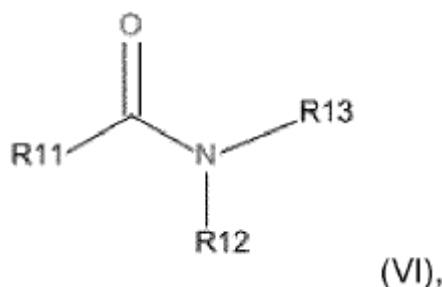
Además, como otros tensioactivos no iónicos, según la invención también pueden emplearse glicósidos de alquilo de la fórmula general (V)



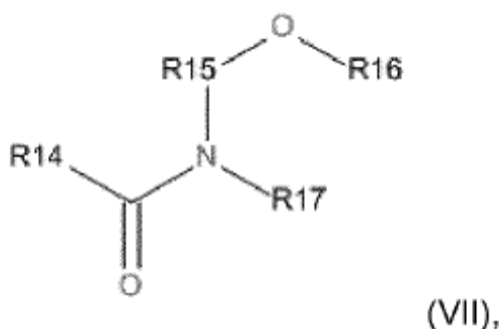
35 en la cual R¹⁰ representa una fracción alifática primaria, de cadena recta o ramificada con metilo, principalmente ramificada con metilo en posición 2, con 8 a 22, de preferencia 12 a 18 átomos de C y G representa una unidad de glicósido con 5 o 6 átomos de C, de preferencia glucosa. El grado de oligomerización i que indica la distribución de mono glicósidos y oligoglicósidos es un número cualquiera entre 1 y 10; i se encuentra de preferencia en 1,2 a 1,4.

40 Otra clase de tensioactivos no iónicos empleados preferiblemente 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 con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena de alquilo, principalmente ésteres metílicos 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 90/13533. En este contexto también pueden ser adecuados tensioactivos no iónicos del 45 tipo de los óxidos de amina, por ejemplo, óxido de N-cocoalquil-N,N-dimetilamina y óxido de N-sebo-alquil-N,N-dihidroxietilamina, y de las alcanolamidas de ácido graso. La cantidad (el peso) de estos tensioactivos no iónicos es de preferencia no mayor que la de los alcoholes grasos etoxilados, principalmente no mayor que la mitad de esta.

Otros tensioactivos adecuados (B_L o B_F) son amidas de ácido polihidroxi-graso de la fórmula (VI)



en la cual R11C(=O) representa una fracción alifática de acilo con 6 a 22 átomos de carbono, R12 representa hidrógeno, una fracción de alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono y R13 representa una fracción lineal o ramificada de polihidroxialquilo con 3 a 10 átomos de carbono y 3 a 10 grupos hidroxilo. Las amidas de ácido polihidroxigraso son sustancias conocidas que habitualmente pueden obtenerse mediante aminación reductiva de un azúcar reductor con amoníaco, una alquilamina o una alcanolaminas 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 polihidroxigraso también pertenecen en este contexto compuestos de la fórmula (VII)

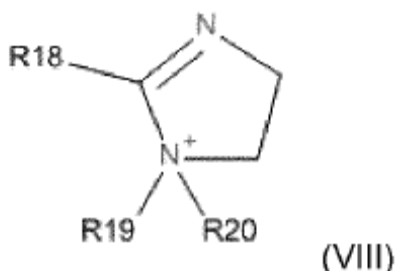


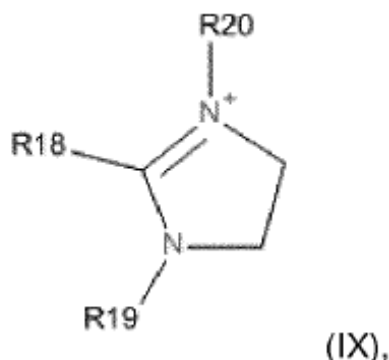
donde R14 representa una fracción lineal o ramificada de alquilo o alqueno con 7 a 12 átomos de carbono, R15 representa una fracción lineal, ramificado o cíclica de alqueno con 2 a 8 átomos de carbono o una fracción de arileno con 6 a 8 átomos de carbono, y R16 representa una fracción lineal, ramificada o cíclica de alquilo o una fracción de arilo o una fracción de oxi-alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, en cuyo caso se prefieren fracciones de alquilo de C₁-C₄ o de fenilo, y R17 representa una fracción lineal de polihidroxialquilo, cuya cadena de alquilo esta sustituida con al menos dos grupos hidroxilo, o derivados alcoxlados, de preferencia etoxilados o propoxilados de esta fracción. R17 se obtiene preferentemente mediante aminación reductiva de un azúcar, por ejemplo, glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Los compuestos N-alcoxi- o N-ariloxi-sustituidos pueden convertirse entonces, por ejemplo, según la publicación WO 95/07331, mediante reacción con ésteres metílicos de ácido graso en presencia de un alcóxido como catalizador, en las amidas de ácido polihidroxigraso deseadas.

Los tensioactivos (B_L o B_F) también pueden ser tensioactivos aniónicos (tensioactivos de aniones). Como tensioactivos aniónicos pueden emplearse en el contexto de la presente invención, por ejemplo, aquellos del tipo de los sulfonatos y sulfatos. Como tensioactivos del tipo sulfonato de preferencia se toman en consideración en este caso sulfonatos de alquil(de C₉-C₁₃)-benceno, 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 C₁₂-C₁₈ 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 los sulfonatos de Alcano que se obtienen a partir de alcanos de C₁₂-C₁₈, por ejemplo, mediante sulfocloración o sulfooxidación con hidrólisis y neutralización subsiguientes. Asimismo, son adecuados los ésteres de ácidos α-sulfograsos (ésteresulfonatos), por ejemplo, los ésteres metílicos α-sulfona dos de los ácidos hidrogenados de coco, palmiste o grasa de sebo. Otros tensioactivos aniónicos adecuados pueden ser según la invención ésteres sulfatados de glicerina y ácido graso. Por ésteres de glicerina y ácido graso se entienden, entre otros, 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 de glicerina y ácido graso sulfatados preferidos son en este caso los productos de sulfatación de 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 aquí las sales de metal alcalino y principalmente las sales de sodio de los hemiésteres de ácido sulfúrico de los alcoholes grasos de C₁₂-C₁₈, por ejemplo, de alcohol graso de coco, alcohol graso de sebo, alcohol laurílico, miristílico, cetílico o estearílico o los oxoalcoholes de C₁₀-C₂₀ y aquellos hemiésteres de alcoholes secundarios de estas longitudes de cadena. Además, se prefieren sulfatos de alqu(en)ilo de la longitud

- de cadena mencionada que contienen una fracción de cadena recta, sintética, preparada con base petroquímica, los cuales poseen un comportamiento análogo de degradación como los compuestos adecuados a base de materias primas de química grasa. Por interés técnico de lavado 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} . Los sulfatos de 2,3-alquilo que se preparan, por ejemplo, según los documentos de patentes estadounidenses 3,234,258 o 5,075,041 y pueden obtenerse como productos comerciales de la Shell Oil Company bajo el nombre DAN®, son tensioactivos aniónicos adecuados. 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, tales como alcoholes de C_9 - C_{11} ramificados con 2-metilo, en promedio con 3,5 moles de óxido de etileno (EO) o alcoholes grasos de C_{12} - C_{18} con 1 a 4 EO, también son adecuados, entre otros.
- Habitualmente se emplean en productos de limpieza sólo en cantidades relativamente pequeñas debido a su alto comportamiento de espuma, por ejemplo, en cantidades de 1 a 5 % en peso. Otros tensioactivos aniónicos adecuados también son las sales del ácido alquilsulfosuccínico, las cuales también se designan como sulfosuccinatos o como ésteres de ácido sulfosuccínico y 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 la cual 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 más estrecha de homólogos. Igualmente, también es posible emplear ácido alqu(en)ilosuccínico preferentemente con 8 a 18 átomos de carbono en la cadena de alqu(en)ilo o sus sales.
- Tensioactivos aniónicos principalmente preferidos son jabones. Son adecuados jabones de ácido graso saturados e insaturados tales como las sales del ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido erúxico (hidrogenado) y ácido behénico, así como principalmente mezclas de jabones derivados de ácidos grasos naturales como, por ejemplo, ácidos grasos de coco, palmiste, aceite de oliva o de sebo.
- Los tensioactivos aniónicos, incluidos los jabones, pueden estar presentes según la invención 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 encuentran presentes preferentemente en forma de sus sales de sodio o de potasio, principalmente en forma de las sales de sodio.
- Los tensioactivos (B_L o B_F) también pueden ser tensioactivos catiónicos. Como tensioactivos catiónicos particularmente adecuados pueden mencionarse, por ejemplo:
- alquilaminas de C_7 - C_{25} ;
 - sales de N,N-dimetil-N-(hidroxialquilo de C_7 - C_{25})amonio;
 - compuestos de mono- y di-(alquilo de C_7 - C_{25})dimetilamonio cuaternizados con agentes de alquilación;
 - cationes de amonio cuaternario de éster (esterquats), principalmente mono-, di- y trietanolaminas cuaternarias esterificadas que son esterificadas con ácidos carboxílicos de C_8 - C_{22} ;
 - cationes de amonio cuaternario de imidazolina (imidazolinquats), principalmente sales de 1-alquilimidazolinio de las fórmulas VIII o IX





donde las variables tienen el siguiente significado:

R18 alquilo de C₁-C₂₅ o alquenilo de C₂-C₂₅;

R19 alquilo de C₁-C₄ o hidroxialquilo de C₁-C₄;

5 R20 alquilo de C₁-C₄, hidroxialquilo de C₁-C₄ o una fracción R₁-CO)-R²¹(CH₂)_j- (R²¹:-O- o -NH-; j: 2 o 3),

donde al menos una fracción R18 es un alquilo de C₇-C₂₂.

Los tensioactivos (B_L o B_F) también pueden ser tensioactivos anfóteros. Tensioactivos anfóteros adecuados son en este caso, por ejemplo, alquilbetainas, alquilamidobetainas, aminopropionatos, aminoglicinatos y compuestos anfóteros de imidazolio.

10 El contenido de tensioactivos en composiciones líquidas y con forma de gel de detergentes y productos de limpieza es de preferencia de 2 a 75 % en peso y principalmente de 5 a 65 % en peso, cada caso con respecto a toda la composición.

El contenido de tensioactivos en composiciones sólidas detergentes y de productos de limpieza es de preferencia de 2 a 40% en peso y principalmente de 5 a 35 % en peso, cada caso con respecto a toda la composición.

15 Como mejorador, co-mejorador y/o formador de complejos (C_L o C_F) son adecuados, entre otros, mejoradores inorgánicos como:

- aluminosilicatos cristalinos y amorfos con propiedades de intercambio iónico tales como, ante todo, zeolitas; son adecuados diferentes tipos de zeolitas, principalmente la zeolita A, X, B, P, MAP y HS en su forma de Na o en formas en las cuales Na se intercambia parcialmente con otros cationes como Li, K, Ca, Mg o amonio;
- 20 - silicatos cristalinos como, principalmente, disilicatos y filosilicatos, por ejemplo, δ- y β-Na₂Si₂O₅. Los silicatos pueden emplearse en forma de sus sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo o de amonio; se prefieren los silicatos de Na, Li y Mg;
- silicatos amorfos como meta silicato de sodio y disilicato amorfo;
- carbonatos y bicarbonatos: estos pueden emplearse en forma de sus sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio. Se prefieren carbonatos y bicarbonatos de Na, Li y Mg, principalmente carbonato y/o bicarbonato de sodio; así como
- 25 - polifosfatos tales como trifosfato pentasódico.

Como comejorador y formador de complejos (C_L o C_F) son adecuados, entre otros:

- ácidos carboxílicos de bajo peso molecular como ácido cítrico, ácido cítrico modificado de manera hidrófuga, por ejemplo, ácido agárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido glucónico, ácido glutámico, ácido succínico, ácido imidodisuccínico, ácido oxidisuccínico, ácido propanotricarboxílico, ácido butanotetracarboxílico, ácido ciclopentanotetracarboxílico, ácidos alquil- y alqueniilsuccínicos y ácidos aminopolicarboxílicos, por ejemplo, ácido nitrilotriacético, ácido β-alaninadiacético, ácido etilendiamintetraacético, ácido serinadiacético, ácido isoserinadiacético, ácido N-(2-hidroxietil)-iminoacético, ácido etilendiamindisuccínico, ácido glutámico-ácido diacético y ácido metil- y etilglicindiadético, o sales de metales alcalinos de estos;
- 30 - Ácidos carboxílicos oligoméricos y poliméricos tales como homopolímeros de ácido acrílico, copolímeros del ácido acrílico con comonomeros que contienen grupos de ácido sulfónico, tales como ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), ácido alilosulfónico y ácido vinilosulfónico, oligo-ácidos maleicos, copolímeros del ácido maleico con ácido acrílico, ácido metacrílico u olefinas de C₂-C₂₂, por ejemplo, isobuten o α-olefinas de
- 35

cadena larga, éteres de vinilo-alquílicos de C₁-C₈, acetato de vinilo, propionato de vinilo, (met)acrilatos de alcoholes de C₁-C₈ y estireno. Se prefieren los homopolímeros del ácido acrílico y los copolímeros del ácido acrílico con ácido maleico o AMPS. Los ácidos carboxílicos oligoméricos y poliméricos se emplean en forma ácida o en forma de sal de sodio;

- 5 - ácidos fosfónicos como, por ejemplo, ácido 1-hidroxietileno(1,1-difosfónico), ácido aminotri(metilenfosfónico), ácido etilendiamintetra(metilenfosfónico) y ácido dietilentriaminpenta(metilenfosfónico) y sus sales de metal alcalino.

Como blanqueadores (D_L o D_F) se toman en consideración, entre otros: perborato de sodio tetrahidrato, perborato de sodio monohidrato, ter carbonato de sodio, peroxipirofosfatos, perhidratos de citrato, así como sales de ácidos o superácidos tales como perbenzoatos, peroxofalatos, ácido dipirazelaico, ftaloiminoperácido o ácido diperdodecandioico. A fin de lavar a temperaturas de 60 °C y lograr un efecto blanqueador mejorado, pueden incorporarse activadores del blanqueo de acuerdo con la invención a detergentes o productos de limpieza. Como activadores del blanqueo pueden emplearse, por ejemplo, compuestos que, en condiciones de perhidrólisis, dan lugar a ácidos peroxocarboxílicos alifáticos que tienen, preferentemente, de 1 a 10 átomos de carbono, en particular, de 2 a 4 átomos de carbono, y/o, dado el caso, ácido perbenzoico sustituido. Entre otras, son adecuadas las sustancias que tienen grupos O-acilo y/o N-acilo del número de átomos de carbono mencionado y/o grupos benzoilo opcionalmente sustituidos, entre otras. De acuerdo con la invención, se prefieren las alquilendiaminas multiaciladas, principalmente tetraacetiletildiamina (TAED); derivados acilados de triazina, principalmente 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT); glicolurilos acilados, principalmente tetraacetilglicolurilo (TAGU); N-acilimidaz, principalmente N-nonanoilsuccinimida (NOSI); sulfonatos acilados de fenol, principalmente n-nonanoil- o isononanoiloxibencensulfonato (n- o iso-NOBS); anhídridos carboxílicos, principalmente anhídrido ftálico; alcoholes polihídricos acilados, principalmente triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-2,5- dihidrofurano. Además de los activadores del blanqueo convencionales, o en su lugar, los denominados catalizadores del blanqueo también pueden incorporarse, de acuerdo con la invención, como componentes (D_L) en el producto de limpieza o detergente líquido. Estas sustancias son sales de metales de transición o complejos de metales de transición que mejoran el blanqueo tales como, por ejemplo, complejos de salen o complejos carbonilo de Mn, Fe, Co, Ru o Mo. También pueden usarse como catalizadores del blanqueo complejos de Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V Y Cu con ligandos trípede que contienen nitrógeno, y también complejos amina de Co, Fe, Cu y Ru.

Los ingredientes habituales para composiciones detergentes o de limpieza (E_L o E_F) son conocidos por el experto en la materia y comprenden, por ejemplo, portadores alcali, antiespumantes, enzimas (por ejemplo, lipasas, proteasas, amilasas, celulasas), colorantes, fragancias, portadores de perfume, inhibidores del agrisamiento, inhibidores de transferencia de colorante, aditivos de protección del color, aditivos de protección de la fibra, abrillantadores ópticos, poliésteres de liberación de mugre, inhibidores de la corrosión, bactericidas y preservantes, disolventes orgánicos, solubilizantes, reguladores del pH, hidrótopos, espesantes, modificadores de reología y/o alcanolaminas para composiciones detergentes o de limpieza líquidas o con forma de gel (E_L), o reguladores (por ejemplo, sulfato de sodio), antiespumantes, enzimas (por ejemplo, lipasas, proteasas, amilasas, celulasas), colorantes, fragancias, portadores de perfume, inhibidores del agrisamiento, inhibidores de transferencia de colorante, aditivos de protección del color, aditivos de protección de la fibra, abrillantadores ópticos, poliésteres de liberación de mugre, inhibidores de la corrosión, bactericidas y preservantes, solubilizantes, desintegradores, auxiliares de procedimiento y/o agua para composiciones detergentes o de limpieza sólidas (E_F).

Como enzimas (E_L o E_F) se toman en consideración principalmente aquellas de las clases de las hidrolasas, como las proteasas, esterasas, lipasas o enzimas lipolíticas, amilasas, celulasas y otras glicosilhidrolasas, y mezclas de las enzimas mencionadas. Durante el lavado, todas estas hidrolasas contribuyen a la remoción de manchas, tales como manchas que contienen proteína, grasa o almidón, y agrisamiento. Asimismo, las celulasas y otras glicosilhidrolasas pueden contribuir a la retención del color y al aumento de la suavidad de la tela mediante la remoción de frizado y microfibrillas. Las oxirreductasas también se pueden usar para el blanqueo o para la inhibición de la transferencia de color. Son particularmente adecuadas las sustancias activas enzimáticas que se obtienen de cepas bacterianas u hongos, tales como *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* y *Humicola insolens*. Se prefiere usar proteasas del tipo de subtilisina y, principalmente, proteasas que se obtienen de *Bacillus lenfus*. En este caso, son de particular interés las mezclas de enzimas, por ejemplo, de proteasa y amilasa, o proteasa y lipasa o enzimas con efecto lipolítico, o proteasa y celulasa, o de celulasa y lipasa o enzimas con efecto lipolítico, o de proteasa, amilasa y lipasa o enzimas con efecto lipolítico, o proteasa, lipasa o enzimas con efecto lipolítico y celulasa, aunque principalmente las mezclas que contienen proteasa y/o lipasa o las mezclas con enzimas que tienen efecto lipolítico. Los ejemplos de tales enzimas con efecto lipolítico se conocen como cutinasas. En este caso también se emplean peroxidases u oxidasas. Las amilasas adecuadas incluyen principalmente α-amilasas, isoamilasas, pululanases y pectinasas. Las celulasas que se usan son, preferentemente, celobiohidrolasas, endoglucanasas y β-glucosidasas, que también se denominan celobiasas, o mezclas de estas. Dado que los diferentes tipos de celulasa difieren en sus actividades DE CMCasa y avicelasa, es posible establecer las actividades deseadas mediante mezclas dirigidas de las celulasas.

Las enzimas pueden adsorberse en sustancias portadoras para protegerlas de una degradación prematura. La fracción de las enzimas, las mezclas de enzimas o los gránulos de enzimas puede ser según la invención, por

ejemplo, de alrededor de 0,1 a 5 % en peso, preferentemente, 0,12 a alrededor de 2,5 % en peso, en cada caso con respecto a la formulación total.

Inhibidores de agrisamiento (E_L o E_F) adecuados son, por ejemplo, carboximetilcelulosa, polímeros injertados de acetato de vinilo sobre polietilenglicol y alcoxiatos de la polietilenimina.

- 5 En calidad de espesantes (E_L) pueden usarse los llamados espesantes asociativos. Ejemplos adecuados de espesantes son conocidos por el experto en la materia y se describen, entre otros, en las publicaciones WO 2009/019225 A2, EP 013 836 o WO 2006/016035.

10 Abrillantadores ópticos (los llamados "blanqueadores") (E_L o E_F) pueden agregarse a los productos detergentes o de limpieza líquidos para eliminar agrisamiento y amarillamiento de las telas tratadas. Estas sustancias se pasan sobre las fibras y producen un aclaramiento y un efecto de blanqueo simulado convirtiendo la radiación ultravioleta invisible en luz visible de longitud de onda más larga, en cuyo caso la luz ultravioleta absorbida de la luz del sol es emitida como una fluorescencia débilmente azulada y con el tono amarillo de la ropa vuelta gris o amarilla da lugar a un blanco puro. Compuestos adecuados provienen, por ejemplo, de las clases de sustancias de los ácidos 4,4'-diamino-2,2'-estilbendisulfónicos (ácidos flavónicos), 4,4'-diestiril-bifenileno, metilumbeliferonas, cumarinas, dihidroquinolinonas, 1,3-diarilpirazolininas, imidas de ácido naftálico, sistemas de benzoxazol, benzisoxazol y benzimidazol, así como los derivados de pireno sustituidos con heterociclos. Los abrillantadores ópticos habitualmente se emplean en cantidades entre 0,03 y 0,3 % en peso, con respecto al producto terminado.

20 Como inhibidores de transferencia de color (E_L o E_F) son adecuados, por ejemplo, homo- y copolímeros y polímeros injertados de 1-vinilpirrolidona, 1-vinilimidazol o N-óxido de 4-vinilpiridina. Los homo- y copolímeros de la 4-vinilpiridina, reaccionados con ácido cloro acético, son adecuados como inhibidores de transferencia de color.

25 Por lo demás, los ingredientes de detergentes son conocidos en general. Pueden encontrarse descripciones detalladas, por ejemplo, en las publicaciones WO 99/06524 y WO 99/04313; en Liquid Detergents, Editor: Kuo-Yann Lai, Surfactant Sci. Ser., Vol. 67, Marcel Decker, Nueva York, 1997, p. 272-304. Otras descripciones detalladas de los ingredientes de detergentes y productos de limpieza se encuentran, por ejemplo, en: Handbook of Detergents, Part D: Formulation, Surfactant Sci Ser, Vol. 128, Editor: Michael S. Showell, CRC Press 2006; Liquid Detergents sec. Edition, Surfactant Sci Ser, Vol. 129, Editor: Kuo-Yann Lai, CRC Press 2006; o Waschmittel: Chemie, Umwelt, Nachhaltigkeit [Detergentes: química, ambiente, sostenibilidad], Günter Wagner, editorial Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, agosto de 2010.

30 El poliácido aspártico que puede prepararse o preparado según el procedimiento de la invención aquí descrito es muy bien adecuado en calidad de inhibidor de depósitos de carbonato de calcio.

35 Los poliácidos aspárticos que pueden prepararse según la invención pueden usarse como inhibidores de depósitos o dispersantes en sistemas de conducción de agua. Los sistemas de conducción de agua en los cuales pueden encontrar aplicación los poliácidos aspárticos que pueden prepararse según el procedimiento de la invención son teóricamente todos los sistemas que entran en contacto permanente un esporádico con agua, tal como agua marina, agua salobre, agua de río, aguas residuales urbanas o industriales o agua de procedimientos industriales, como el agua de refrigeración y en los cuales puede presentarse la formación de depósitos.

40 Los sistemas de conducción de agua en los cuales pueden usarse polímeros son, principalmente, plantas de desalinización del agua de mar, plantas de desalinización del agua salobre, sistemas de agua de refrigeración y sistemas de alimentación de agua de caldera, calderas, calentadores, calentadores de flujo continuo, depósitos de agua caliente, torres de refrigeración, circuitos de agua de refrigeración y otros tipos de agua de procedimiento industrial. Las plantas de desalinización pueden ser de carácter térmico o se basan en procedimientos de membrana, tales como ósmosis inversa o electrodiálisis.

45 En general, los polímeros se agregan a los sistemas de conducción de agua en cantidades de 0,1 mg/l a 100 mg/l. La dosificación óptima se determina según los requisitos de la aplicación respectiva o de acuerdo con las condiciones del procedimiento respectivo. Por lo tanto, en la desalinización térmica de agua de mar, los polímeros se usan, preferentemente, en concentraciones de 0,5 mg/l a 10 mg/l. Se usan concentraciones poliméricas de hasta 100 mg/l en circuitos de refrigeración industrial o sistemas de alimentación de agua de caldera. Con frecuencia, se llevan a cabo análisis del agua para determinar la fracción de sales formadoras de depósitos y, por consiguiente, la dosificación óptima.

50 Los sistemas de conducción de agua también pueden agregarse formulaciones que pueden contener, además de los polímeros según la invención y dependiendo de los requisitos, entre otros, fosfonatos, polifosfatos, sales de zinc, sales de molibdato, inhibidores orgánicos de la corrosión, tales como benzotriazol, tolilotriazol, benzimidazol o alcoxiatos de etil-carbinol, biocidas, agentes formadores de complejos y/o tensioactivos. Los ejemplos de fosfonatos son ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico (HEDP), ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico (PBTC), ácido aminotrimetilenfosfónico (ATMP), ácido dietilentriaminpenta(metilenfosfónico) (DTPMP) y ácido etilendiamintetra(metilenfosfónico) (EDTMP), que se usan respectivamente en forma ácida, o sales de sodio estos.

Ejemplos

Ejemplo 1Preparación de los poliácidos aspárticosPolímeros 1-6 y V2:

Se cargaron inicialmente 133,10 g de ácido L-aspártico, 30 g de agua y la cantidad de ácido metanosulfónico especificada en la Tabla 1 en un reactor con capacidad de 2 l equipado con un agitador y un sensor de temperatura. La mezcla de reacción se calentó hasta la temperatura de condensación de 210 °C a 220 °C con agitación en una corriente suave de nitrógeno y se condensó a esta temperatura durante 6 horas con la eliminación simultánea de agua mediante destilación. Después de que la reacción se completó, la poliaspartimida resultante se trituró y se enfrió. Para preparar la solución acuosa de sal de sodio del poliácido aspártico, se dispersaron 100 g de la poliaspartimida que se formó después de la etapa de condensación en 100 g de agua, la mezcla se calentó hasta 70 °C y se agregó suficiente solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 % a esta temperatura para que el pH estuviera en el intervalo de 7-9. El polvo disperso en agua se disolvió gradualmente, y se obtuvo una solución acuosa transparente de la sal de sodio del poliácido aspártico. El contenido residual de ácido aspártico sin reaccionar se determinó mediante espectroscopía de RMN-¹H. Este fue < 0,5 % en peso con respecto al ácido aspártico usado.

Tabla 1: Poliácidos aspárticos

Polímero	MeSO ₃ H [g]	Proporción molar L-Asp : MeSO ₃ H	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	Mw/Mn
1	2,4	40 : 1	2967	7323	2,5
2	4,81	20 : 1	3212	7713	2,4
3	7,21	13,3 : 1	4109	8492	2,1
4	9,61	10 : 1	4305	10630	2,5
5	12,01	8 : 1	4613	11430	2,5
6	13,9	6,9 : 1	4790	13750	2,5
V2	38,4	2,5 : 1	5450	19110	3,5

Polímero V1:

Se policondensaron 133,10 g de ácido L-aspártico a una temperatura de 210-220 °C durante 2 h en un evaporador giratorio. La poliaspartimida resultante se hidrolizó para obtener una solución acuosa de sal de sodio del poliácido aspártico de manera análoga al polímero 1-6 y V2. El peso molecular promedio en peso (Mw) fue de 5400 g/mol.

Ejemplo 2**Determinación del peso molecular (Mw y Mn)**

El peso molecular promedio en peso y promedio en número (Mw y Mn) de los ejemplos se determinó mediante GPC (cromatografía de permeación en gel) en las siguientes condiciones:

Columna	PSS SUPREMA analítica lineal M (Material: red-copolímero de polihidroximetacrilato, longitud:300 mm, diámetro 8 mm, tamaño de partícula 10 µ)
Agente de elución	0,08 mol/l TRIS-tampón pH = 7,0 en agua destilada + 0,15 mol/l de NaCl + 0,01 mol/l de NaN ₃
Temperatura de columna	35 °C
Velocidad de flujo	0.8 mL/min
Inyección	100 µl
Concentración	1,5 mg/mL
Detector	DRI Agilent 1100UV GAT-LCD 503 (260nm)

Para la determinación del peso molecular se tomó una pequeña cantidad de la poliaspartimida que se formó después de la etapa de policondensación y se lavó varias veces con agua para eliminar el ácido metanosulfónico usado. El polvo lavado luego se hidrolizó como se describe, con solución acuosa de hidróxido de sodio (es decir, el polvo lavado se dispersó en agua, la mezcla se calentó hasta 70 °C y se agregó suficiente solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 % a esta temperatura para que el pH estuviera en el intervalo de 7-9. El polvo disperso en agua se disolvió gradualmente, y se obtuvo una solución acuosa transparente de la sal de sodio del poliácido aspártico). Las soluciones de muestra se filtraron a través de Sartorius Minisart RC 25 (0,2 µm). La calibración se realizó usando estándares de Na-PAA estrechamente distribuidos de la compañía Polymer Standard Service con pesos moleculares de M = 1250 g/mol a M = 130 500 g/mol. Además, se usó acrilato de Na con un peso molecular de M = 96 y un estándar de PEG con M = 620, el cual fue equiparado a Na-PAA M = 150. Los valores fuera de este intervalo de elución se extrapolaron. El límite de la evaluación fue de 122 g/mol.

Ejemplo 3

Ensayo de inhibición de carbonato de calcio

Una solución de NaHCO_3 , MgSO_4 , CaCl_2 y polímero se agitó a 70 °C durante 2 h en un baño de agua. Después de la filtración de la solución todavía tibia a través de un filtro Millex de 0,45 μm , el contenido de Ca del filtrado se determinó mediante valoración complexométrica o mediante un electrodo selectivo de Ca^{2+} , y se determinó como % mediante la comparación antes/después de la inhibición de CaCO_3 (véase la Fórmula 1).

Ca^{2+}	215 mg/L
Mg^{2+}	43 mg/L
HCO_3^-	1220 mg/L
Na^+	460 mg/L
Cl^-	380 mg/L
SO_4^{2-}	170 mg/L
Polímero	3 mg/L
Temperatura	70 °C
Tiempo	2 horas
pH	8,0-8,5

Fórmula 1

Inhibición de CaCO_3 (%): $\frac{[(\text{mg } (\text{Ca}^{2+}) \text{ después de 24 h} - \text{mg } (\text{Ca}^{2+}) \text{ valor en blanco después de 24 h}) / (\text{mg } (\text{Ca}^{2+}) \text{ valor nulo} - \text{mg } (\text{Ca}^{2+}) \text{ valor en blanco después de 24 h})] \times 100}$

Tabla 2: Inhibición de CaCO_3

Ejemplo	Inhibición [%]
2	61,2
4	59,2
V2	43,9

Ejemplo 4

Ensayo de máquinas lavavajillas

Los polímeros fueron ensayados en la siguiente formulación sin fosfato PF1.

Tabla 3: Formulación 1 de ensayo de lavavajillas (PF1)

Componente	PF 1
Proteasa	2,5
Amilasa	1,0
Tensioactivo no iónico	5
Polímero	10
Percarbonato de sodio	10,2
Tetraacetiletilendiamina	4
Disilicato de sodio	2
Carbonato de sodio	19,5
Citrato de sodio-dihidrato	35
Ácido metilglicinadiacético, sales de Na	10
Ácido hidroxietano-(1,1-difosfónico)	0,8

Las indicaciones en % se refieren a la cantidad total de todos los componentes. En tal caso se cumplieron las siguientes condiciones experimentales:

Lavavajillas:	Miele G 1222 SCL
Programa:	65 °C (con pre-enjuague)
Producto lavado:	3 cuchillos (cuchillos de níquel-cromo Karina, Solex Germany GmbH, D-75239 Eisingen) 3 vasos Amsterdam de 0,2 l 3 platos para desayuno "Ocean Blau" (melamina) 3 platos de porcelana: platos hondos de 19 cm
Disposición:	cuchillos en el escurridor de cubiertos, vasos en la cesta superior, platos en la cesta inferior
Producto lavavajillas:	18 g
Adición de mugre:	50 g de mugre de carga se dosifican derretidos con la formulación después del pre-enjuague; véase más adelante la composición
Temperatura de lavado:	65 °C
Dureza del agua:	21 °dH (Ca/Mg): HCO_3 (3:1):1.35

Ciclos de lavado: 15; entre ellos respectivamente 1 h de pausa (10 min con la puerta cerrada, 50 min con la puerta abierta)
Evaluación: visualmente después de 15 ciclos

5 La evaluación del producto lavado se efectuó después de 15 ciclos en una cámara oscura con luz detrás de una placa perforada usando una escala de puntuación de 10 (muy bueno) a 1 (muy malo). Se otorgaron calificaciones de 1-10 para la formación de manchas (muchas manchas intensas = 1, a ninguna mancha = 10), como también para depósito (1 = depósito muy fuerte, 10 = sin depósito).

Composición de la mugre de carga:

10 Almidón: 0,5 % de almidón de patata, 2,5 % de salsa de carne
Grasa: 10,2 % de margarina
Proteína: 5,1 % de yema de huevo, 5,1 % de leche
Otros: 2,5 % de salsa de tomate, 2,5 % de mostaza, 0,1 % de ácido benzoico, 71,5 % de agua

Resultado:

15 Las formulaciones con poliácido aspártico modificado de acuerdo con la invención se caracterizaron principalmente por su muy alto efecto inhibidor de depósitos frente a los depósitos orgánicos e inorgánicos en vasos y cuchillos. Además, aumentaron el poder limpiador del producto lavavajillas y favorecieron el escurrimiento de agua de los productos lavados, de manera que se obtuvieron vasos particularmente limpios y cubiertos de metal brillantes.

En la tabla 4 siguiente se listan las puntuaciones agregadas para la formación de depósitos (B) y manchas (S) sobre cuchillos y vasos.

20 **Tabla 4:** Resultados del ensayo para la formulación de ensayo de producto lavavajillas (PF1)

Ejemplo	Cuchillos (B+S)	Vasos (B+S)
Sin polímero	7,3	7,2
2	16,3	15,3
4	13,0	14,0
V1	11,4	9,0

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de poliácidos aspárticos con un peso molecular promedio en peso (Mw) de 6.000 a 15.000 g/mol, que comprende las siguientes etapas:

(i) policondensación de

5 (a) ácido aspártico en presencia de

(b) del 1 al 15 % molar de ácido metanosulfónico con respecto a la cantidad de ácido aspártico empleada en (a), a una temperatura de 170 °C a 230 °C durante un tiempo de 1 minuto a 50 horas;

(ii) hidrólisis subsiguiente del policondensado añadiendo una base; y

10 (iii) acidificación opcional de la sal del poliácido aspártico obtenida en (ii) con ácidos minerales o intercambiadores iónicos ácidos.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde en la etapa (i) (b) se emplean del 2 al 13 % molar de ácido metanosulfónico con respecto a la cantidad de ácido aspártico empleada en (a).

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, donde en la etapa (i) (b) se emplean del 3 al 10 % molar de ácido metanosulfónico con respecto a la cantidad de ácido aspártico empleada en (a).

15 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, donde la policondensación en la etapa (i) se realiza a una temperatura de 190 °C a 220 °C.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, donde el cociente entre el peso molecular promedio en peso (Mw) y el peso molecular promedio en número (Mn) del poliácido aspártico preparado no es de más de 3.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, donde el cociente no es de más de 2,5.

20 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, donde la base usada en la etapa (ii) se selecciona del grupo compuesto por sosa cáustica, potasa, hidróxido de calcio, hidróxido de bario, soda, carbonato de potasio, amoníaco e hidróxido de amonio.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, donde el ácido mineral usado en la etapa (iii) es ácido sulfúrico o ácido clorhídrico.