

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 754 474**

51 Int. Cl.:

C07C 305/18 (2006.01)

C11D 1/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.07.2016 PCT/EP2016/066577**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.02.2017 WO17021113**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2016 E 16738181 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2019 EP 3331855**

54 Título: **Nuevos tensioactivos aniónicos y detergentes que los contienen**

30 Prioridad:

03.08.2015 DE 102015009832

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

17.04.2020

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (50.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE y
STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH (50.0%)**

72 Inventor/es:

**KROPF, CHRISTIAN;
SCHULZ, ALEXANDER;
HELLMUTH, HENDRIK;
RINALDI, ROBERTO y
ESTÉVEZ RIVERA, HEBERT JESUS**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 754 474 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

Nuevos tensioactivos aniónicos y detergentes que los contienen

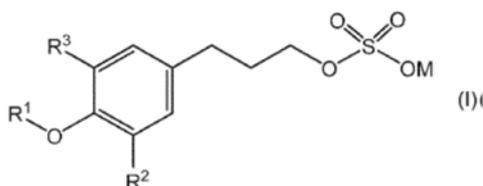
5 La invención se refiere a tensioactivos aniónicos que pueden prepararse a base de materias primas renovables y que presentan concentraciones de formación de micela (CMC) críticas bajas, y generan tensiones interfaciales bajas. La invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de tensioactivos de este tipo y de detergentes y productos para limpieza que contienen estos tensioactivos.

10 El empleo de tensioactivos para reducir la tensión superficial de agua, para formar dispersiones y para la solubilidad es conocido generalmente desde hace mucho tiempo en el campo de los detergentes y productos de limpieza. A pesar de que muchos tensioactivos se preparan total o parcialmente a base de materias primas renovables, algunos representantes de desempeño potente y de amplio uso se basan en la química de petróleos, tal como antes. Además, existe el deseo permanente de proporcionar tensioactivos con propiedades sobresalientes de aplicación industrial para poder lograr una alta potencia incluso en el caso de un bajo empleo de tensioactivos.

15 Es objeto de la presente invención proporcionar tensioactivos que presenten propiedades de aplicación industrial ventajosas, tal como una CMC baja y una tensión superficial baja y puedan prepararse a base de materias primas renovables. Además, los tensioactivos debe ser bien tolerables por la piel y también deben poder formularse conjuntamente con otros tensioactivos para que sean principalmente adecuados para el empleo en detergentes y productos para limpieza.

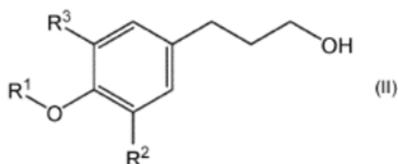
La publicación US 4 138 425 A describe tensioactivos aniónicos de la fórmula $R-Ar-(CH_2)_3-O-SO_3NH_4$.

25 Es objeto de la presente invención, en una primera forma de realización, un tensioactivo aniónico de la fórmula general (I),



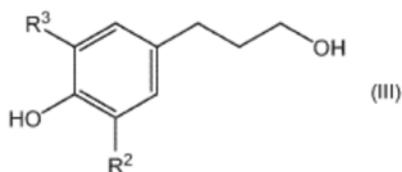
30 en la cual R¹ representa un residuo de alquilo lineal o ramificado con 6 a 20, principalmente 10 a 16 átomos de C, R² y R³, independientemente entre sí, representan H o H₃CO, y M representa hidrógeno, un metal alcalino o una agrupación N⁺R⁴R⁵R⁶, en la cual R⁴, R⁵ y R⁶ independientemente entre sí representan hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de C o un grupo hidroxilalquilo con 2 a 6 átomos de C.

35 Los tensioactivos de la fórmula general (I) pueden prepararse mediante sulfatación de un compuesto de la fórmula general (II),



40 en la cual R¹, R² y R³ tienen los significados indicados antes, con un agente de sulfatación, por ejemplo, ácido clorosulfónico y opcionalmente neutralización mediante conversión subsiguiente con MOH, donde M representa un metal alcalino o una agrupación N⁺R⁴R⁵R⁶, en la cual R⁴, R⁵ y R⁶ tienen los significados antes indicados. Un tal procedimiento de preparación es otro objeto de la invención.

45 Un compuesto de la fórmula general (II) puede prepararse mediante reacción de un compuesto de la fórmula general (III),



en la cual R² y R³ tienen los significados antes indicados,

- 5 con un compuesto R¹-Hal, en la cual R¹ tiene el significado antes indicado y Hal representa cloro, bromo, yodo o mezclas de estos, principalmente bromo, en condiciones alcalinas.

Los compuestos de la fórmula general (III) son 4-(3-hidroxi-propil)-guayacol, 2-metoxi-4-(3-hidroxi-propil)-guayacol y 4-(3-hidroxi-propil)-fenol. Estos se indican en la publicación Angew.Chem. Int. Ed. 2014, 53, páginas 8634 a 8639; son accesibles mediante bio-refinería catalítica a partir de la madera. El 4-(3-hidroxi-propil)-guayacol puede aislarse en este caso como componente principal de las unidades estructurales fenólicas resultantes durante la conversión catalítica de madera. En el caso de madera de abeto, el rendimiento se encuentra entre 5% en peso y 9% en peso con respecto a la madera empleada. 2-Metoxi-4-(3-hidroxi-propil)-guayacol y 4-(3-hidroxi-propil)-fenol pueden aislarse igualmente con buenos rendimientos a partir de las unidades estructurales fenólicas resultantes durante la conversión catalítica de madera. En el caso de madera de álamo, el rendimiento de 2-metoxi-4-(3-hidroxi-propil)-guayacol se encuentra entre 2 % en peso y 5 % en peso con respecto a la madera empleada; en el caso de hierbas, el rendimiento de 4-(3-hidroxi-propil)-fenol se encuentra entre 2 % en peso y 5 % en peso con respecto a la hierba empleada.

Los tensioactivos según la invención presentan valores muy bajos de CMC y conducen a tensiones interfaciales muy bajas frente al aceite con una dinámica rápida durante la organización sobre la interfaz. Tensioactivos particularmente preferidos según la invención presentan en agua a un pH de 8,5 y 25 °C una CMC de 0,005 g/l a 0,2 g/l y generan una tensión interfacial determinable por medio del procedimiento Spinning Drop (tiempo de equilibrio de 20 minutos) frente a trioleína a una concentración de 1 g/l en agua a pH 8,5 y 25 °C de máximo 2,5 mN/m.

Los tensioactivos según la invención son accesibles a partir de materias primas renovables, tal como se ha descrito. Además, tienen la ventaja de que las materias primas renovables a partir de las cuales pueden prepararse no son una base para la obtención de productos alimenticios, de modo que en este caso no existe una situación de competencia con productos alimenticios como se observa en algunas de otras materias primas renovables.

Los tensioactivos según la invención se preparan preferentemente calentando bajo reflujo un compuesto de la fórmula general (III), principalmente 4-(3-hidroxi-propil)-guayacol, y un haluro de alquilo R¹-Hal en proporciones molares hasta de 1:1, principalmente de 1:1,1 a 1:2,5, en un disolvente adecuado, por ejemplo, acetona y en presencia de una base, por ejemplo, carbonato de potasio, por ejemplo, en acetona. Para la purificación, la mezcla de reacción puede enfriarse y, en caso de desearse, filtrarse y el disolvente, así como opcionalmente el haluro de alquilo excesivo, pueden eliminarse mediante destilación. El producto puede aislarse, por ejemplo, por medio de destilación en un tubo esférico y purificarse por medio de cromatografía de columna. El compuesto de la fórmula general (II) obtenido de esta manera se mezcla de preferencia en proporciones molares hasta de 1:1, principalmente de 1:1,1 a 1:2, con un agente de sulfatación, principalmente ácido clorosulfónico, en un disolvente adecuado como, por ejemplo, éter dietílico y se revuelve hasta finalizar completamente la reacción, por lo regular a temperatura ambiente. A continuación, la mezcla de reacción puede neutralizarse con solución acuosa de MOH, donde M tiene significado indicado antes y el disolvente se elimina mediante destilación de preferencia en tal medida hasta que el producto comience a precipitarse. De preferencia se extrae con un disolvente adecuado como, por ejemplo, éter de metil-ter.-butilo, se separa la fase orgánica y, opcionalmente, se lava con solución acuosa de cloruro de sodio; el disolvente se elimina mediante destilación y el residuo obtenido se disuelve, en caso de desearse, en un disolvente adecuado como, por ejemplo, metanol y se filtra la solución y se elimina el disolvente mediante destilación.

Los tensioactivos según la invención son adecuados de manera sobresaliente como ingredientes en detergentes y productos para limpieza, cosméticos tales como champús, dentífricos y para los demás campos de aplicación en los cuales se han utilizado hasta ahora habitualmente tensioactivos aniónicos como, por ejemplo, la industria de alimentos, las ciencias de la tierra, la extracción terciaria de petróleo, la ingeniería de plásticos, el tratamiento de metales, la fotografía, el reciclaje de papel, la limpieza de herramientas y la extinción de incendios.

Resultados particularmente buenos se logran al emplearlos en detergentes y productos para limpieza de modo que otros objetos de la presente invención son el uso de tensioactivos aniónicos de la fórmula general (I) para la preparación de detergentes o productos para limpieza, el uso de un tensioactivos aniónicos de la fórmula general (I) para incrementar la potencia de detergentes o productos para limpieza al lavar ropa o a limpiar superficies duras, así como los detergentes o productos para limpieza que contienen un tensioactivos de la fórmula general (I).

Un producto según la invención contiene de preferencia 1 % en peso a 99 % en peso, principalmente 3 % en peso a 85 % en peso y de modo particularmente preferido 5 % en peso a 65 % en peso del tensioactivos de la fórmula general (I).

5 De manera adicional al tensioactivo aniónico de la fórmula general (I), el detergente o producto para la limpieza puede contener otros ingredientes que mejoran aún más las propiedades de aplicación industrial y/o estéticas del producto. En el contexto de la presente invención, el producto contiene de preferencia, de modo adicional, una o varias sustancias del grupo de los tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos, materiales estructurales (builder o secuestrantes mejoradores de efecto detergente), blanqueadores, activadores de blanqueo, enzimas, electrolitos, reguladores de pH, perfumes, soportes de perfume, agentes de fluorescencia, colorantes, hidrotropos, inhibidores de espuma, agentes de anti-redeposición, inhibidores de agrisamiento, inhibidores de encogimiento, agentes anti-arrugas, inhibidores de transferencia de colores, sustancias con efecto antimicrobiano, disolventes no acuosos, germicidas, fungicidas, antioxidantes, pre conservantes, inhibidores de corrosión, anti-estáticos, agentes para dar sabor amargo, archivo antes de planchado, repelentes y agentes de impregnación, sustancias con efecto para el cuidado de la piel, agentes de hinchamiento y anti-deslizamiento, componentes suavizantes y absorbentes de UV.

Un producto según la invención contiene de preferencia, de manera adicional al tensioactivo aniónico de la fórmula general (I), hasta 99 % en peso, principalmente 2 % en peso a 85 % en peso y de modo particularmente preferido 5 % en peso a 65% en peso de otro tensioactivo, en cuyo caso los tensioactivos presentes adicionalmente pueden obtenerse igualmente a partir de materias primas renovables.

El producto según la invención puede contener tensioactivos no iónicos. Tensioactivos no iónicos adecuados comprenden alcoholes grasos alcoxilados, ésteres alquílicos de ácido graso alcoxilados, amidas de ácido graso, amidas de ácido graso alcoxiladas, amidas de ácido polihidroxi-graso, éteres poliglicólicos de alquilfenol, óxidos de amina, poliglucósidos de alquilo y mezclas de los mismos.

Como alcoholes grasos alcoxilados se emplean de preferencia alcoholes etoxilados, principalmente primarios, de preferencia con 8 a 18 átomos de C y, en promedio, 4 a 12 moles de óxido de etileno (EO) por mol de alcohol, en los cuales el residuo de alcohol es lineal. Principalmente se prefieren etoxilados de alcohol con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo, de alcohol de coco, de palma, de grasa de sebo o de oleilo y, en promedio, 5 a 8 EO por mol de alcohol. Los alcoholes etoxilados preferidos incluyen, a manera de ejemplo, alcoholes de C₁₂₋₁₄ con 4 EO o 7 EO, alcohol de C₉₋₁₁ con 7 EO, alcoholes de C₁₂₋₁₈ con 5 EO o 7 EO o mezclas de estos. Los grados de etoxilación indicados representan valores promedio estadísticos, los cuales pueden ser un número entero o fraccionario para un producto especial. Los etoxilados de alcohol preferidos presentan una distribución de homólogos estrecha (narrow range etoxilates, NRE). Adicionalmente a estos tensioactivos no iónicos también pueden emplearse alcoholes grasos con más de 12 EO. Ejemplos de esto son alcohol graso de sebo con 14 EO, 25 EO, 30 EO o 40 EO. Según la invención también pueden emplearse tensioactivos no iónicos que contienen grupos de EO y PO conjuntamente en la molécula. Además, también es adecuada una mezcla de un alcohol graso etoxilado (fuertemente) ramificado y un alcohol graso etoxilado no ramificado como, por ejemplo, una mezcla de un alcohol graso de C₁₆₋₁₈ con 7 EO y 2-propilheptanol con 7 EO. La cantidad de tensioactivo no iónico es de preferencia de hasta 25 % en peso, principalmente 1 % en peso a 20 % en peso, en cuyo caso la cantidad de % en peso aquí y en lo sucesivo se refiere en cada caso a todo el detergente, en tanto no se indique algo diferente.

Opcionalmente, de manera adicional, los tensioactivos aniónicos presentes comprenden sales de ácido alquilbencenosulfónico, sales de ácido olefinasulfónico, sales de ácido alcanosulfónico de C₁₂₋₁₈, sales de monoésteres de ácido sulfúrico con un alcohol graso, jabones de ácido graso, sales de monoésteres de ácido sulfúrico con un alcohol graso etoxilado o una mezcla de dos o más de estos tensioactivos aniónicos.

Como tensioactivos del tipo sulfonato se toman en consideración en este caso, por ejemplo, sulfonatos de alquilo benceno de C₉₋₁₃, sulfonatos de olefina, es decir mezclas de sulfonatos de alqueno e hidroxialcano, así como disulfonatos, tal como se obtienen, por ejemplo, a partir de monoolefinas de C₁₂₋₁₈ con enlace doble terminal o interno mediante sulfonación con trióxido de azufre gaseoso e hidrólisis alcalina o ácida subsiguiente del producto de sulfonación. También son adecuados los sulfonatos de alcano de C₁₂₋₁₈ y los ésteres de ácidos α-sulfograsos (ésteresulfonatos), por ejemplo, los ésteres metílicos α-sulfonados de los ácidos hidrogenados de grasa de coco, de aceite de palmiste o de sebo.

Como sulfatos de alqu(en)ilo se prefieren las sales de los hemiésteres de ácido sulfúrico de los alcoholes grasos de C_{12-C18}, por ejemplo, de alcohol graso de alcohol, alcohol graso de sebo, alcohol laurílico, miristílico, cetílico o estearílico o de los oxo-alcoholes de C_{10-C20} y aquellos hemiésteres de alcoholes secundarios de estas longitudes de cadena. Por intereses relacionados con la tecnología de lavado se prefieren los sulfatos de alquilo de C_{12-C16} y sulfatos de alquilo de C_{12-C15}, así como sulfatos de alquilo de C_{14-C15}.

También son adecuados éter-sulfatos de alcohol graso, tales como los monoésteres de ácido sulfúrico de los alcoholes de C₇₋₂₁ de cadena recta o ramificados, etoxilados con 1 a 6 moles de óxido de etileno, tales como alcoholes de C₉₋₁₁ ramificados en 2-metilo con 3,5 moles en promedio de óxido de etileno (EO) o alcoholes grados de C₁₂₋₁₈ con 1 a 4 EO.

Otros tensioactivos aniónicos adecuados son jabones de ácido graso. Son adecuados jabones de ácidos grasos saturados e insaturados como las sales del ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido erúxico (hidrogenado) y ácido behénico, así como principalmente mezclas de jabones derivadas a partir de ácidos grasos naturales, por ejemplo, ácidos grasos de coco, de palmiste, de aceite de oliva o de sebo.

Los tensioactivos aniónicos adicionales, incluidos los jabones de ácidos grasos, pueden presentarse en forma de sus sales de sodio, potasio y magnesio o amonio. Los tensioactivos aniónicos se presentan preferentemente en forma de sus sales de sodio o sales de amonio. Las aminas que pueden emplearse para la neutralización son preferentemente colina, trietilamina, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, metiletilamina o una mezcla de las mismas, en cuyo caso se prefiere monoetanolamina. En una forma de realización particularmente preferida, principalmente si se encuentra en forma líquida, el grupo contiene ácido alquilobencenosulfónico neutralizado con monoetanolamina, principalmente ácido alquilo (de C₉₋₁₃)bencenosulfónico y/o ácido graso neutralizado con monoetanolamina.

El contenido de tensioactivo aniónico adicional, si se encuentra presente en el producto según la invención, es preferentemente de hasta 30 % en peso, principalmente 1 % en peso a 25 % en peso.

Un producto según la invención contiene preferentemente al menos un secuestrante mejorador (builder) hidrosoluble e/o hidroinsoluble, orgánico e/o inorgánico. Las sustancias secuestrantes orgánicas hidrosolubles incluyen ácidos policarboxílicos, principalmente ácido cítrico y ácidos de azúcar, ácidos aminopolicarboxílicos monoméricos y poliméricos, principalmente ácido glicidiniadiacético, ácido metilgliciniadiacético, ácido nitrilotriacético, iminodisuccinatos como ácido etilendiamin-N,N'-disuccínico e hidroximinodisuccinatos, ácido etilendiamintetraacético, así como ácido poliaspártico, ácidos polifosfónicos, principalmente ácido aminotris(metilenfosfónico), ácido etilendiamintetra-kis(metilenfosfónico), ácido lisinatetra(metilenfosfónico) y ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, compuestos poliméricos de hidroxilo tales como dextrina, así como ácidos (poli)carboxílicos poliméricos, principalmente policarboxilatos accesibles mediante oxidación de polisacáridos, ácidos acrílicos poliméricos, ácidos metacrílicos, ácidos poliméricos y polímeros mezclados de estos, los cuales también pueden tener fracciones pequeñas de sustancias polimerizables que no tienen la funcionalidad de ácido carboxílico polimerizada en la misma. La masa molecular media relativa de los homopolímeros de ácidos carboxílicos insaturados se encuentra en general entre 5 000 g/mol y 200 000 g/mol, la de los copolímeros entre 2 000 g/mol y 200 000 g/mol, preferentemente 50 000 g/mol a 120 000 g/mol, en cada caso con respecto al ácido libre. Un copolímero de ácido acrílico-ácido maleico particularmente preferido presenta una masa molecular media relativa de 50 000 a 100 000. Compuestos de esta clase adecuados, aunque también menos preferidos, son copolímeros del ácido acrílico o del ácido metacrílico con éteres de vinilo tales como éteres de vinilmetilo, ésteres de vinilo, etileno, propileno y estireno en los cuales la fracción del ácido es de al menos 50% en peso. Como sustancias secuestrantes orgánicas hidrosolubles también pueden emplearse terpolímeros que en calidad de monómeros que contienen dos ácidos insaturados y/o sus sales, así como en calidad de tercer monómero contienen alcohol vinílico y/o un derivado de alcohol vinílico o un carbohidrato. El primer monómero ácido, o bien su sal, se deriva de un ácido carboxílico de C₃-C₈ monoetilénicamente insaturado y preferentemente de un ácido monocarboxílico de C₃-C₄, principalmente de ácido (met)acrílico. El segundo monómero ácido, o bien su sal, puede ser un derivado de un ácido dicarboxílico de C₄-C₈, en cuyo caso particularmente se prefiere ácido maleico. La tercera unidad monomérica se forma en este caso a partir de alcohol vinílico y/o, preferentemente, un alcohol vinílico esterificado. Principalmente se prefieren derivados de alcohol vinílico que representan un éster de ácidos carboxílicos de cadena corta, por ejemplo, de ácidos carboxílicos de C₁-C₄, con alcohol vinílico. Los polímeros preferidos contienen en este caso 60 % en peso a 95 % en peso, principalmente 70 % en peso a 90 % en peso de ácido (met)acrílico o (met)acrilato, de modo particularmente preferido ácido acrílico o acrilato, y ácido maleico o maleinato, así como 5 % en peso a 40 % en peso, de preferencia 10 % en peso a 30 % en peso de alcohol vinílico y/o acetato de vinilo. Muy particularmente se prefieren aquí polímeros en los cuales la proporción en peso de ácido (met)acrílico, o bien de (met)acrilato, ácido maleico, o bien maleinato, se encuentra entre 1:1 y 4:1, de preferencia entre 2:1 y 3:1 y principalmente 2:1 y 2,5:1. En este caso, las cantidades y también las proporciones en peso están referidas a los ácidos. El segundo monómero ácido, o bien su sal, también pueden ser un derivado de un ácido alilosulfónico que se encuentra sustituido en posición 2 con un residuo de alquilo, de preferencia con un residuo de alquilo de C₁-C₄, o un residuo aromático que se derivan preferentemente de benceno o derivados de benceno. Terpolímeros preferidos contienen en este caso 40% en peso a 60 % en peso, principalmente 45 a 55 % en peso de ácido (met)acrílico o (met)acrilato, de modo particularmente preferido ácido acrílico o acrilato, 10 % en peso a 30 % en peso, de preferencia 15 % en peso a 25 % en peso de ácido metalilosulfónico o sulfonato de metalilo; y como tercer monómero 15 % en peso a 40 % en peso, de preferencia 20% en peso a 40 % en peso de un carbohidrato. Este carbohidrato puede ser en este caso, por ejemplo, un mono-, di-, oligo- o polisacárido, en cuyo caso se prefieren mono-, di- u oligosacáridos. Particularmente se prefiere sacarosa. Mediante el empleo del tercer monómero de modo presumible al polímero se incorporan puntos de rotura predeterminados, que son responsables de la buena biodegradabilidad del polímero. Estos terpolímeros presentan en general una masa molar promedio relativa entre 1 000 g/mol y 200 000 g/mol, de preferencia entre 200 g/mol y 50 000 g/mol. Otros copolímeros preferidos son aquellos que en calidad de monómeros presentan acroleína y ácido acrílico/sales de ácido acrílico, o acetato de vinilo. Las sustancias secuestrantes orgánicas, principalmente para la fabricación de productos líquidos, pueden emplearse en forma de soluciones acuosas, de preferencia en forma de soluciones acuosas al 30 hasta 50 por ciento en peso. Todos los ácidos mencionados se emplean por lo regular en forma de sus sales hidrosolubles, principalmente sus sales alcalinas.

Sustancias secuestrantes orgánicas de este tipo pueden estar contenidos en cantidades hasta de 40 % en peso, principalmente hasta de 25 % en peso y de preferencia de 1 % en peso a 8 % en peso. Las cantidades en la mitad superior de los intervalos mencionados se emplean de preferencia en productos con forma de pasta o líquidos, principalmente que contienen agua.

Como materiales secuestrantes inorgánicos hidrosolubles se toman en consideración principalmente polifosfatos, de preferencia trifosfato de sodio. Como materiales secuestrantes inorgánicos hidrosolubles se emplean principalmente aluminosilicatos de metal alcalino cristalinos o amorfos, capaz de dispersarse en agua, en cantidades no superiores a 25 % en peso, de preferencia de 3 % en peso a 20 % en peso y principalmente en cantidades de 5 % en peso a 15 % en peso. Entre estos se prefieren los aluminosilicatos de sodio cristalinos en calidad detergente, principalmente zeolita A, zeolita P, así como zeolita MAP y, dado el caso, zeolita X. Se emplean cantidades cercanas al límite superior mencionado, de preferencia en productos sólidos, en forma de partículas. Aluminosilicatos adecuados no presentan principalmente partículas con un tamaño de grano por encima de 30 μm y se componen de preferencia en al menos 80% en peso de partículas con un tamaño por debajo de 10 μm . Su capacidad de enlazamiento de calcio se encuentra por lo regular en el intervalo de 100 a 200 mg de CaO por gramo.

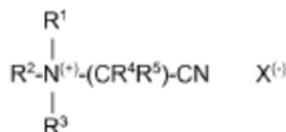
De manera adicional o alternativa a los ya mencionados aluminosilicatos y carbonato de metal alcalino hidrosolubles, pueden estar contenidos otros agentes secuestrantes inorgánicos hidrosolubles. Estos incluyen, además de los polifosfatos como el trifosfato de sodio, principalmente los secuestrantes de silicato de metal alcalino hidrosolubles, cristalinos y/o amorfos. Materiales secuestrantes inorgánicos hidrosolubles de este tipo se encuentran contenidos en los productos, de preferencia, en cantidades de 1% en peso a 20% en peso, principalmente de 5 % en peso a 15 % en peso. Los silicatos de metal alcalino que pueden usarse en calidad de materiales secuestrantes presentan de preferencia una proporción molar de óxido de metal alcalino a SiO_2 por debajo de 0,95, principalmente de 1:1,1 a 1:12 y pueden estar presentes en forma amorfa o cristalina. Los silicatos de metal alcalino preferidos son los silicatos de sodio, principalmente los silicatos de sodio amorfos, con una proporción molar $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2 a 1:2,8. Como silicatos cristalinos que pueden estar presentes solos o en mezcla con silicatos amorfos, de preferencia se emplean filosilicatos cristalinos de la fórmula general $\text{Na}_2\text{SixO}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, en la cual x, el llamado módulo, es un número de 1,9 a 4 e y es un número de 0 a 20 y bevorzugte los valores preferidos para x son 2, 3 o 4. Filosilicatos cristalinos preferidos son aquellos en los cuales x en la fórmula general mencionada adopta los valores de 2 o 3. Principalmente se prefieren tanto β - como también δ -disilicatos de sodio ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$). En los productos también pueden emplearse silicatos de metal alcalino cristalinos, prácticamente anhidros, preparados a partir de silicatos alcalinos amorfos, de la fórmula general antes mencionada en la cual x significa un número de 1,9 a 2,1. En otra forma de realización preferida se emplea un filosilicato de sodio cristalino con un módulo de 2 a 3, tal como puede prepararse a partir de arena y sosa. En otra forma de realización pueden emplearse silicatos de sodio con un módulo en el intervalo de 1,9 a 3,5. En una configuración preferida de tales productos se emplea un compuesto granulado de silicato de metal alcalino y carbonato de metal alcalino tal como se encuentra disponible en el comercio, por ejemplo, bajo el nombre Nabion® 15.

En calidad de blanqueadores peroxídicos adecuados se toman en consideración principalmente perácidos orgánicos o sales perácidas de ácidos orgánicos, tales como ácido ftalimidopercaproico, ácido perbenzoico, ácido monoperoxiftálico y ácido diperdodecandioico, así como sus sales tales como monoperoxiftalato de magnesio, peróxidos de diácido, peróxido de hidrógeno y sales inorgánicas que desprenden peróxido de hidrógeno en las condiciones de empleo, tales como perborato de metal alcalino, percarbonato de metal alcalino, y/o persilicato de metal alcalino y clatratos de peróxido de hidrógeno tales como productos de adición de H_2O_2 -urea, así como mezclas de estos. En este caso también es posible generar peróxido de hidrógeno con ayuda de un sistema enzimático, es decir una oxidasa y su sustrato. Si han de emplearse compuestos sólidos de peróxígeno, estos pueden usarse en forma de polvos o gránulos, los cuales en principio también pueden recubrirse de manera conocida. De manera particularmente preferida se emplea percarbonato de metal alcalino, perborato de metal alcalino monohidrato o peróxido de hidrógeno. Un detergente que pueden emplearse en el contexto de la invención contiene un blanqueador peróxido en cantidades preferentemente hasta de 60 % en peso, principalmente de 5 % en peso a 50 % en peso y de modo particularmente preferido de 15 % en peso a 30 % en peso o de manera alternativa de 2,5 % en peso a 20 % en peso, en cuyo caso, en los productos líquidos, el blanqueador peroxídico particularmente preferido es peróxido de hidrógeno y los productos sólidos es percarbonato de sodio. De preferencia, las partículas de blanqueadores peroxídicos presentan un tamaño de partícula en el intervalo de 10 μm a 5000 μm , principalmente de 50 μm a 1000 μm y/o una densidad de 0,85 g/cm³ a 4,9 g/cm³, principalmente de 0,91 g/cm³ a 2,7 g/cm³.

En calidad de compuesto que suministra ácido peroxocarboxílico en condiciones de perhidrólisis, activador de blanqueo, pueden emplearse principalmente compuestos que en condiciones de perhidrólisis dan lugar a ácido perbenzoico sustituido y/o ácidos peroxocarboxílicos alifáticos con 1 a 12 átomos de C, principalmente 2 a 4 átomos de C, solos o en mezclas. Activadores de blanqueo adecuados tienen grupos O- y/o N-acilo, principalmente del número de átomos de C mencionado y/o opcionalmente grupos benzoilo sustituidos. Se prefieren alquilendiaminas aciladas varias veces, principalmente tetraacetilendiamina (TAED), glicolurilos acilados, principalmente tetraacetilglicolurilo (TAGU), derivados de triazina acilados, principalmente 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), N-acilimididas, principalmente N-nonanoilsuccinimida (NOSI), sulfonatos o carboxilatos de fenol acilados, o bien los ácidos sulfónicos o carboxílicos de estos, principalmente sulfonatos de nonanoil- o isononanoil- o lauroiloxibenceno (NOBS o iso-NOBS o LOBS) o benzoato de decanoilo (DOBA), sus derivados formales de éster de ácido carbónico tales como

sulfonatos de 4-(2-decanoiloxietoxicarbonilo)-benceno (DECOBS), alcoholes polihídricos acilados, principalmente triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-di-acetoxi-2,5-dihidrofurano, así como sorbitol acetilado y manitol y sus mezclas (SORMAN), derivados de azúcar acilados, principalmente pentaacetilglucosa (PAG), pentaacetil-fructosa, tetraacetilxilosa y octaacetil-lactosa, glucamina acetilada, opcionalmente N-alquilada y gluconolactona, y/o lactamas N-aciladas, por ejemplo, N-benzoilcaprolactama.

De modo adicional a los compuestos que forman ácidos peroxocarboxílicos en condiciones de perhidrólisis, o en su lugar, pueden estar presentes otros compuestos activadores de blanqueo como, por ejemplo, nitrilos a partir de los cuales se forman ácidos perimídicos en condiciones de perhidrólisis. Estos incluyen principalmente derivados de aminoacetonitrilo con átomo de nitrógeno cuaternario según la fórmula



en la cual R¹ representa -H, -CH₃, un residuo de alquilo o alqueno de C₂₋₂₄, un residuo de alquilo de C₁₋₂₄ o de alqueno de C₂₋₂₄, sustituido, con al menos un sustituyente del grupo -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN y -N(+)-CH₂-CN, un residuo de alquilo- o alqueno-arilo con un grupo alquilo de C₁₋₂₄, o representa un residuo sustituido de alquilo- o alqueno-arilo con al menos uno, de preferencia dos, grupo(s) alquilo de C₁₋₂₄ opcionalmente sustituidos y opcionalmente otros sustituyentes en el anillo aromático, R² y R³, independientemente entre sí, se seleccionan de -CH₂-CN, -CH₃, -CH₂-CH₃, CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, -(CH₂CH₂-O)_nH con n = 1, 2, 3, 4, 5 o 6, R⁴ y R⁵, independientemente entre sí, tienen un significado indicado previamente para R¹, R² o R³, en cuyo caso al menos 2 de los residuos mencionados, principalmente R² y R³, pueden estar unidos unos con otros, incluso incluyendo el átomo de nitrógeno y opcionalmente otros heteroátomos, de manera que cierren el anillo y, entonces, forman preferiblemente un anillo de morfolino, y X es un anión que equilibra la carga que se selecciona preferiblemente de sulfonato de benceno, sulfonato de tolueno, sulfonato de cumeno, los sulfonatos de alquilo(C₉₋₁₅)benceno, los sulfatos de alquilo C₁₋₂₀, los sulfonatos ésteres metílicos de ácido carboxílico de C₈₋₂₂, sulfato, hidrógeno-sulfato y pueden emplearse las mezclas de los mismos. Los activadores de blanqueo que forman ácidos peroxocarboxílicos o ácidos perimídicos se encuentran presentes en los productos según la invención de preferencia en cantidades hasta de 25 % en peso, principalmente 0,1 % en peso a 10 % en peso. Las partículas del activador de blanqueo presentan de preferencia un tamaño de partícula en el intervalo de 10 μm a 5000 μm, principalmente de 50 μm a 1000 μm y/o una densidad de 0,85 g/cm³ a 4,9 g/cm³, principalmente de 0,91 g/cm³ a 2,7 g/cm³.

Es posible la presencia de complejos de metal de transición que catalizan el blanqueo, de manera adicional a, o en lugar de, los activadores de blanqueo mencionados. Estos se seleccionan de preferencia entre los complejos de cobalto, hierro, cobre, titanio, vanadio, manganeso y rutenio. En calidad de ligandos en complejos de metal de transición de este tipo se toman en consideración compuestos tanto inorgánicos, como también orgánicos, a los cuales pertenecen, además de carboxilatos, principalmente compuestos con funciones primarias, secundarias y/o terciarias de amina y/o alcohol, tales como piridina, piridazina, pirimidina, pirazina, imidazol, pirazol, triazol, 2,2'-bis piridilamina, tris-(2-piridilmetil)amina, 1,4,7-triazaciclono-nano, 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano, 1,5,9-trimetil-1,5,9-triazaciclododecano, (bis-((1-metilimidazol-2-il)-metil))-(2-piridilmetil)-amina, N,N'-(bis-(1-metilimidazol-2-il)-metil)-etilendiamina, N-bis-(2-bencimidazolilmetil)-aminoetanol, 2,6-bis-(bis-(2-bencimidazolilmetil)aminometil)-4-metilfenol, N,N,N',N'-tetrakis-(2-bencimidazolilmetil)-2-hidroxi-1,3-diaminopropano, 2,6-bis-(bis-(2-piridilmetil)aminometil)-4-metilfenol, 1,3-bis-(bis-(2-bencimidazolil-metil)aminometil)-benceno, sorbitol, manitol, eritritol, adonitol, inositol, lactosa, y salenos, porfirinos y porfirinas opcionalmente sustituidos. A los ligandos neutros inorgánicos pertenecen principalmente amoníaco y agua. Si no todos los sitios de coordinación del átomo central del metal de transición están ocupados por ligandos neutros, el complejo contiene otros ligandos, de preferencia aniónicos y entre estos principalmente mono- o bidentados. Estos incluyen principalmente los haluros como fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro, y el grupo (NO₂), es decir un ligando nitro o un ligando nitrito. El grupo (NO₂) también puede estar unido a un metal de transición formando un quelato o puede formar un puente μ₁-O entre dos átomos de metal de transición de manera simétrica. Además de los ligandos antes mencionados, los complejos de metal de transición pueden portar además otros ligandos de estructura por lo regular más sencilla, principalmente ligandos aniónicos monovalentes o polivalentes. Se toman en consideración, por ejemplo, nitrato, acetato, trifluoroacetato, formiato, carbonato, citrato, oxalato, perclorato, así como aniones complejos tales como hexafluorofosfato. Los ligandos aniónicos han de suministrar el equilibrio de carga entre el átomo central de metal de transición y el sistema de ligandos. También es posible la presencia de oxo-ligandos, peroxo-ligandos e imino-ligandos. Principalmente los ligandos de este tipo también pueden tener un efecto generador de puente de modo que surgen complejos polinucleares. En el caso de complejos binucleares unidos, ambos átomos de metal no tienen que ser iguales en el complejo. Incluso es posible el empleo de complejos binucleares en los cuales los dos átomos centrales del metal de transición presentan diferentes números de oxidación. Si faltan ligandos aniónicos o la presencia de ligandos aniónicos no conduce al equilibrio de carga, en los compuestos complejos de metal de transición que han de usarse según la invención se encuentran presentes contra-iones aniónicos que neutralizan el complejo catiónico de metal de transición. Estos contra-iones aniónicos incluyen principalmente nitrato, hidróxido, hexafluorofosfato, sulfato, clorato, perclorato, los haluros tales

como fluoruro o los iones de ácidos carboxílicos como formiato, acetato, oxalato, benzoato o citrato. Ejemplos de compuestos complejos de metal de transición que pueden emplearse son cloruro de [N,N'-bis[(2-hidroxi-5-vinilfenil)-metileno]-1,2-diamino-ciclohexano]-manganeso-(III), acetato de [N,N'-bis[(2-hidroxi-5-nitrofenil)-metileno]-1,2-diamino-ciclohexano]-manganeso-(III), acetato de [N,N'-bis[(2-hidroxifenil)-metileno]-1,2-fenilendiamino]-manganeso-(III), cloruro de [N,N'-bis[(2-hidroxifenil)-metileno]-1,2-diaminociclohexano]-manganeso-(III), cloruro de [N,N'-bis[(2-hidroxifenil)-metileno]-1,2-diaminoetano]-manganeso-(III), cloruro de [N,N'-bis[(2-hidroxi-5-sulfonatofenil)-metileno]-1,2-diaminoetano]-manganeso-(III), Mangan-oxalatokomplexe, cloruro de nitropentamina-cobalto(III), cloruro de nitritopentamina-cobalto(III), cloruro de hexamina-cobalto(III), cloruro de cloropentamina-cobalto(III) así como el peroxo-complejo $[(\text{NH}_3)_5\text{Co-O-O-Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_4$.

En calidad de enzimas que pueden usarse en los productos se toman en consideración aquellas de la clase de las proteasas, amilasas, lipasas, cutinasas, pululaninas, hemicelulasas, celulasas, oxidasas, laacasas y peroxidadas, así como sus mezclas. Particularmente son adecuadas sustancias activas obtenidas de hongos o bacterias como Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis, Bacillus lentus, Streptomyces griseus, Humicola lanuginosa, Humicola insolens, Pseudomonas pseudoalcaligenes, Pseudomonas cepacia o Coprinus cinereus. Las enzimas pueden estar adsorbidas sobre materiales soporte y/o incrustadas en sustancias para recubrimiento para protegerlas frente a una desactivación prematura. En los detergentes o productos de limpieza según la invención se encuentran contenidas preferentemente en cantidades hasta de 5 % en peso, principalmente de 0,002 % en peso a 4 % en peso. Si el producto según la invención contiene proteasa, de preferencia presenta una actividad proteolítica en el intervalo de aproximadamente 100 PE/g hasta aproximadamente 10 000 PE/g, principalmente 300 PE/g a 8000 PE/g. Si han de emplearse varias enzimas en el producto según la invención, esto puede realizarse incorporando las dos o más enzimas separadas o fabricadas por separado de manera conocida o mediante todos o más enzimas fabricadas conjuntamente en un material granulado.

Para ajustar un valor de pH deseado que no resulta por sí mismo mezclando los demás componentes, los productos según la invención pueden contener ácidos compatibles con el sistema y con el ambiente, principalmente ácido cítrico, ácido acético, ácido tartárico, ácido málico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido succínico, ácido glutárico y/o ácido adipico, pero también ácidos minerales, principalmente ácido sulfúrico o bases, principalmente hidróxidos de amonio o metales alcalinos. Reguladores de pH de este tipo se encuentran contenidos en los productos según la invención en cantidades que preferentemente no superan 20 % en peso, principalmente de 1,2 % en peso a 17 % en peso.

Los inhibidores de aparición de color gris tienen la tarea de mantener la mugre disuelta de las fibras textiles suspendida en el licor de lavado. Para esto son adecuados los coloides hidrosolubles, generalmente de naturaleza orgánica, por ejemplo, almidón, cola, gelatina, sales de ácidos éter-carboxílicos o ácidos éter-sulfónicos del almidón o de la celulosa o sales de ésteres ácidos de ácido sulfúrico de celulosa o de almidón. Las poliamidas que contienen grupos ácidos, hidrosolubles también son adecuadas para este propósito. Además, también pueden usarse otros derivados de almidón, distintos de los antes mencionados, por ejemplo, almidones de aldehído. Se prefieren éteres de celulosa, tales como carboximetilcelulosa (sal de Na), metilcelulosa, hidroxialquilcelulosa y éteres mixtos tales como metilhidroxietilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, metilcarboximetilcelulosa y sus mezclas, por ejemplo, en cantidades de 0,1 a 5 % en peso, con respecto al producto.

Los productos pueden contener, si se desea, un inhibidor habitual de transferencia de color, de preferencia en cantidades hasta de 2% en peso, principalmente 0,1 % en peso a 1 % en peso, el cual se selecciona, en una configuración preferida, de los polímeros de vinilpirrolidona, vinilimidazol, vinilpiridina-N-óxido o los copolímeros de estos. Son útiles tanto polivinilpirrolidonas con pesos molares de 15 000 g/mol a 50 000 g/mol, como también polivinilpirrolidonas con pesos molares más altos, por ejemplo, hasta además de 1 000 000 g/mol, principalmente de 1 500 000 g/mol a 4 000 000 g/mol, copolímeros de N-vinilimidazol/N-vinilpirrolidona, poliviniloxazolidonas, copolímeros a base de monómeros de vinilo y carboxamidas, poliamidas y poliésteres que contienen grupos pirrolidona, poliamidoaminas y polietileniminas injertadas, poliamina-polímeros de N-óxido y polialcoholes vinílicos. Sin embargo, también pueden emplearse sistemas enzimáticos que comprenden una peroxidasa y peróxido de hidrógeno, o bien una sustancia que suministra peróxido de hidrógeno en agua. La adición de un compuesto mediador para la peroxidasa, por ejemplo, de una acetosiringona, de un derivado de fenol o de una fenotiazina o fenoxazina, es preferida en este caso, en donde también pueden emplearse adicionalmente sustancias activas inhibitorias de transferencia de color poliméricas mencionadas antes. Polivinilpirrolidona presenta de preferencia una masa molecular promedio en el intervalo de 10 000 g/mol a 60 000 g/mol, principalmente en el intervalo de 25 000 g/mol a 50 000 g/mol. Entre los polímeros se prefieren aquellos de vinilpirrolidona y vinilimidazol en proporción molar de 5:1 a 1:1 con una masa molar promedio en el intervalo de 5 000 g/mol a 50 000 g/mol, principalmente 10 000 g/mol a 20 000 g/mol. En formas preferidas de realización de la invención los detergentes se encuentran, no obstante, libres de inhibidores de transferencia de color adicionales de este tipo.

Los detergentes pueden contener en calidad de abrillantadores ópticos, por ejemplo, derivados del ácido diaminoestilbenodisulfónico o sus sales de metal alcalino, aunque para el empleo en calidad de detergentes de color preferentemente se encuentran libres de abrillantadores ópticos. Son adecuadas, por ejemplo, sales del ácido 4,4'-bis(2-anilino-4-morfolino-1,3,5-triazinil-6-amino)estilbeno-2,2'-disulfónico o compuestos con estructura similar que en lugar del grupo morfolino tienen un grupo dietanolamino, un grupo metilamino, un grupo anilina o un grupo 2-metoxietilamino. Además, pueden estar presentes abrillantadores del tipo de los difenilestirilo sustituidos, por ejemplo,

las sales alcalinas del 4,4'-bis(2-sulfoestiril)-difenilo, 4,4'-bis(4-clor-3-sulfoestiril)-difenilo, o 4-(4-cloroestiril)-4'-(2-sulfostiril)-difenilo. También pueden usarse mezclas de los abrillantadores ópticos antes mencionados.

5 Principalmente al emplear en procedimientos mecanizados puede ser ventajoso adicionar inhibidores de espuma habituales a los productos. Como inhibidores de espuma son adecuados, por ejemplo, jabones de origen natural o sintético que presentan una fracción alta de ácidos grasos de C₁₈-C₂₄. Inhibidores de espuma adecuados que no son del tipo tensioactivo son, por ejemplo, órgano-polisiloxanos y sus mezclas con ácido silícico microfino silanizado, así como parafinas, ceras, ceras microcristalinas y sus mezclas con ácido silícico silanizado o alquilendiamidas de ácido bis-graso. Con ventajas también se usan mezclas de diferentes inhibidores de espuma, por ejemplo, aquellos de 10 siliconas, parafinas o ceras. Los inhibidores de espuma, principalmente inhibidores de espuma que contienen silicona y/o parafina, se unen preferentemente a una sustancia soporte granulada soluble en agua o dispersable en agua. Principalmente se prefieren aquí mezclas de parafinas y biesteariletilendiamida.

15 En una forma preferida de realización, el producto según la invención tiene forma de partículas y contiene, además del tensioactivo de la fórmula general (I), agentes secuestrantes, principalmente en una cantidad en el intervalo de 1 % en peso a 60 % en peso.

20 En otra forma preferida de realización, un producto según la invención es líquido y contiene 1% en peso a 90 % en peso, principalmente 10 % en peso a 85 % en peso, preferiblemente 25 % en peso a 75 % en peso, y de modo particularmente preferido 35 % en peso a 65 % en peso de agua, disolvente miscible con agua o de una mezcla de agua y disolvente miscible con agua. Los disolventes miscibles con agua incluyen, por ejemplo, alcoholes monohídricos con 1 a 4 átomos de C, principalmente metanol, etanol, isopropanol y ter-butanol, dioles y trioles con 2 a 4 átomos de C, principalmente etilenglicol, propilenglicol y glicerina, así como sus mezclas y los éteres derivables de las clases de compuestos mencionadas. Disolventes miscibles con agua de este tipo se encuentran presentes en 25 los productos según la invención preferentemente en cantidades no superiores a 30 % en peso, principalmente de 2 % en peso a 20 % en peso.

30 En otra forma preferida de realización, el producto según la invención se encuentra presente en porciones, listo para usar en dosis individuales, en una cámara formada por un material hidrosoluble. Una porción es una unidad de dosificación autónoma con al menos una cámara en la cual se encuentra contenido el producto que va a dosificarse. Una cámara es un espacio delimitado por paredes (por ejemplo, por una lámina), el cual también puede existir sin el producto que va a dosificarse (opcionalmente modificando su forma). Un recubrimiento de la superficie o de una capa de un recubrimiento de superficies no es, por lo tanto, una pared según la presente invención.

35 Aquí las paredes de la cámara son de un material hidrosoluble. La hidrosolubilidad del material puede determinarse con ayuda de una película cuadrada fijada en un marco cuadrado (longitud del borde en el lado interno: 20 mm) del material dicho (película: 22 x 22 mm con un grosor de 76 µm) según el siguiente protocolo de medición. Dicha película enmarcada se sumerge en 800 ml de agua destilada, templada a 20 °C, en un vaso de vidrio de 1 litro con un área de fondo circular (compañía Schott, a 100, vaso de vidrio 1000 ml, forma inferior) de modo que el área de la película 40 tensionada se dispone en ángulo recto con respecto al área de fondo del vaso de vidrio, el borde superior del marco se encuentra 1 cm por debajo de la superficie de agua y el borde inferior del marco está orientado en paralelo al área del fondo del vaso de vidrio de manera que el borde inferior del marco se extiende a lo largo del radio del área de. Del vaso de vidrio y el centro del borde inferior del marco se encuentra dispuesto encima del centro del radio del fondo del vaso de vidrio. El material se disuelve mientras se revuelve (velocidad de revolución del agitador magnético 300 rpm, barra de agitación: 5 cm de longitud) en el transcurso de 600 segundos de manera que las partículas sólidas 45 individuales ya no puedan verse a simple vista.

50 Las paredes de las cámaras y con estas las envolturas hidrosolubles de los detergentes según la invención se forma preferentemente por medio de un material hidrosoluble de lámina. Tales embalajes hidrosolubles pueden fabricarse mediante un procedimiento de sello de llenado de molde vertical o mediante procedimientos de termomoldeo.

55 El procedimiento de moldeo generalmente incluye moldear una primera capa de un material de película hidrosoluble para crear protuberancias para alojar una composición allí, envasar la composición en las protuberancias, recubrir las protuberancias que están llenas de la composición con una segunda capa hecha de un material de película hidrosoluble y sellar la primera y la segunda capa entre sí, al menos alrededor de las protuberancias.

60 El material de película hidrosoluble se selecciona preferiblemente de polímeros o mezclas de polímeros. La envoltura puede formarse a partir de uno o de dos o demás capas del material de película hidrosoluble. Los materiales de película hidrosoluble de la primera capa y de las otras capas, si tales están presentes, pueden ser iguales o diferentes.

Se prefiere que la envoltura hidrosoluble contenga polialcohol vinílico o un copolímero de polialcohol vinílico; de modo particularmente preferido se compone de polialcohol vinílico o un copolímero de polialcohol vinílico.

65 Las películas hidrosolubles para la fabricación de la envoltura hidrosoluble se basan preferiblemente en un polialcohol vinílico o un copolímero de polialcohol vinílico cuyo peso molecular se encuentre en el intervalo de 10.000 a 1.000.000

gmol⁻¹, de preferencia de 20.000 a 500.000 gmol⁻¹, de modo particularmente preferido de 30.000 a 100.000 gmol⁻¹ y principalmente de 40.000 a 80.000 gmol⁻¹.

5 La preparación de polialcohol vinílico ocurre habitualmente mediante hidrólisis del poliacetato de vinilo ya que no es posible la ruta de síntesis directa. Algo similar es válido para los copolímeros de polialcohol vinílico que, de manera correspondiente, se preparan a partir de copolímeros de poliacetato de vinilo. Se prefiere si al menos una capa de la envoltura hidrosoluble comprende un polialcohol vinílico cuyo grado de hidrólisis constituya 70 a 100 % molar, de preferencia 80 a 90 % molar, de modo particularmente preferido 81 a 89 % molar y principalmente 82 a 88 % molar.

10 Al material de película adecuado para la fabricación de la envoltura hidrosoluble pueden agregarse de manera adicional polímeros seleccionados del grupo que comprende polímeros que contienen ácido acrílico, poliácridamidas, polímeros de oxazolina, polisulfonatos de estireno, poliuretanos, poliésteres, poliéteres, poliácido láctico y/o mezclas de los polímeros anteriores. También es posible la copolimerización con acetato de vinilo de monómeros que sirven de base a tales polímeros, de manera individual o en mezclas de dos o más.

15 Los copolímeros preferidos de polialcohol vinílico comprenden, además de alcohol vinílico, un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, sus sales o ésteres. De manera particularmente preferida, tales copolímeros de polialcohol vinílico contienen, además de alcohol vinílico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico o mezclas de los mismos; entre los ésteres se prefieren ésteres alquílicos o ésteres hidroxialquílicos de C₁₋₄. Los copolímeros de polialcohol vinílico igualmente preferidos comprenden, además de alcohol vinílico, en calidad de otros monómeros, ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados. Ácidos dicarboxílicos adecuados son, por ejemplo, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico y mezclas de los mismos, en cuyo caso particularmente se prefiere ácido itacónico.

25 Películas hidrosolubles adecuadas para el empleo en las envolturas de embalajes hidrosolubles según la invención son películas que se venden por parte de la compañía MonoSol LLC, por ejemplo, bajo la denominación M8630, C8400 o M8900. Otras películas adecuadas comprenden películas con la denominación Solublon® PT, Solublon® GA, Solublon® KC o Solublon® KL de la compañía Aicello Chemical Europe GmbH o las películas VF-HP de Kuraray.

30 La porción del producto detergente o para limpieza que comprende el producto detergente o para limpieza y la envoltura hidrosoluble puede presentar una o varias cámaras. Las envolturas hidrosolubles con una cámara pueden presentar una configuración esencialmente estable en sus dimensiones, esférica, con forma elipsoide de rotación, forma cúbica, forma de paralelepípedo o forma de almohada con una forma básica circular, elíptica, cuadrada o rectangular. El producto puede estar contenido en una o varias cámaras, si están presentes, de la envoltura hidrosoluble.

35 En una forma preferida de realización, la envoltura hidrosoluble presenta dos cámaras. En esta forma de realización, ambas cámaras pueden contener respectivamente una composición parcial sólida o respectivamente una composición parcial líquida, o la primera cámara contiene una composición parcial líquida y la segunda cámara contiene una composición parcial sólida.

40 Las fracciones de los productos que están contenidos en las diferentes cámaras de una envoltura hidrosoluble con dos o más cámaras pueden presentar la misma composición. De preferencia, no obstante, los productos en una envoltura hidrosoluble con al menos dos cámaras presentan composiciones parciales que se diferencian al menos en un ingrediente y/o en el contenido de al menos un ingrediente. De preferencia, una composición parcial de tales productos según la invención presenta una enzima y/o un activador de blanqueo y otra composición parcial que está presente por separado de estos comprende un agente de blanqueo de peróxido, en cuyo caso la primera composición parcial mencionada primero principalmente no presenta agentes de blanqueo peroxídico y la composición parcial mencionada como segunda principalmente no presenta enzima ni un activador de blanqueo.

45 50 Para una aplicación, mediante el embalaje en porciones en una envoltura hidrosoluble se permite al usuario colocar una o, si se desea, varias, de preferencia una, de las porciones en la máquina lavadora o lavavajillas, principalmente en la cámara de inyección de una máquina lavadora, o en un recipiente para realizar un procedimiento manual de lavado o de limpieza. Embalajes de porciones de este tipo cumplen el deseo del usuario de una dosificación simplificada. Después de adicionar el agua, el material de envoltura se disuelve de modo que se liberan los ingredientes y pueden desplegar su acción en el líquido de lavado. Una porción envuelta de modo hidrosoluble pesa preferentemente 10 g a 35 g, principalmente 12 g a 28 g y de modo particularmente preferido 12 g a 15 g, en cuyo caso a la fracción de la envoltura hidrosoluble, contenida en el dato de peso, corresponden 0,3 g a 2,5 g, principalmente 0,7 g a 1,2 g.

55 60 La fabricación de productos sólidos según la invención no ofrece dificultades y puede efectuarse de manera conocida, por ejemplo, mediante secado por pulverización o granulación, en cuyo caso opcionalmente, más tarde, se adicionan por separado enzimas y otros ingredientes eventuales térmicamente sensibles como, por ejemplo, blanqueadores. Para la fabricación de productos con densidad aparente elevada, principalmente en el intervalo de 650 g/l a 950 g/l, se prefiere un procedimiento que presenta una etapa de extrusión.

65

Los productos líquidos o pastosos según la invención, en forma de soluciones que contienen agua (o) disolventes habituales, por lo regular se preparan mediante mezclas simple de los ingredientes que pueden colocarse en un mezclador automático en sustancia o en forma de solución.

5 Ejemplos

Ejemplo preparativo 1: obtención de 4-(3-hidroxipropil)-guayacol de la madera

10 Tal como se describe en Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 8634 a 8639, se suspendieron pellas de madera de píceas y níquel Raney en una mezcla de 2-propanol/agua y se calentaron en la autoclave durante 3 horas a 180 °C. El bioaceite obtenido fue separado del sólido remanente y a partir del mismo fue aislado cuantitativamente el 4-(3-hidroxipropil)-guayacol por medio de destilación en tubo esférico.

15 Ejemplo 2: Preparación de tensioactivos según la invención

5 mmol de 4-(3-hidroxipropil)-guayacol y 10 mmol de bromuro de 1-n-dodecilo en 125 ml de acetona seca se calentaron bajo reflujo hasta la ebullición en presencia de 15 mmol de carbonato de potasio durante 19 horas en una atmósfera de Ar. A continuación, se enfrió la mezcla de reacción, se filtró sobre Celite, el disolvente orgánico se eliminó por medio de destilación a presión normal y el bromuro de alquilo excesivo se eliminó por medio de destilación a presión reducida. El producto fue aislado por medio de destilación en tubo esférico y fue purificado por medio de cromatografía de columna. Se obtuvo 3-(4-(dodeciloxi-3-metoxifenil)propan-1-ol con un rendimiento del 91 por ciento.

1 mmol del 3-(4-(dodeciloxi-3-metoxifenil)propan-1-ol obtenido de esta manera se hizo reaccionar con 1 mmol de ácido clorosulfónico en 40 ml de éter dietílico seco durante 2 horas a temperatura ambiente. A continuación, la mezcla de reacción se neutralizó con NaOH acuoso de 2 M y el disolvente se retiró por medio de destilación hasta que el producto comenzó a cristalizarse. A continuación, se extrajo con éter de metil-ter-butilo, se separó la fase orgánica y se lavó con solución acuosa de cloruro de sodio. El disolvente se retiró y el sólido obtenido se disolvió en metanol. La solución se filtró sobre Celite y se concentró hasta secarse. Se obtuvo el tensioactivo T1 de la fórmula general (I) con R¹ = n-dodecilo, R² = OCH₃, R³ = H y M = Na con un rendimiento de 91 %.

Mediante el empleo de 2-metoxi-4-(3-hidroxipropil)-guayacol y bromuros de alquilo correspondientes se obtuvieron de manera análoga los tensioactivos según la fórmula general (I) con R¹ = n-decilo, R² = OCH₃ y R³ = H (T2), R¹ = n-tetradecilo, R² = OCH₃ y R³ = H (T3).

35 Ejemplo 3: Medición de la concentración de micela crítica (CMC)

La CMC de los tensioactivos preparados en el ejemplo 2 se determinó midiendo la tensión superficial de una solución acuosa de las sustancias como función de la concentración a 25 °C y un pH de 8,5. Para comparar, en las mismas condiciones se determinó la CMC de sulfonato de Na-dodecibenceno (V1) generado de modo petroquímico.

Tabla 1: Valores de CMC

Substancia	CMC (g/l)
V1	0,11
T1	0,01
T2	0,04
T3	0,01

Se ve que los tensioactivos según la invención presentan una CMC ostensiblemente más baja que tensioactivo generado a base de petroquímica.

45 Ejemplo 4: Medición de la tensión interfacial

La tensión interfacial respectivamente de una solución acuosa de las sustancias mencionadas en el ejemplo 3 (concentración respectivamente de 1 g/l) frente a trioleína a pH 8,5 y 25°C se midió por medio del procedimiento Spinning Drop (gota giratoria). Después de 20 minutos, se obtuvieron los valores indicados en la tabla 2.

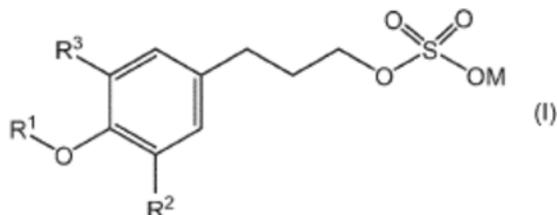
Tabla 2: Valores de tensión interfacial

Substancia	γ (mN/ml)
V1	0,5
T1	0,8
T2	0,6
T3	0,7

Se ve que los tensioactivos según la invención presentan tensiones interfaciales que no se desvían esencialmente de aquellas de los tensioactivos generados a base petroquímica, empleados frecuentemente.

REIVINDICACIONES

1. Tensioactivo aniónico de la fórmula general (I),

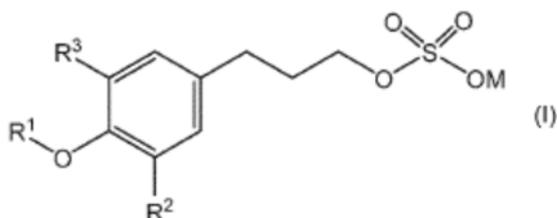


5

en la cual R¹ representa un residuo de alquilo lineal o ramificado con 6 a 20, principalmente 10 a 16 átomos de C, R² y R³, independientemente entre sí, representan H o H₃CO, y M representa hidrógeno, un metal alcalino o una agrupación N⁺R⁴R⁵R⁶, en la cual R⁴, R⁵ y R⁶, independientemente entre sí, representan hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de C o un grupo hidroxialquilo con 2 a 6 átomos de C.

10

2. Procedimiento para la preparación de un tensioactivo aniónico de la fórmula general (I),

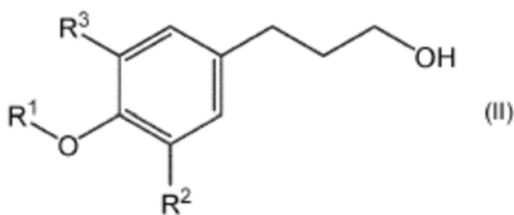


15

en la cual R¹ representa un residuo alquilo lineal o ramificado con 6 a 20, principalmente 10 a 16 átomos de C, R² y R³, independientemente entre sí, representan H o H₃CO, y M representa hidrógeno, un metal alcalino o una agrupación N⁺R⁴R⁵R⁶, en la cual R⁴, R⁵ y R⁶, independientemente entre sí, representan hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de C o un grupo hidroxialquilo con 2 a 6 átomos de C,

20

mediante sulfatación de un compuesto de la fórmula general (II),

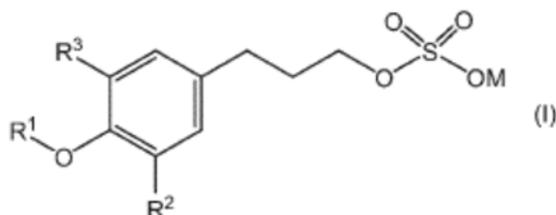


25

en la cual R¹ representa un residuo alquilo lineal o ramificado con 6 a 20, principalmente 10 a 16 átomos de C, y R² y R³, independientemente entre sí, representan H o H₃CO, con un agente de sulfatación y opcionalmente neutralización mediante reacción subsiguiente con MOH, en donde M representa un metal alcalino o una agrupación N⁺R⁴R⁵R⁶, en la cual R⁴, R⁵ y R⁶, independientemente entre sí, representan hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de C o un grupo hidroxialquilo con 2 a 6 átomos de C.

30

3. Detergente o producto de limpieza que contienen un tensioactivo aniónico de la fórmula general (I),



en la cual R¹ representa un residuo alquilo lineal o ramificado con 6 a 20, principalmente 10 a 16 átomos de C, R² y R³, independientemente entre sí, representan H o H₃CO, y M representa hidrógeno, un metal alcalino o una agrupación N⁺R⁴R⁵R⁶, en la cual R⁴, R⁵ y R⁶, independientemente entre sí, representan hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de C o un grupo hidroxialquilo con 2 a 6 átomos de C.

5 4. Producto según la reivindicación 3, caracterizado porque contiene 1 % en peso a 99 % en peso, principalmente 3 % en peso a 85 % en peso, del tensioactivo de la fórmula general (I).

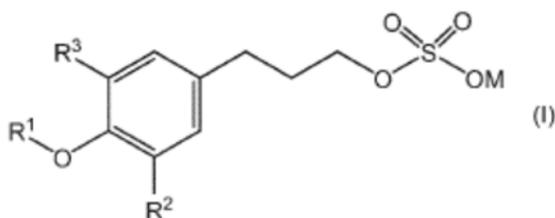
10 5. Producto según la reivindicación 3 o 4, caracterizado porque adicionalmente contiene hasta 99 % en peso, principalmente 2 % en peso a 85 % en peso, de otro tensioactivo.

6. Producto según una de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizado porque tiene forma de partículas y un agente secuestrante, principalmente en una cantidad en el intervalo de 1 % en peso a 60 % en peso.

15 7. Producto según una de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizado porque es líquido y contiene 1% en peso a 90 % en peso, principalmente 10 % en peso a 85 % en peso de agua, disolvente miscible con agua o una mezcla de agua y disolvente miscible con agua.

20 8. Producto según una de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizado porque se encuentra presente en forma de porciones listas para una dosis individual en una cámara formada por un material hidrosoluble.

9. Uso de un tensioactivo aniónico de la fórmula general (I),



25 en la cual R¹ representa un residuo alquilo lineal o ramificado con 6 a 20, principalmente 10 a 16 átomos de C, R² y R³, independientemente entre sí, representan H o H₃CO, y M representa hidrógeno, un metal alcalino o una agrupación N⁺R⁴R⁵R⁶, en la cual R⁴, R⁵ y R⁶, independientemente entre sí, representan hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de C o un grupo hidroxialquilo con 2 a 6 átomos de C, para incrementar el rendimiento de los detergentes o los productos para limpieza durante el lavado de ropa o la limpieza de superficies duras.

30