



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 275 207**

51 Int. Cl.:  
**C11D 3/22** (2006.01)  
**C11D 3/39** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04707138 .6**  
86 Fecha de presentación : **31.01.2004**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1592763**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **09.11.2005**

54 Título: **Agente de lavado, que contiene agentes de blanqueo, con derivado de la celulosa con capacidad para el desprendimiento de la suciedad, con actividad sobre el algodón.**

30 Prioridad: **10.02.2003 DE 103 05 306**  
**31.10.2003 DE 103 51 322**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.06.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.06.2007**

73 Titular/es:  
**Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**  
**Henkelstrasse 67**  
**40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es: **Penninger, Josef**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 275 207 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Agente de lavado, que contiene agentes de blanqueo, con derivado de la celulosa con capacidad para el desprendimiento de la suciedad, con actividad sobre el algodón.

La presente invención se refiere al empleo de determinados derivados de la celulosa, con capacidad para el desprendimiento de la suciedad, para el refuerzo del rendimiento de limpieza de los agentes de lavado, que contienen agentes de blanqueo, en el lavado de los textiles, especialmente aquellos que estén constituidos por algodón o que contengan algodón, así como a agentes de lavado y de blanqueo, que contengan agentes de blanqueo, que contengan dichos derivados de la celulosa con capacidad para el desprendimiento de la suciedad.

Los agentes de lavado, que contienen componentes imprescindibles para el proceso de lavado, tales como tensioactivos y materiales adyuvantes contienen, por regla general, otros componentes que puede reunirse bajo la expresión de productos auxiliares para el lavado y que abarcan grupos de productos activos tan diversos como los reguladores de la espuma, los inhibidores del agrisado, los agentes de blanqueo, los activadores de blanqueo y los inhibidores contra el corrido de los colores. A tales productos auxiliares pertenecen también las sustancias que proporcionan a las fibras de la colada propiedades repelentes a la suciedad y que, cuando estén presentes durante el proceso del lavado, favorecen la capacidad para el desprendimiento de la suciedad de los restantes componentes de los agentes de lavado. Lo mismo es válido, correspondientemente, también para los agentes de limpieza para superficies duras. Tales sustancias con capacidad para el desprendimiento de la suciedad se denominan frecuentemente como productos activos "Soil-Release" o como "Soil-Repellents" debido a su capacidad para dar un acabado, que repele la suciedad, a las superficies tratadas, por ejemplo a las fibras. De este modo, se conoce, por ejemplo, por la solicitud de patente norteamericana US 4 136 038 el efecto de la capacidad para el desprendimiento de la suciedad de la metilcelulosa. La solicitud de patente europea EP 0 213 729 divulga la redeposición disminuida cuando se utilicen agentes de lavado que contengan una combinación de jabones y de tensioactivos no iónicos con alquil-hidroxiálquil-celulosas. Se conocen por la solicitud de patente europea EP 0 213 730 agentes para el tratamiento de los textiles, que contienen tensioactivos catiónicos y éteres de celulosa no iónicos con valores HLB desde 3,1 hasta 3,8. La memoria descriptiva de la patente norteamericana US 4 000 093 divulga agentes de lavado que contienen desde un 0,1% en peso hasta un 3% en peso de alquil-celulosas, de hidroxiálquil-celulosas o de alquil-hidroxiálquil-celulosas así como desde un 5% en peso hasta un 50% en peso de tensioactivos, estando constituido el componente tensioactivo esencialmente por sulfatos de alquilo con 10 hasta 13 átomos de carbono y hasta un 5% en peso de sulfatos de alquilo con 14 átomos de carbono y una proporción menor que el 5% en peso de sulfatos de alquilo con restos alquilo con 15 y más átomos de carbono. La memoria descriptiva de la patente norteamericana US 4 174 305 divulga agentes de lavado que contienen desde un 0,1% en peso hasta un 3% en peso de alquil-celulosas, de hidroxiálquil-celulosas o de alquil-hidroxiálquil-celulosas así como desde un 5% en peso hasta un 50% en peso de tensioactivos, estando constituido el componente tensioactivo esencialmente por bencenosulfonatos de alquilo con 10 hasta 12 átomos de carbono y una proporción menor que el 5% en peso de bencenosulfonatos de alquilo con restos alquilo con 13 y más átomos de carbono. La memoria descriptiva de la patente europea EP 0 271 312 se refiere a productos activos con capacidad para el desprendimiento de la suciedad, entre los que se encuentran los alquiléteres de la celulosa y los hidroxiálquiléteres de la celulosa (con DS 1,5 hasta 2,7 y pesos moleculares desde 2.000 hasta 100.000) tales como la metilcelulosa y la etilcelulosa, que deben emplearse con agentes de blanqueo peroxigenados en una proporción de mezcla (referido al contenido en oxígeno activo en el agente de blanqueo) desde 10:1 hasta 1:10. La solicitud de patente europea EP 0 634 481 se refiere a un agente de lavado, que contiene percarbonatos alcalinos y uno o varios derivados de la celulosa no iónicos. Entre estos últimos se han divulgado expresamente tan solo la hidroxietilcelulosa, la hidroxipropilcelulosa y la metilcelulosa así como -en el ámbito de los ejemplos- la metil-hidroxietilcelulosa Tylose<sup>®</sup> MH50, la hidroxipropil-metilcelulosa Methocel<sup>®</sup> F4M y la hidroxibutil-metilcelulosa. Se conocen por la memoria descriptiva de la patente europea EP 0 948 591 B1 un agente de lavado en forma líquida o granulada, que proporciona a los tejidos y a los textiles, que son lavados con el mismo, ventajas en cuanto al aspecto de los textiles tales como una disminución de la formación de bolitas/pelusilla, efecto contra la pérdida de los colores, estabilidad mejorada frente al rozamiento y/o suavidad mejorada y que contiene desde un 1 hasta un 80% en peso de tensioactivos, desde un 1 hasta un 80% en peso de adyuvantes orgánicos o inorgánicos, desde un 0,1 hasta un 80% en peso de un éter de la celulosa hidrófobo, modificado de manera no iónica con un peso molecular desde 10.000 hasta 2.000.000, consistiendo la modificación en la presencia de unidades de éteres de óxido de etileno o de 2-óxido de propileno, en caso dado oligomerizados (grado de oligomerización de hasta 20 inclusive) y de substituyentes alquilo con 8 hasta 24 átomos de carbono y teniendo que estar presentes los substituyentes de alquilo en cantidades desde un 0,1 hasta un 5% en peso, referido al material de éter de celulosa.

Debido a su similitud química con respecto a las fibras de poliéster en los textiles constituidos por este material, los productos activos con capacidad para el desprendimiento de la suciedad, especialmente activos son los copoliésteres, que contengan unidades de ácidos dicarboxílicos, unidades de alquilenglicol y unidades de polialquilenglicol. Se conocen desde hace mucho tiempo los copoliésteres, con capacidad para el desprendimiento de la suciedad, del tipo citado así como también su empleo en agentes para el lavado.

De este modo, por ejemplo, la solicitud de patente alemana publicada, no examinada DT 16 17 141 describe un procedimiento de lavado con empleo de copolímeros de tereftalato de polietileno-polioxi-etilenglicol. La solicitud de patente alemana publicada, no examinada DT 22 00 911 se refiere a agentes de lavado que contienen tensioactivos no iónicos y un polímero mixto constituido por polioxi-etilenglicol y por tereftalato de polietileno. En la solicitud de patente alemana publicada, no examinada DT 22 53 063 se han citado agentes ácidos para el acabado de los textiles, que contienen un copolímero constituido por un ácido carboxílico dibásico y por un alquilenpoliglicol o por

un cicloalquilenpoliglicol así como, en caso dado, por un alquilenglicol o por un cicloalquilenglicol. Se han descrito en la memoria descriptiva de la patente alemana DE 28 57 292 polímeros constituidos por tereftalato de etileno y por tereftalato de óxido de polietileno, en los cuales las unidades de polietilenglicol presentan pesos moleculares desde 750 hasta 5.000 y siendo la proporción molar entre el tereftalato de etileno y el tereftalato de óxido de polietileno desde 50:50 hasta 90:10, y su empleo en agentes de lavado. Según la solicitud de patente alemana publicada, no examinada DE 33 24 258 pueden emplearse en agentes de lavado polímeros con pesos moleculares desde 15.000 hasta 50.000 constituidos por tereftalato de etileno y por tereftalato de óxido de polietileno, presentando las unidades de polietilenglicol pesos moleculares desde 1.000 hasta 10.000 y siendo la proporción molar entre el tereftalato de etileno y el tereftalato de óxido de polietileno desde 2:1 hasta 6:1. La patente europea EP 066 944 se refiere a agentes para el tratamiento de los textiles, que contienen un copoliéster constituido por etilenglicol, polietilenglicol, ácidos dicarboxílicos aromáticos y ácidos dicarboxílicos aromáticos sulfonados en determinadas proporciones molares. Se conocen por la patente europea EP 185 427 poliésteres cerrados en los extremos con grupos metilo o con grupos etilo con unidades de tereftalato de etileno y/o de tereftalato de polietileno y de tereftalato de óxidos de polietileno y agentes de lavado que contienen tales polímeros Soil-release. La patente europea EP 241 984 se refiere a un poliéster que contiene, además de grupos de óxido de etileno y unidades de ácido tereftálico, también unidades de etileno substituidas así como unidades de glicerina. Se conocen por la patente europea EP 241 985 poliésteres que contienen, además de grupos de óxido de etileno y de unidades de ácido tereftálico, grupos de 1,2-propileno, de 1,2-butileno y/o de 3-metoxi-1,2-propileno así como unidades de glicerina y que están cerrados en los grupos extremos con grupos alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono. La memoria descriptiva de la patente europea EP 253 567 se refiere a polímeros Soil-release con un peso molecular desde 900 hasta 9.000 constituidos por tereftalato de etileno y por tereftalato de óxido de polietileno, presentando las unidades de polietilenglicol pesos moleculares desde 300 hasta 3.000 y siendo la proporción molar entre el tereftalato de etileno y el tereftalato de óxido de polietileno desde 0,6 hasta 0,95. Se conocen por la solicitud de patente europea EP 272 033 poliésteres cerrados en los grupos extremos, al menos parcialmente, por restos alquilo o acilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, con unidades de tereftalato de poli-propileno y de tereftalato de polioxietileno. La patente europea EP 274 907 describe poliésteres Soil-release que contienen tereftalato, cerrados en los grupos extremos por sulfoetilo. En la solicitud de patente europea EP 357 280 se preparan poliésteres Soil-release mediante sulfonación de los grupos extremos insaturados, con unidades de tereftalato, de alquilenglicol y de poli-glicol con 2 a 4 átomos de carbono. La solicitud de patente alemana DE 26 55 551 describe la conversión de tales poliésteres con polímeros que contienen grupos de isocianato y el empleo de los polímeros, preparados de este modo, contra la reabsorción de la suciedad durante el lavado de fibras sintéticas. Se conocen por la memoria descriptiva de la patente alemana DE 28 46 984 agentes de lavado que contienen como polímero con capacidad para el desprendimiento de la suciedad, un producto de reacción de un poliéster con un polímero, que contiene grupos isocianato en los extremos, obtenido a partir de un diisocianato y de un macrodiol no iónico, hidrófilo.

Los polímeros, conocidos por este ingente estado de la técnica, presentan el inconveniente de que no tienen ninguna actividad o únicamente tienen una actividad insuficiente en aquellos textiles que no estén constituidos por poliésteres o que no estén constituidos al menos en una parte preponderante por poliésteres. Una gran parte de los textiles actuales está constituida, sin embargo, por algodón o por tejidos mixtos de algodón-poliéster, de manera que existe la necesidad de productos activos con capacidad para el desprendimiento de la suciedad que tengan una actividad mejorada especialmente en el caso de las suciedades grasas sobre textiles de este tipo. Además tales productos activos, con capacidad para el desprendimiento de la suciedad, no solamente deben ser estables en presencia de los agentes de blanqueo, contenidos normalmente en los agentes de lavado, sino que precisamente deben presentar una actividad especialmente buena en tales agentes que contienen agentes de blanqueo y sería incluso deseable que mejorasen o que al menos no perjudicasen la actividad del agente de blanqueo.

Sorprendentemente se ha encontrado que esta tarea puede resolverse mediante el empleo de determinados derivados de la celulosa.

El objeto de la invención es el empleo de una combinación formada por derivados de la celulosa con capacidad para el desprendimiento de la suciedad, que pueden obtenerse mediante alquilación e hidroxialquilación de la celulosa, y agentes de blanqueo para reforzar el rendimiento de la limpieza de los agentes de lavado durante el lavado de textiles que estén constituidos, especialmente, por algodón o que contengan algodón.

Otro objeto de la invención consiste en un procedimiento para el lavado de textiles, en el que se emplea un agente de lavado, que contiene agentes de blanqueo, y un derivado de la celulosa con capacidad para el desprendimiento de la suciedad, que puede obtenerse mediante la alquilación y la hidroxialquilación de la celulosa. Este procedimiento puede llevarse a cabo manualmente o, preferentemente, con ayuda de una máquina lavadora doméstica, usual. En este caso es posible emplear simultáneamente o de manera sucesiva el agente de lavado que contiene los agentes de blanqueo y el derivado de la celulosa con capacidad para el desprendimiento de la suciedad. La aplicación simultánea puede llevarse a cabo de manera especialmente ventajosa mediante el empleo de un agente de lavado, que contenga agentes de blanqueo, que contenga el derivado de celulosa con capacidad para el desprendimiento de la suciedad.

El efecto reforzador del rendimiento de lavado de los derivados de la celulosa a ser empleados según la invención está especialmente marcado en el caso de aplicaciones múltiples, es decir especialmente para la eliminación de suciedades de textiles correspondientes, que ya hayan sido lavados y/o tratados finalmente en presencia del derivado de la celulosa, antes de quedar expuestos a la suciedad. En relación con el tratamiento final debe indicarse que puede realizarse el aspecto, considerado positivo, incluso por medio de un procedimiento de lavado en el cual se ponga en contacto el textil, tras el programa de lavado propiamente dicho, que se realice con ayuda de un agente de lavado que

contenga agentes de blanqueo - que puede contener un derivado de celulosa citado, pero que, en este caso, también puede estar exento del mismo -, con un agente para el tratamiento final, por ejemplo en el ámbito de una etapa de suavizado por aclarado, que contenga un derivado de la celulosa a ser empleado según la invención. También en esta forma de proceder se presenta durante el proceso de lavado subsiguiente el efecto reforzante del rendimiento del lavado de los derivados de la celulosa a ser empleados según la invención aún cuando, en caso deseado, se utilice de nuevo un agente de lavado que contenga agentes de blanqueo pero sin que se utilice un agente de lavado con uno de los derivados de la celulosa citados.

Los derivados de la celulosa preferentes son aquellos que están alquilados con grupos con 1 hasta 10 átomos de carbono, especialmente con grupos con 1 hasta 3 átomos de carbono y además portan grupos de hidroxialquilo con 2 hasta 10 átomos de carbono, especialmente grupos hidroxialquilo con 2 hasta 3 átomos de carbono. Éstos pueden obtenerse de manera conocida mediante la reacción de la celulosa con los correspondientes agentes de alquilación, preferentemente con halogenuros de alquilo o con sulfatos de alquilo y a continuación conversión con los óxidos de alquilo correspondientes, tales como por ejemplo el óxido de etileno y/o el óxido de propileno. En una forma preferente de realización de la invención están contenidos en el derivado de la celulosa en promedio desde 0,5 hasta 2,5, especialmente desde 1 hasta 2 grupos alquilo y desde 0,02 hasta 0,5, especialmente desde 0,05 hasta 0,3 grupos hidroxialquilo por unidad monómera de anhidroglicosa. Los pesos moleculares medios de los derivados de la celulosa, empleados según la invención, se encuentran comprendidos, preferentemente, en el intervalo desde 10.000 D hasta 150.000 D, especialmente desde 40.000 D hasta 120.000 D y, de forma especialmente preferente, en el intervalo desde 80.000 D hasta 110.000 D. La determinación del grado de polimerización o bien del peso molecular del derivado de la celulosa con capacidad para el desprendimiento de la suciedad se basa en la determinación del índice de viscosidad límite en soluciones suficientemente diluidas por medio de un viscosímetro capilar Ubbelohde (capilar 0c). Mediante el empleo de una constante [H. Staudinger y F. Reinecke, "Über Molekulargewichtsbestimmung an Celluloseethern" (Sobre la determinación de los pesos moleculares en los éteres de celulosa), Liebigs Annalen der Chemie 535, 47 (1938)] y de un factor de corrección [F. Rodriguez y L. A. Goettler, "The Flow of Moderately Concentrated Polymer Solutions in Water" (El flujo de soluciones polímeras moderadamente concentradas en agua), Transactions of the Society of Rheology VIII, 3 17 (1964)] puede calcularse a partir del mismo el grado de polimerización así como, teniéndose con consideración el grado de sustitución (DS y MS), el peso molecular correspondiente.

Los derivados de la celulosa, empleados según la invención, pueden obtenerse, como se ha indicado, por vías sencillas y son inocuos desde el punto de vista ecológico y toxicológico. Éstos conducen a un desprendimiento de las suciedades, especialmente de grasa y de productos cosméticos, sobre algodón o bien sobre tejidos que contengan algodón, de una manera significativamente mejor que en el caso del empleo de los compuestos conocidos hasta ahora para esta finalidad. Alternativamente pueden ahorrarse cantidades significativas de tensioactivos con capacidades comparables para el desprendimiento de la grasa.

El empleo según la invención puede llevarse a cabo en el ámbito de un proceso de lavado de tal manera, que se añadan un agente de blanqueo y un derivado de la celulosa a un baño que contenga agentes de lavado, añadirse por separado el derivado de la celulosa a un baño que contenga agentes de blanqueo y agentes de lavado o, preferentemente, se incorpora el derivado de la celulosa al baño como parte integrante de un agente de lavado, que contenga agentes de blanqueo. Otro objeto de la invención consiste, por lo tanto, en un agente de lavado, que contiene agentes de blanqueo, que contiene uno de los derivados de la celulosa anteriormente descritos.

El empleo, según la invención, en el ámbito de un procedimiento para el tratamiento final de los textiles puede llevarse a cabo correspondientemente de tal manera, que se añada por separado el derivado de la celulosa al baño de enjuagado, que se utiliza tras el programa de lavado que se lleva a cabo con aplicación de un agente de lavado, que contenga agentes de blanqueo, o se aplica como parte integrante del agente para el tratamiento final de la colada, especialmente de un suavizado por aclarado. En este aspecto de la invención, el agente de lavado, que contiene agentes de blanqueo, citado, puede contener igualmente un derivado de la celulosa a ser empleado según la invención, sin embargo también puede estar exento del mismo. A la inversa, el citado agente para el tratamiento final de la colada puede contener también un agente de blanqueo, sin embargo también puede estar exento del mismo.

Un agente, que contenga un derivado de la celulosa a ser empleado según la invención o que se utilice junto con éste o bien que se aplique en el procedimiento según la invención, contiene agentes de blanqueo, preferentemente a base de peroxígeno, especialmente en cantidades comprendidas en el intervalo desde un 5% en peso hasta un 70% en peso, así como en caso dado activadores de blanqueo, especialmente en cantidades en el intervalo desde un 2% en peso hasta un 10% en peso. Los agentes de blanqueo, que entran en consideración son, preferentemente, los compuestos peroxigenados que se utilizan por regla general en los agentes de lavado tales como ácidos percarboxílicos, por ejemplo el ácido dodecanodiperoico o el ácido ftaloilaminoperoxicaprónico, el peróxido de hidrógeno, los perboratos alcalinos, que pueden presentarse en forma de tetrahidratos o de monohidratos, los percarbonatos, los perpirofosfatos y los persilicatos, que se presentan por regla general como sales alcalinas, especialmente como sales de sodio. Tales agentes de blanqueo se utilizan en los agentes de blanqueo, que contienen un derivado de la celulosa empleado según la invención, preferentemente en cantidades de hasta un 25% en peso inclusive, especialmente de hasta un 15% en peso inclusive y, de forma especialmente preferente, desde un 5% en peso hasta un 15% en peso, referido respectivamente al conjunto del agente, empleándose especialmente los percarbonatos. Los componentes facultativamente presentes de los activadores de blanqueo comprenden los compuestos usualmente empleados de N-acilo o de O-acilo, por ejemplo alquilendiaminas poliacyladas, especialmente la tetraacetiletildiamina, los glicolurilos acilados, especialmente el

## ES 2 275 207 T3

tetraacetilglicolurilo, las hidantoinas N-aciladas, las hidrazidas, los triazoles, los urazoles, las dicetopiperazinas, las sulfurilamidas y los cianuratos, además los anhídridos de los ácidos carboxílicos, especialmente el anhídrido del ácido ftálico, los ésteres de los ácidos carboxílicos, especialmente el fenolsulfonato de isononanoilo sódico, y los derivados sacáricos acilados, especialmente la penta-acetilglucosa, así como los derivados catiónicos del nitrilo tales como las sales del trimetilamonioacetnitrilo. Los activadores de blanqueo pueden haber sido recubiertos de manera  
5 conocida con substancias de recubrimiento o bien pueden haber sido granulados para evitar la interacción con los percompuestos durante el almacenamiento, siendo especialmente preferente la tetraacetiltilendiamina, granulada con ayuda de la carboximetilcelulosa, con tamaños medios de grano desde 0,01 mm hasta 0,8 mm, tal como la que puede ser fabricada por ejemplo según el procedimiento descrito en la memoria descriptiva de la patente europea EP 37 026, la 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina granulada, como la que puede ser fabricada según el procedimiento  
10 descrito en la memoria descriptiva de la patente alemana DD 255 884 y/o el triaquilamonioacetnitrilo confeccionado en forma de partículas según el procedimiento descrito en la solicitudes de patente internacionales WO 00/50553, WO 00/50556, WO 02/12425, WO 02/12426 o WO 02/26927. Tales activadores de blanqueo están contenidos en los agentes de lavado preferentemente en cantidades de hasta un 8% en peso, especialmente desde un 2% en peso hasta un 6% en peso, referido respectivamente al conjunto del agente.

Los agentes de lavado, que contienen agentes de blanqueo, que contienen los derivados de la celulosa a ser empleados, según la invención, o que se emplean junto con los mismos o bien que se aplican en el procedimiento según la invención, pueden contener todos los componentes restantes, usuales en tales agentes, que no interaccionen de manera  
20 indeseable con el derivado de la celulosa según la invención. Preferentemente se incorporará en los agentes de lavado, según la invención, en cantidades desde un 0,1% en peso hasta un 5% en peso, especialmente desde un 0,5% en peso hasta un 2,5% en peso.

Sorprendentemente, se ha encontrado que tales derivados de la celulosa, con las propiedades anteriormente citadas, influyen positivamente sobre el efecto de determinados componentes, diferentes, de los agentes de lavado y de limpieza y que, a la inversa, el efecto del derivado de la celulosa Soil-release activo sobre el algodón, se refuerza todavía más por medio de determinados componentes diferentes de los agentes de lavado. Estos efectos se presentan especialmente en el caso de los productos activos enzimáticos, especialmente de las proteasas y de las lipasas, en el caso de los adyuvantes orgánicos solubles en agua, especialmente a base de hidratos de carbono oxidados o de policarboxilatos  
30 polímeros, en el caso de los tensioactivos aniónicos sintéticos del tipo sulfato y sulfonato, en el caso de los inhibidores del corrido de los colores, por ejemplo en el caso de los polímeros o de los copolímeros de la vinilpirrolidona, de la vinilpiridina o del vinilimidazol o de las polibetaínas correspondientes, y en el caso de los inhibidores del agrisado, por ejemplo con otros éteres de la celulosa, especialmente aniónicos, tal como la carboximetilcelulosa, con lo cual es preferente el empleo de al menos uno de los otros componentes citados junto con los derivados de la celulosa, a ser empleados según la invención.

En una forma preferente de realización, un agente según la invención, un agente empleado según la invención o un agente empleado en un procedimiento según la invención, contiene tensioactivos no iónicos, elegidos entre los alquilpoliglicósidos grasos, los alquilpolialcoxilatos grasos, especialmente los alquilpolietoxilatos y/o los alquilpolipropoxilatos grasos, las polihidroxiámidas de ácidos grasos y/o los productos de etoxilación y/o los productos de propoxilación de las alquilaminas grasas, los dioles vecinales, los ésteres de alquilo de los ácidos grasos y/o las amidas de los ácidos grasos así como sus mezclas, especialmente en una cantidad en el intervalo desde 2% en peso hasta  
40 25% en peso.

Otra forma de realización de tales agentes abarca la presencia de tensioactivos aniónicos sintéticos del tipo sulfato y/o sulfonato, especialmente los alquilsulfatos grasos, los alquilétersulfatos grasos, los ésteres de los ácidos sulfograsos y/o las disales de los ácidos sulfograsos, especialmente en una cantidad en el intervalo desde un 2% en peso hasta un 25% en peso. Preferentemente se elegirá el tensioactivo aniónico entre los sulfatos de alquilo o bien de alquenilo y/o entre los étersulfatos de alquilo o bien de alquenilo, en los cuales los grupos alquilo o bien alquenilo tengan desde 8  
50 hasta 22, especialmente desde 12 hasta 18 átomos de carbono. Éstos están constituidos, usualmente, por substancias que no son individuales, sino que están constituidos por fracciones o mezclas. Entre los mismos son preferentes aquellos en los que la proporción en compuestos con restos de cadena larga en el intervalo de 16 hasta 18 átomos de carbono se encuentre por encima del 20% en peso.

A los tensioactivos no iónicos, que entran en consideración, pertenecen los alcoxilatos, especialmente los etoxilatos y/o los propoxilatos de los alcoholes con 10 hasta 22 átomos de carbono saturados o mono hasta poliinsaturados, lineales o ramificados, preferentemente con 12 hasta 18 átomos de carbono. El grado de alcoxilación de los alcoholes se encuentra comprendido en este caso, por regla general, entre 1 y 20, preferentemente comprendido entre 3 y 10. Éstos pueden prepararse, de manera conocida, mediante reacción de los alcoholes correspondientes con los óxidos de alquileo correspondientes. Son especialmente preferentes los derivados de los alcoholes grasos, aún cuando puedan emplearse también sus isómeros ramificados, especialmente los denominados oxoalcoholes, para la fabricación de los alcoxilatos empleables. Por lo tanto pueden emplearse los alcoxilatos, especialmente los etoxilatos, de alcoholes primarios con restos lineales, especialmente con restos de dodecilo, de tetradecilo, de hexadecilo o de octadecilo así como sus mezclas. Además pueden emplearse los productos de alcoxilación correspondientes de las alquilaminas, de los dioles vecinales y de las amidas de los ácidos carboxílicos, que correspondan a los alcoholes citados en lo que se refiere a la parte alquilo. Además, entran en consideración los productos de inserción de óxido de etileno y/o de óxido de propileno de los ésteres de alquilo de los ácidos grasos, como los que pueden ser fabricados de acuerdo con el procedimiento indicado en la solicitud de patente internacional WO 90/13533, así como las polihidroxiámidas de  
65

## ES 2 275 207 T3

ácidos grasos, como las que pueden fabricarse de acuerdo con los procedimientos de las memorias descriptivas de las patentes norteamericanas US 1 985 424, US 2 016 962 y US 2 703 798 así como de la solicitud de patente internacional WO 92/06984. Los denominados alquilpoliglicósidos, adecuados para ser incorporados en los agentes según la invención, son compuestos de la fórmula general  $(G)_n-OR^{12}$ , en la que  $R^{12}$  significa un resto alquilo o alquenilo con 8 hasta 22 átomos de carbono, G significa una unidad de glicosa y n significa un número comprendido entre 1 y 10. Tales compuestos y su obtención se han descrito, por ejemplo, en las solicitudes de patente europeas EP 92 355, EP 301 298, EP 357 969 y EP 362 671 o en la memoria descriptiva de la patente norteamericana US 3 547 828. El componente glicósido  $(G)_n$  está constituido por oligómeros o por polímeros de monómeros de aldosa o de cetosa de origen natural, a los cuales pertenecen, especialmente, la glucosa, la manosa, la fructosa, la galactosa, la talosa, la gulosa, la altrosa, la alosa, la idosa, la ribosa, la arabinosa, la xilosa y la lixosa. Los oligómeros, constituidos por tales monómeros, enlazados de manera glicosídica, se caracterizan por su índice, que se denomina grado de oligomerización, además de por el tipo de los azúcares contenidos en los mismos. El grado de oligomerización n toma, en general, un valor numérico fraccionario como magnitud a ser determinada por análisis; éste toma valores comprendidos entre 1 y 10, en el caso de los glicósidos empleados preferentemente toma valores por debajo de 1,5, especialmente comprendidos entre 1,2 y 1,4. El componente monómero preferente es la glucosa debido a su buena disponibilidad. La parte alquilo o alquenilo  $R^{12}$  de los glicósidos procede, preferentemente también, de derivados fácilmente accesibles de materias primas renovables, especialmente a partir de alcoholes grasos, aún cuando puedan emplearse también sus isómeros ramificados, especialmente los denominados oxoalcoholes, para la obtención de glicósidos empleables. Por lo tanto pueden emplearse especialmente los alcoholes primarios con restos lineales de octilo, de decilo, de dodecilo, de tetradecilo, de hexadecilo o de octadecilo así como sus mezclas. Los alquilglicósidos especialmente preferentes contienen un resto de cocoalquilo graso, es decir mezclas en las que fundamentalmente  $R^{12} =$  dodecilo y  $R^{12} =$  tetradecilo.

El tensioactivo no iónico está contenido en los agentes, que contengan un producto activo Soil-release empleado según la invención, en un agente según la invención o en un agente empleado en el procedimiento según la invención, preferentemente en cantidades desde un 1% en peso hasta un 30% en peso, especialmente desde un 1% en peso hasta un 25% en peso, presentándose las cantidades en la parte superior de este intervalo preferentemente en los agentes de lavado líquidos y conteniendo los agentes de lavado en forma de partículas preferentemente cantidades menores de hasta un 5% en peso.

Los agentes pueden contener en su lugar o adicionalmente, otros tensioactivos, preferentemente tensioactivos aniónicos sintéticos del tipo sulfato o del tipo sulfonato, tales como por ejemplo los bencenosulfonatos de alquilo, en cantidades preferentemente no mayores que el 20% en peso, especialmente desde el 0,1% en peso hasta el 18% en peso, referido respectivamente al conjunto del agente. Como tensioactivos aniónicos sintéticos, especialmente adecuados para el empleo de tales agentes, son los sulfatos de alquilo y/o los sulfatos de alquenilo con 8 hasta 22 átomos de carbono, que porten a modo de contraión un ión amonio substituido por álcali, por amonio o por alquilo o bien por hidroxialquilo. Son preferentes los derivados de los alcoholes grasos con, especialmente, 12 hasta 18 átomos de carbono y sus análogos ramificados, los denominados oxoalcoholes. Los sulfatos de alquilo y de alquenilo pueden fabricarse de manera conocida mediante reacción de los componentes alcohólicos correspondientes con un reactivo usual para la sulfatación, especialmente con trióxido de azufre o con ácido clorosulfónico y subsiguiente neutralización con bases de amonio substituidas por álcali, por amonio o por alquilo o bien por hidroxialquilo. A los tensioactivos empleables del tipo sulfato pertenecen también los productos sulfatados de alcoxilación de los alcoholes citados, los denominados étersulfatos. Preferentemente tales étersulfatos contienen desde 2 hasta 30, especialmente desde 4 hasta 10 grupos de etilenglicol por molécula. A los tensioactivos aniónicos adecuados del tipo sulfonato pertenecen los  $\alpha$ -sulfoésteres, que pueden ser obtenidos mediante reacción de ésteres de ácidos grasos con trióxido de azufre y subsiguiente neutralización, especialmente aquellos productos de sulfonación que se deriven de ácidos grasos con 8 hasta 22 átomos de carbono, preferentemente con 12 hasta 18 átomos de carbono, y alcoholes lineales con 1 hasta 6 átomos de carbono, preferentemente con 1 hasta 4 átomos de carbono, así como los ácidos sulfograsos que se obtienen a partir de los mismos mediante saponificación formal.

Como otros componentes tensioactivos, facultativos, entran en consideración jabones, siendo adecuados los jabones de ácidos grasos saturados, tales como las sales del ácido láurico, del ácido mirístico, del ácido palmítico o del ácido esteárico, así como los jabones derivados de mezclas naturales de ácidos grasos, por ejemplo ácidos grasos de coco, de semillas de palma o de sebo. Son especialmente preferentes aquellas mezclas de jabones que estén constituidas en un 50% en peso hasta un 100% en peso de jabones de ácidos grasos con 12 hasta 18 átomos de carbono y hasta un 50% en peso de jabones de ácido oleico. Preferentemente el jabón está contenido en cantidades desde 0,1% en peso hasta 5% en peso. Sin embargo pueden estar contenidas también mayores cantidades de jabón, por regla general de hasta un 20% en peso en los agentes líquidos, que contengan un polímero empleado según la invención.

En caso deseado, los agentes pueden contener también betaínas y/o tensioactivos catiónicos, que -cuando estén presentes- se emplearán preferentemente en cantidades desde un 0,5% en peso hasta un 7% en peso. Entre éstos son especialmente preferentes los ésterquats tratados más adelante.

En otra forma de realización, los agentes contienen adyuvantes solubles en agua y/o insolubles en agua, especialmente elegidos entre los aluminosilicatos alcalinos, los silicatos alcalinos cristalinos con módulo mayor que 1, el policarboxilato monómero, el policarboxilato polímero y sus mezclas, especialmente en cantidades comprendidas en el intervalo desde un 2,5% en peso hasta un 60% en peso.

El agente contiene, preferentemente, desde un 20% en peso hasta un 55% en peso de adyuvantes solubles en agua y/o insolubles en agua, orgánicos y/o inorgánicos. A las sustancias adyuvantes orgánicas solubles en agua pertenecen, especialmente, aquellas de las clases de los ácidos policarboxílicos, especialmente el ácido cítrico y los ácidos sacáricos, así como de los ácidos (poli-)carboxílicos, especialmente los policarboxilatos que pueden ser obtenidos mediante oxidación de polisacáridos, de la solicitud de patente internacional WO 93/16110, los ácidos acrílicos polímeros, los ácidos metacrílicos, los ácidos maleicos y los polímeros mixtos de los mismos, que pueden contener también incorporadas por polimerización pequeñas proporciones de sustancias polimerizables sin funcionalidad de ácidos carboxílicos. Los pesos moleculares relativos de los homopolímeros de los ácidos carboxílicos insaturados se encuentran comprendidos, en general, entre 5.000 y 200.000, el de los copolímeros se encuentra comprendido entre 2.000 y 200.000, preferentemente entre 50.000 y 120.000, referido al ácido libre. Un copolímero de ácido acrílico-ácido maleico, especialmente preferente, presenta un peso molecular relativo desde 50.000 hasta 100.000. Los compuestos adecuados, aún cuando menos preferentes, de esta clase son los copolímeros del ácido acrílico y del ácido metacrílico con viniléteres, tales como los vinilmetiléteres, los ésteres de vinilo, el etileno, el propileno y el estireno, en los que la proporción de ácidos supone al menos el 50% en peso. Como sustancias adyuvantes orgánicas, solubles en agua, pueden emplearse también terpolímeros, que contienen como monómeros dos ácidos carboxílicos y/o sus sales así como un tercer monómero constituido por alcohol vinílico y/o por un derivado del alcohol vinílico o un hidrato de carbono. El primer monómero ácido o bien su sal se deriva de un ácido carboxílico con 3 a 8 átomos de carbono, monoetilénicamente insaturado y, preferentemente, de un ácido monocarboxílico con 3 a 4 átomos de carbono, especialmente del ácido (met-)acrílico. El segundo monómero ácido o bien su sal puede ser un derivado de un ácido dicarboxílico con 4 a 8 átomos de carbono, siendo especialmente preferente el ácido maleico. La tercera unidad monómera estará formada, en este caso, por alcohol vinílico y/o, preferentemente, por un alcohol vinílico esterificado. Son especialmente preferentes los derivados del alcohol vinílico, que representen un éster formado por ácidos carboxílicos de cadena corta, por ejemplo ácidos carboxílicos con 1 a 4 átomos de carbono, con alcohol vinílico. Los terpolímeros preferentes contienen en este caso desde un 60% en peso hasta un 95% en peso, especialmente desde un 70% en peso hasta un 90% en peso de ácido (met)acrílico o bien de (met)acrilato, de forma especialmente preferente de ácido acrílico o bien de acrilato, y ácido maleico o bien maleinato así como desde un 5% en peso hasta un 40% en peso, preferentemente desde un 10% en peso hasta un 30% en peso de alcohol vinílico y/o de acetato de vinilo. En este caso son muy especialmente preferentes los terpolímeros en los cuales la proporción en peso entre el ácido (met)acrílico o bien el (met)acrilato y el ácido maleico o bien el maleato se encuentra comprendida entre 1:1 y 4:1, preferentemente entre 2:1 y 3:1 y, especialmente, entre 2:1 y 2,5:1. En este caso tanto las cantidades como también las proporciones en peso están referidas a los ácidos. El segundo monómero ácido o bien su sal puede ser también un derivado de un ácido alilsulfónico, que esté substituido en la posición 2 con un resto alquilo, preferentemente con un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o con un resto aromático, que se derive preferentemente del benceno o de derivados del benceno. Los terpolímeros preferentes contienen en este caso desde un 40% en peso hasta un 60% en peso, especialmente desde un 45 hasta un 55% en peso de ácido (met)acrílico o bien de (met)acrilato, de forma especialmente preferente del ácido acrílico o bien del acrilato, desde un 10% en peso hasta un 30% en peso, preferentemente desde un 15% en peso hasta un 25% en peso de ácido metalilsulfónico o bien de metalilsulfonato y como tercer monómero desde un 15% en peso hasta un 40% en peso, preferentemente desde un 20% en peso hasta un 40% en peso de un hidrato de carbono. Este hidrato de carbono puede ser en este caso, por ejemplo, un monosacárido, un disacárido, un oligosacárido o un polisacárido, siendo preferentes los monosacáridos, los disacáridos o los oligosacáridos, siendo especialmente preferente la sacarosa. Mediante el empleo del tercer monómero se incorporan, probablemente, puntos teóricos de rotura en el polímero, que son responsables de la buena biodegradabilidad del polímero. Estos terpolímeros pueden fabricarse especialmente según los procedimientos que han sido descritos en la memoria descriptiva de la patente alemana DE 42 21 381 y en la solicitud de patente alemana DE 43 00 772, y presentan, en general, un peso molecular relativo comprendido entre 1.000 y 200.000, preferentemente comprendido entre 200 y 50.000 y, especialmente, comprendido entre 3.000 y 10.000. Éstos pueden emplearse especialmente para la fabricación de agentes líquidos, en forma de soluciones acuosas, preferentemente en forma de soluciones acuosas del 30 hasta el 50 por ciento en peso. Todos los ácidos policarboxílicos citados se emplean, por regla general, en forma de sus sales solubles en agua, especialmente de sus sales alcalinas.

Tales sustancias adyuvantes orgánicas están contenidas preferentemente en cantidades de hasta un 40% en peso, especialmente de hasta un 25% en peso y, de forma especialmente preferente, desde un 1% en peso hasta un 5% en peso. Las cantidades próximas al límite superior se emplean preferentemente en agentes en forma de pasta o líquidos, especialmente en agentes que contengan agua.

Como materiales adyuvantes inorgánicos insolubles en agua, dispersables en agua, se emplearán especialmente aluminosilicatos alcalinos cristalinos o amorfos, en cantidades de hasta un 50% en peso, preferentemente en cantidades no mayores que un 40% en peso y en los agentes líquidos especialmente desde un 1% en peso hasta un 5% en peso. Entre éstos son preferentes los aluminosilicatos cristalinos con calidad para agentes de lavado, especialmente zeolita NaA y en caso dado NaX. Las cantidades próximas al límite superior citado se emplean preferentemente en los agentes sólidos, en forma de partículas. Los aluminosilicatos adecuados no presentan, especialmente, partículas con un tamaño de grano por encima de 30  $\mu\text{m}$  y están constituidos preferentemente al menos en un 80% en peso por partículas con un tamaño por debajo de 10  $\mu\text{m}$ . Su capacidad para el enlazado del calcio, que puede determinarse según las indicaciones de la memoria descriptiva de la patente alemana DE 24 12 837, se encuentra en el intervalo desde 100 hasta 200 mg de CaO por gramo. Los substituyentes o bien los substituyentes parciales, adecuados, de los aluminosilicatos citados son los silicatos alcalinos cristalinos, que pueden presentarse solos o en mezcla con silicatos amorfos. Los silicatos alcalinos, empleables en los agentes como sustancias estructurantes presentan, preferentemente, una proporción molar entre el óxido alcalino y el SiO<sub>2</sub> por debajo de 0,95, especialmente desde 1:1,1 hasta 1:12 y pueden presentarse en

estado amorfo o cristalino. Los silicatos alcalinos preferentes son el silicato de sodio, especialmente los silicatos de sodio amorfos, con una proporción molar  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  desde 1:2 hasta 1:2,8. Tales silicatos alcalinos amorfos pueden ser adquiridos en el comercio, por ejemplo, bajo el nombre Portil®. Aquellos con una proporción molar de  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  desde 1:1,9 hasta 1:2,8 pueden fabricarse según el procedimiento de la solicitud de patente europea EP 0 425 427. En el ámbito de la fabricación se añadirán preferentemente como materia sólida y no en forma de una solución. Como silicatos cristalinos, que pueden presentarse solos o en mezcla con silicatos amorfos, se emplearán preferentemente silicatos estratificados cristalinos de la fórmula general  $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ , en la que x, que se denomina módulo, representa un número desde 1,9 hasta 4 e y representa un número desde 0 hasta 20, siendo los valores 2, 3 o 4 preferentes para x. Los silicatos estratificados cristalinos, que quedan abarcados por esta fórmula general, han sido descritos, por ejemplo, en la solicitud de patente europea EP 0 164 514. Los silicatos estratificados cristalinos, preferentes, son aquellos en los cuales x, en la fórmula general indicada, toma los valores 2 o 3. Son especialmente preferentes los disilicatos de sodio  $\beta$  como  $\delta$  ( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot y\text{H}_2\text{O}$ ), pudiéndose obtener el disilicato de sodio  $\beta$  por ejemplo según el procedimiento que ha sido descrito en la solicitud de patente internacional WO 91/08171. Los disilicatos de sodio  $\delta$  con un módulo comprendido entre 1,9 y 3,2 pueden fabricarse según las solicitudes de patente japonesas JP 04/238 809 o JP 04/260 610. También pueden emplearse en los agentes, que contengan un polímero según la invención, silicatos alcalinos cristalinos, prácticamente anhidros, fabricados a partir de silicatos alcalinos amorfos, de la fórmula general anteriormente indicada, en la que x toma valores comprendidos entre 1,9 y 2,1, que pueden fabricarse como se ha descrito en las solicitudes de patente europeas EP 0 548 599, EP 0 502 325 y EP 0 425 428. En otra forma preferente de realización del agente según la invención se empleará un silicato estratificado de sodio, cristalino, con un módulo desde 2 hasta 3, como el que puede ser fabricado a partir de arena y de carbonato de sodio según el procedimiento de la solicitud de patente europea EP 0 436 835. Los silicatos de sodio cristalinos con un módulo en el intervalo desde 1,9 hasta 3,5, como los que pueden ser obtenidos según el procedimiento de la patente europea EP 0 164 552 y/o de la solicitud de patente europea EP 0 294 753, se emplearán en otra forma preferente de realización de los agentes de lavado, que contengan un derivado de la celulosa, empleado según la invención. Su contenido en silicatos alcalinos supone, preferentemente, desde un 1% en peso hasta un 50% en peso y, especialmente, desde un 5% en peso hasta un 35% en peso, referido a la sustancia activa anhidra. Cuando estén presentes como sustancias adyuvantes adicionales también aluminosilicatos alcalinos, especialmente zeolita, el contenido en silicatos alcalinos estará comprendido preferentemente entre un 1% en peso y un 15% en peso y, especialmente, entre un 2% en peso y un 8% en peso, referido a la sustancia activa anhidra. La proporción en peso entre el aluminosilicato y el silicato, referido respectivamente a las sustancias activas anhidras, se encuentra comprendido entonces preferentemente entre 4:1 y 10:1. En aquellos agentes que contengan tanto silicatos alcalinos amorfos como también silicatos alcalinos cristalinos, la proporción en peso entre los silicatos alcalinos amorfos y los silicatos alcalinos cristalinos se encuentra comprendida desde 1:2 hasta 2:1 y, especialmente, desde 1:1 hasta 2:1.

Además de los adyuvantes inorgánicos citados, pueden estar contenidas en los agentes otras sustancias inorgánicas solubles en agua o insolubles en agua, que contengan un derivado de la celulosa a ser empleado según la invención, pueden emplearse junto con el mismo o bien pueden emplearse en el procedimiento según la invención. En este contexto son adecuados los carbonatos alcalinos, los bicarbonatos alcalinos y los sulfatos alcalinos así como sus mezclas. Tales materiales inorgánicos adicionales pueden estar presentes en cantidades de hasta un 70% en peso.

Adicionalmente los agentes pueden contener otros componentes usuales en los agentes de lavado y de limpieza. A éstos componentes facultativos pertenecen, especialmente, los enzimas, los estabilizantes de los enzimas, los formadores de complejos para metales pesados, por ejemplo los ácidos aminopolicarboxílicos, los ácidos aminohidroxipolicarboxílicos, los ácidos polifosfónicos y/o los ácidos aminopolifosfónicos, los inhibidores de la espuma, por ejemplo los organopolisiloxanos o las parafinas, los disolventes y los abrillantadores ópticos, por ejemplo los derivados del ácido estilbenodisulfónico. Preferentemente están contenidos en los agentes, que contengan un derivado de la celulosa, a ser empleado según la invención, abrillantadores ópticos en una proporción de hasta un 1% en peso, especialmente desde un 0,01% en peso hasta un 0,5% en peso, especialmente compuestos de la clase de los ácidos 4,4'-bis-(2,4,6-triamino-s-triazinil)-etilben-2,2'-disulfónicos substituidos, formadores de complejos para metales pesados en una proporción de hasta un 5% en peso, especialmente desde un 0,1% en peso hasta un 2% en peso, especialmente ácidos aminoalquilenfosfónicos y sus sales e inhibidores de la espuma en una proporción de hasta un 2% en peso, especialmente desde un 0,1% en peso hasta un 1% en peso, refiriéndose las proporciones en peso citadas respectivamente al conjunto del agente.

Los disolventes, que pueden ser empleados especialmente en el caso de los agentes líquidos, son, además del agua, preferentemente aquellos que sean miscibles con agua, a éstos pertenecen los alcoholes inferiores, por ejemplo el etanol, el propanol, el iso-propanol y los isómeros del butanol, la glicerina, los glicoles inferiores, por ejemplo el etilenglicol y el propilenglicol, y los éteres que puedan derivarse de las clases de los compuestos citados. En un agente líquido de este tipo se presentan los derivados de la celulosa, empleados según la invención, por regla general, disueltos o en forma suspendida.

Los enzimas, presentes en caso dado, se elegirán preferentemente del grupo que comprende las proteasas, las amilasas, las lipasas, las celulosas, las hemicelulasas, las oxidasas, las peroxidadas o mezclas de las mismas. En primer lugar entra en consideración la proteasa obtenida a partir de microorganismos, tales como bacterias u hongos. Ésta puede obtenerse, de manera conocida, mediante procedimientos de fermentación a partir de microorganismos adecuados, que han sido descritos, por ejemplo, en las solicitudes de patente europeas, publicadas, no examinadas DE 19 40 488, DE 20 44 161, DE 21 01 803 y DE 21 21 397, en las patentes norteamericanas US 3 623 957 y US 4 264 738, en la solicitud de patente europea EP 006 638 así como en la solicitud de patente internacional WO

91/02792. Las proteasas pueden ser adquiridas en el comercio por ejemplo bajo los nombres BLAP<sup>®</sup>, Savinase<sup>®</sup>, Esperase<sup>®</sup>, Maxatase<sup>®</sup>, Optimase<sup>®</sup>, Alcalase<sup>®</sup>, Durazym<sup>®</sup>, o Maxapem<sup>®</sup>. La lipasa empleable puede obtenerse a partir de *Humicola lanuginosa*, como se ha descrito, por ejemplo, en las solicitudes de patente europeas EP 258 068, EP 305 216 y EP 341 947, a partir de tipos de *Bacillus*, como se ha descrito, por ejemplo, en la solicitud de patente internacional WO 91/16422 o en la solicitud de patente europea EP 384 717, a partir de tipos de *Pseudomonas*, como se ha descrito, por ejemplo, en las solicitudes de patente europeas EP 468 102, EP 385 401, EP 375 102, EP 334 462, EP 331 376, EP 330 641, EP 214 761, EP 218 272 o EP 204 284 o en la solicitud de patente internacional WO 90/10695, a partir de tipos de *Fusarium*, como se ha descrito, por ejemplo, en la solicitud de patente europea EP 130 064, a partir de tipos de *Rhizopus*, como se ha descrito, por ejemplo, en la solicitud de patente europea EP 117 553, o a partir de tipos de *Aspergillus*, como se ha descrito, por ejemplo, en la solicitud de patente europea EP 167 309. Las lipasas adecuadas pueden ser adquiridas, por ejemplo, bajo los nombres Lipolase<sup>®</sup>, Lipozym<sup>®</sup>, Lipomax<sup>®</sup>, Lipex<sup>®</sup>, Amano<sup>®</sup>-Lipasa, Toyo-Jozo<sup>®</sup>-Lipasa, Meito<sup>®</sup>-Lipasa y Diosynth<sup>®</sup>-Lipasa. Las amilasas adecuadas son usuales en el comercio por ejemplo bajo los nombres Maxamyl<sup>®</sup>, Termamyl<sup>®</sup>, Duramyl<sup>®</sup> y Purafect<sup>®</sup> OxAm. La celulasa empleable puede ser un enzima obtenible a partir de bacterias o de hongos, que presente un óptimo de pH preferentemente en el intervalo débilmente ácido hasta débilmente alcalino desde 6 hasta 9,5. Tales celulasas son conocidas, por ejemplo, por las solicitudes de patente alemanas publicadas, no examinadas, DE 31 17 250, DE 32 07 825, DE 32 07 847, DE 33 22 950 o por las solicitudes de patente europeas EP 265 832, EP 269 977, EP 270 974, EP 273 125 así como EP 339 550 y por las solicitudes de patente internacionales WO 95/02675 y WO 97/14804 y que son conocidas en el comercio bajo los nombres Celluzyme<sup>®</sup>, Carezyme<sup>®</sup> y Ecostone<sup>®</sup>.

A los estabilizantes de los enzimas usuales presentes en caso dado, especialmente en los agentes líquidos, pertenecen los aminoalcoholes, por ejemplo el mono-, el di-, el trietanol- y -propanolamina y sus mezclas, los ácidos carboxílicos inferiores, tales como por ejemplo los que se conocen por las solicitudes de patente europeas EP 376 705 y EP 378 261, el ácido bórico o bien los boratos alcalinos, las combinaciones de ácido bórico-ácido carboxílico, como las que se conocen por ejemplo por la solicitud de patente europea EP 451 921, ésteres del ácido bórico, como los que se conocen por ejemplo, por la solicitud de patente internacional WO 93/11215 o por la solicitud de patente europea EP 511 456, derivados del ácido borónico, tales como por ejemplo los que se conocen por la solicitud de patente europea EP 583 536, las sales de calcio, por ejemplo la combinación de Ca-ácido fórmico conocida por la patente europea EP 28 865, la sales de magnesio, como las que se conocen por ejemplo por la solicitud de patente europea EP 378 262 y/o los agentes reductores azufrados, como los que se conocen, por ejemplo, por la solicitudes de patente europeas EP 080 748 o EP 080 223.

A los inhibidores de la espuma adecuados pertenecen los jabones de cadena larga, especialmente los jabones behénicos, las amidas de los ácidos grasos, las parafinas, las ceras, las ceras microcristalinas, los organopolisiloxanos y sus mezclas, que pueden contener, además, ácido silícico microfino, en caso dado silanizado o hidrofobado de otro modo. Para el empleo en agentes en forma de partículas tales inhibidores de la espuma están enlazados preferentemente sobre sustancias de soporte solubles en agua, granulares, como se describen por ejemplo en la solicitud de patente alemana publicada, no examinada DE 34 36 194, en las solicitudes de patente europeas EP 262 588, EP 301 414, EP 309 931 o en la patente europea EP 150 386.

En una forma preferente de realización un agente, en el que está incorporado el derivado de la celulosa, a ser empleado según la invención, se presenta en forma de partículas y contiene hasta un 25% en peso, especialmente desde un 5% en peso hasta un 20% en peso de agentes de blanqueo, especialmente percarbonatos alcalinos, hasta un 15% en peso, especialmente desde un 1% en peso hasta un 10% en peso de activadores de blanqueo, desde un 20% en peso hasta un 55% en peso de adyuvantes inorgánicos, hasta un 10% en peso, especialmente desde 2% en peso hasta un 8% en peso de adyuvantes orgánicos solubles en agua, desde un 10% en peso hasta un 25% en peso de tensioactivos aniónicos sintéticos, desde un 1% en peso hasta un 5% en peso de tensioactivos no iónicos y hasta un 25% en peso, especialmente desde un 0,1% en peso hasta un 25% en peso de sales inorgánicas, especialmente de carbonato y/o de bicarbonatos alcalinos.

En otra forma de realización preferente un agente, en el que están incorporado el derivado de la celulosa, a ser empleado según la invención, es líquido y contiene desde un 10% en peso hasta un 25% en peso, especialmente desde un 12% en peso hasta un 22,5% en peso de tensioactivos no iónicos, desde un 2% en peso hasta un 10% en peso, especialmente desde un 2,5% en peso hasta un 8% en peso de tensioactivos aniónicos sintéticos, desde un 3% en peso hasta un 15% en peso, especialmente desde un 4,5% en peso hasta un 12,5% en peso de jabones, desde un 0,5% en peso hasta un 5% en peso, especialmente desde un 1% en peso hasta un 4% en peso de adyuvantes orgánicos, especialmente policarboxilato tal como citrato, hasta un 1,5% en peso, especialmente desde un 0,1% en peso hasta un 1% en peso de formadores de complejos para los metales pesados, tales como fosfonato y además de los enzimas contenidos en caso dado, estabilizantes de los enzimas, colorantes y/o productos odorizantes, agua y/o disolventes miscibles con agua.

Del mismo modo, es posible el empleo de una combinación constituida por los derivados de la celulosa con capacidad para el desprendimiento de la suciedad, activos en el algodón, citados, con un polímero con capacidad para el desprendimiento de la suciedad activo para el poliéster, constituido por un ácido dicarboxílico y por un diol, en caso dado polímero, para el refuerzo del rendimiento de limpieza de los agentes de lavado que contienen agentes de blanqueo durante el lavado de los textiles. También en el ámbito de los agentes según la invención y del procedimiento según la invención son posibles aquellas combinaciones constituidas por el derivado de la celulosa citado, con capacidad para el desprendimiento de la suciedad, activo sobre el algodón, con un polímero con capacidad para el desprendimiento de la suciedad, activo sobre el poliéster.

## ES 2 275 207 T3

A los polímeros conocidos, activos para el poliéster, con capacidad para el desprendimiento de la suciedad, que puede ser empleado además de los derivados de la celulosa, esenciales según la invención, pertenecen los copoliésteres constituidos por los ácidos dicarboxílicos, por ejemplo el ácido adípico, el ácido ftálico o el ácido tereftálico, los dioles, por ejemplo el etilenglicol o el propilenglicol, y los polioles, por ejemplo el polietilenglicol o el polipropilenglicol. A los poliésteres con capacidad para el desprendimiento de la suciedad, empleados preferentemente, pertenecen aquellos compuestos que pueden ser obtenidos formalmente mediante esterificación de dos partes monómeras, siendo el primer monómero un ácido dicarboxílico HOOC-Ph-COOH y siendo el segundo monómero un diol HO-(CHR<sup>11</sup>-)<sub>a</sub>OH, que puede presentarse también en forma de diol polímero H-(O-(CHR<sub>11</sub>-)<sub>a</sub>)<sub>b</sub>OH. En estas fórmulas Ph significa un resto de o-, de m- o de p-fenileno, que puede portar desde 1 hasta 4 substituyentes, elegidos entre los restos alquilo con 1 hasta 22 átomos de carbono, los grupos de ácido sulfónico, los grupos carboxilo y sus mezclas, R<sup>11</sup> significa hidrógeno, un resto alquilo con 1 hasta 22 átomos de carbono y sus mezclas, a significa un número desde 2 hasta 6 y b significa un número desde 1 hasta 300. Preferentemente se presentan en los poliésteres, obtenibles a partir de los mismos, tanto unidades monómeras de diol -O-(CHR<sub>11</sub>-)<sub>a</sub>O- como también unidades polímeras de diol -(O-(CHR<sub>11</sub>-)<sub>a</sub>)<sub>b</sub>O-. La proporción molar entre las unidades monómeras de diol y las unidades polímeras de diol se encuentra comprendida preferentemente entre 100:1 hasta 1:100, especialmente desde 10:1 hasta 1:10. En las unidades polímeras de diol se presenta el grado de polimerización b preferentemente en el intervalo desde 4 hasta 200, especialmente desde 12 hasta 140. El peso molecular o bien el peso molecular medio o el máximo de la distribución de los pesos moleculares de los poliésteres preferentes, con capacidad para el desprendimiento de la suciedad, se encuentra en el intervalo desde 250 hasta 100.000, especialmente desde 500 hasta 50.000. El ácido en el que está basado el resto Ph se elegirá preferentemente entre el ácido tereftálico, el ácido isoftálico, el ácido ftálico, el ácido trimelítico, el ácido melítico, los isómeros de los ácidos sulfoftálicos, los ácidos sulfoisofálticos y los ácidos sulfotereftálicos así como sus mezclas. En tanto en cuanto sus grupos ácidos no sean parte de los enlaces de éster en el polímero, éstos se presentarán preferentemente en forma de sal, especialmente en forma de sales alcalinas o de amonio. Entre éstas son especialmente preferentes las sales de sodio y de potasio. En caso deseado pueden estar contenidas en el monómero HOOC-Ph-COOH pequeñas cantidades, especialmente una proporción no mayor que el 10% en moles, referido a la proporción de Ph, con el significado anteriormente indicado, de otros ácidos, que presenten al menos dos grupos carboxilo, en el poliéster con capacidad para el desprendimiento de la suciedad. A éstos pertenecen, por ejemplo, los ácidos alquilen- y alquencilendicarboxílicos tales como el ácido malónico, el ácido succínico, el ácido fumárico, el ácido maleico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido pimélico, el ácido subérico, el ácido azelaico y el ácido sebáico. A los dioles preferentes HO-(CHR<sup>11</sup>-)<sub>a</sub>OH pertenecen aquellos en los que R<sup>11</sup> significa hidrógeno y a significa un número desde 2 hasta 6, y aquellos en los cuales a presenta el valor 2 y R<sup>11</sup> se elige entre hidrógeno y los restos alquilo con 1 hasta 10, especialmente con 1 hasta 3 átomos de carbono. Entre los dioles citados en último lugar son especialmente preferentes aquellos de la fórmula HO-CH<sub>2</sub>-CHR<sup>11</sup>-OH, en la que R<sup>11</sup> tiene el significado anteriormente indicado. Ejemplos de componentes diol son el etilenglicol, el 1,2-propilenglicol, el 1,3-propilenglicol, el 1,4-butanodiol, el 1,5-pentanodiol, el 1,6-hexanodiol, el 1,8-octanodiol, el 1,2-decanodiol, el 1,2-dodecanodiol y el neopentilglicol. Entre los dioles polímeros es especialmente preferente el polietilenglicol con un peso molecular medio en el intervalo desde 1.000 hasta 6.000.

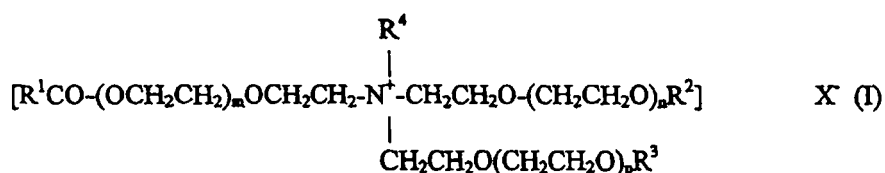
En caso deseado, los polímeros compuestos como se ha descrito anteriormente, también pueden estar cerrados en los grupos extremos, entrando en consideración como grupos extremos los grupos alquilo con 1 hasta 22 átomos de carbono y los ésteres de los ácidos monocarboxílicos. Los grupos extremos, enlazados a través de los enlaces de éster pueden estar basados en ácidos alquil-, alquencil- y arilmonocarboxílicos con 5 hasta 32 átomos de carbono, especialmente con 5 hasta 18 átomos de carbono. A éstos pertenecen el ácido valerianico, el ácido caprónico, el ácido enantónico, el ácido caprílico, el ácido pelargónico, el ácido cáprico, el ácido undecanoico, el ácido undecenoico, el ácido láurico, el ácido lauroleico, el ácido tridecanoico, el ácido mirístico, el ácido miristoleico, el ácido pentadecanoico, el ácido palmítico, el ácido esteárico, el ácido petroselinico, el ácido petroselaidínico, el ácido oleico, el ácido linoleico, el ácido linolaidínico, el ácido linolenico, el ácido elaeosteárico, el ácido araquínico, el ácido gadoleico, el ácido araquidónico, el ácido behénico, el ácido erúxico, el ácido brasidinoico, el ácido clupanodonoico, el ácido lignocerínico, el ácido cerotínico, el ácido melisínico, el ácido benzoico, que pueden portar desde 1 hasta 5 substituyentes con un total de hasta 25 átomos de carbono, especialmente con 1 hasta 12 átomos de carbono, por ejemplo el ácido terc.-butilbenzoico. Los grupos extremos pueden estar basados también en ácidos hidroximonocarboxílicos con 5 hasta 22 átomos de carbono, a los cuales pertenecen, por ejemplo, el ácido hidroxivalerianico, el ácido hidroxica-pronoico, el ácido ricinoloico, sus productos de hidrogenación, el ácido hidroxiesteárico así como el ácido o-, m- y p-hidroxibenzoico. Los ácidos hidroximonocarboxílicos pueden estar enlazados entre sí, por su parte, a través de sus grupos hidroxilo y de sus grupos carboxilo y, de este modo, pueden estar presentes varias veces en un grupo extremo. Preferentemente el número de las unidades de los ácidos hidroximonocarboxílicos por grupo extremo, es decir su grado de oligomerización, se encuentra en el intervalo desde 1 hasta 50, especialmente desde 1 hasta 10. En una forma preferente de realización de la invención se emplearán polímeros constituidos por tereftalato de etileno y tereftalato de óxido de polietileno, en los que las unidades de polietilenglicol presenten pesos moleculares desde 750 hasta 5.000 y la proporción molar entre el tereftalato de etileno y el tereftalato de óxido de polietileno sea desde 50:50 hasta 90:10, en combinación con los derivados de la celulosa.

Los polímeros con capacidad para el desprendimiento de la suciedad son, preferentemente, solubles en agua, debiéndose entender por la expresión "solubles en agua" una solubilidad de al menos 0,01 g, preferentemente de al menos 0,1 g del polímero por litro de agua a la temperatura ambiente y a pH 8. Los polímeros preferentemente empleados presentan bajo estas condiciones, sin embargo, una solubilidad de al menos 1 g por litro, especialmente de al menos 10 g por litro.

## ES 2 275 207 T3

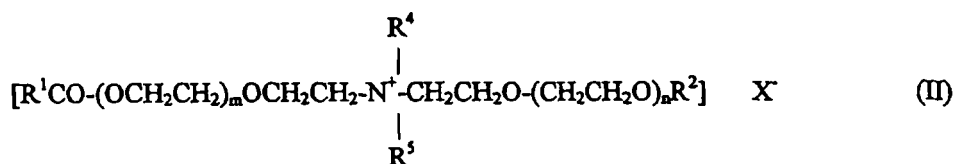
Los agentes preferentes para el tratamiento final de la colada, que contienen un derivado de la celulosa, a ser empleados según la invención, presentan como producto activo suavizante de la colada un denominado ésterquat, es decir un éster cuaternizado constituido por ácidos carboxílicos y por aminoalcohol. En este caso se trata de productos conocidos, que pueden obtenerse según los métodos del ramo de la química orgánica preparativa. En este contexto se hará referencia a la solicitud e patente internacional WO 91/01295, según la cual se esterifica parcialmente trietanolamina, en presencia de ácido hipofosforoso, con ácidos grasos, se hace pasar aire a su través y, a continuación, se cuaterniza con sulfato de dimetilo o con óxido de etileno. Además se conoce por la patente alemana DE 43 08 794 un procedimiento para la fabricación de ésterquats sólidos, en el cual se lleva a cabo la cuaternización de los ésteres de trietanolamina en presencia de agentes dispersantes adecuados, preferentemente de alcoholes grasos. Recopilaciones sobre este tema han sido publicadas por ejemplo por R. Puchta *et al.* en Tens. Surf. Det., 30, 186 (1993), por M. Brock en Tens. Surf. Det. 30, 394 (1993), por R. Lagerman *et al.* en J. Am. Oil. Chem. Soc., 71, 97 (1994) así como por I. Shapiro en Cosm. Toil. 109, 77 (1994).

Los ésterquats preferentes en los agentes son sales cuaternizadas de ésteres de trietanolamina de ácidos grasos que siguen la fórmula (I),



en la que R<sup>1</sup>CO significa un resto acilo con 6 hasta 22 átomos de carbono, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> significan, independientemente entre sí, hidrógeno o R<sup>1</sup>CO, R<sup>4</sup> significa un resto alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono o un grupo (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>q</sub>H, m, n y p significan en suma 0 o números desde 1 hasta 12, q significa números desde 1 hasta 12 y X significa un anión para la compensación de la carga tal como halogenuro, sulfato de alquilo o fosfato de alquilo. Ejemplos típicos de ésterquats, que pueden encontrar aplicación en el sentido de la invención, son los productos a base de ácido caprónico, de ácido caprílico, de ácido caprínico, de ácido láurico, de ácido mirístico, de ácido palmítico, de ácido isoesteárico, de ácido esteárico, de ácido oleico, del ácido elaidínico, de ácido araquinoico, del ácido behénico y de ácido erúrico así como de sus mezclas industriales, como las que se obtienen por ejemplo, mediante la disociación a presión de las grasas y de los aceites naturales. Preferentemente se emplearán ácidos grasos de coco industriales con 12 hasta 18 átomos de carbono y, especialmente, ácidos grasos de palma o bien de sebo con 16/18 átomos de carbono, parcialmente endurecidos así como fracciones de ácidos grasos con 16/18 átomos de carbono ricas en ácido elaidínico. Para la obtención de los ésteres cuaternizados pueden emplearse los ácidos grasos y la trietanolamina por regla general en la proporción molar desde 1,1 : 1 hasta 3 : 1. En lo que se refiere a las propiedades de aplicación industrial de los ésterquats se ha revelado como especialmente preferente una proporción de empleo desde 1,2 : 1 hasta 2,2 : 1, preferentemente desde 1,5 : 1 hasta 1,9 : 1. Los ésterquats empleados preferentemente representan mezclas industriales de monoésteres, diésteres y triésteres con un grado medio de esterificación desde 1,5 hasta 1,9 y se derivan de ácidos grasos industriales de sebo o bien de palma con 16/18 átomos de carbono (índice de yodo 0 hasta 40). Las sales cuaternizadas de los ésteres de etanolamina de ácidos grasos de la fórmula (I), en las que R<sup>1</sup>CO significa un resto acilo con 16 hasta 18 átomos de carbono, R<sup>2</sup> significa R<sup>1</sup>CO, R<sup>3</sup> significa hidrógeno, R<sup>4</sup> significa un grupo metilo, m, n y p significan 0 y X significa sulfato de metilo, se han revelado como especialmente preferentes.

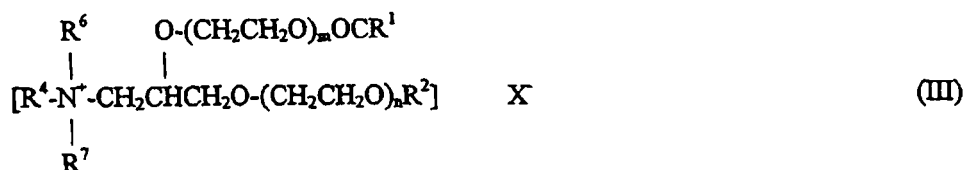
Además de las sales cuaternizadas de los ésteres de trietanolamina de los ácidos carboxílicos entran en consideración como ésterquats también sales de ésteres cuaternizadas de ácidos carboxílicos con dietanolalquilaminas de la fórmula (II),



en la que R<sup>1</sup>CO significa un resto acilo con 6 hasta 22 átomos de carbono, R<sup>2</sup> significa hidrógeno o R<sup>1</sup>CO, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> significan, independientemente entre sí, restos alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, m y n en suma significan 0 o número desde 1 hasta 12 y X significa un anión compensador de la carga tal como halogenuro, sulfato de alquilo o fosfato de alquilo.

## ES 2 275 207 T3

Como otro grupo de ésterquats adecuados pueden citarse finalmente las sales cuaternizadas de los ésteres de los ácidos carboxílicos con 1,2-dihidroxipropildialquilaminas de la fórmula (III),



en la que R<sup>1</sup>CO significa un resto acilo con 6 hasta 22 átomos de carbono, R<sup>2</sup> significa hidrógeno o R<sup>1</sup>CO, R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> significan, independientemente entre sí, restos alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, m y n significan en suma 0 o número desde 1 hasta 12 y X significa un anión compensador de la carga tal como halogenuro, sulfato de alquilo o fosfato de alquilo.

En lo que se refiere a la elección de los ácidos grasos preferentes y del grado de esterificación óptimo son válidas correspondientemente las indicaciones, dadas a modo de ejemplo, citadas para (I) también para los ésterquats de las fórmulas (II) y (III). Usualmente se obtienen los ésterquats en el comercio en forma de soluciones alcohólicas del 50 hasta el 90 por ciento en peso, que pueden diluirse también sin problemas con agua, siendo el etanol, el propanol y el isopropanol los disolventes alcohólicos usuales.

Los ésterquats se emplearán, preferentemente, en cantidades desde un 5% en peso hasta un 25% en peso, especialmente desde un 8% en peso hasta un 20% en peso, referido respectivamente al conjunto del agente para el tratamiento final de la colada. En caso deseado, los agentes para el tratamiento final de la colada, empleados según la invención, pueden contener adicionalmente los componentes de los agentes para el lavado anteriormente indicados, en tanto en cuanto no interaccionen con el ésterquat negativamente de una manera inaceptable. Preferentemente se trata de agentes líquidos, que contienen agua.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1

Se combinó un agente para el lavado (V1), que contenía

ABS	12 partes en peso
FAS	5 partes en peso
C12/14 7 EO	3 partes en peso
TAED	7 partes en peso
Percarbonato	17 partes en peso
Carbonato de sodio	13 partes en peso
Zeolita	28 partes en peso
Sokalan® CP 5 <sup>a)</sup>	5 partes en peso
Tinopal® DMS-X <sup>b)</sup>	0,2 partes en peso
a) Policarboxilato polímero, fabricante BASF AG	
b) Abrillantador óptico, fabricante Ciba	

## ES 2 275 207 T3

con 2 partes en peso de metil-hidroxietilcelulosa, peso molecular medio 95.000 (W1) o con 2 partes en peso de metil-hidroxipropilcelulosa, peso molecular medio 50.000 (W2). Con fines comparativos se fabricó también un agente de lavado V2 mediante adición de 2 partes en peso de copolímero de tereftalato de polietileno-polioxi-etilenglicol (Repel-O-<sup>®</sup>Tex) a partir de V1. Se trataron tejidos de algodón puro, de algodón ennoblecido y de tejido mixto de poliéster/algodón 50/50 de la manera siguiente:

10	Dispositivo para el lavado:	Miele W 918 Novotronic <sup>®</sup>
	Potencia de lavado primario:	Procedimiento con un solo baño programa normal
15	Temperatura para el lavado:	40°C
	Determinación:	5 veces
20	Volumen del baño:	18 litros
	Dureza del agua:	16°dH
25	Ropa cargada:	3,5 kg de ropa limpia

30 Los tejidos se lavaron, en ausencia de suciedad, tres veces con el agente de lavado a ser ensayado respectivamente bajo las condiciones anteriormente indicadas y se secaron después de cada colada. Tras el lavado previo triple se ensuciaron con la mano los tejidos con las suciedades normalizadas siguientes:

35 0,10 g de barra de labios

0,10 g de crema negra para zapatos

0,10 g de polvo/grasa cutánea

40 Los tejidos ensuciados se midieron con un dispositivo Minolta CR 200 y a continuación se envejecieron durante 7 días a temperatura ambiente. A continuación se fijaron superficialmente los tejidos sucios sobre toallas y se lavaron bajo las condiciones anteriormente indicadas.

45 Los tejidos se secaron y se midieron de nuevo con un dispositivo Minolta CR 200. En este caso se obtuvieron los resultados para el lavado siguientes (valores dde):

TABLA 1

*Algodón puro*

	Barra de labios	Crema negra para zapatos	Polvo / grasa cutánea
55	<b>V1</b>	60,5	54,9
	<b>V2</b>	57,5	54,8
60	<b>W1</b>	66,0	58,0
	<b>W2</b>	66,5	60,2
65			59,7
			61,0

# ES 2 275 207 T3

TABLA 2

*Algodón ennoblecido*

	Barra de labios	Crema negra para zapatos	Polvo / grasa cutánea
V1	70,0	56,0	48,
V2	67,9	55,9	48,7
W1	77,5	58,8	61,1
W2	81,1	59,9	60,8

TABLA 3

*Algodón/poliéster*

	Barra de labios	Crema negra para zapatos	Polvo / grasa cutánea
V1	66,2	54,4	46,7
V2	71,2	55,1	58,0
W1	73,2	58,2	60,7
W2	77,2	57,4	58,8

Puede verse, que los agentes de lavado, con el derivado de la celulosa, a ser empleados según la invención (W1 y W2), presentan una potencia de lavado claramente mejor que el agente en el que está ausente dicho derivado de la celulosa (V1), o que contiene, en su lugar, un poliéster (V2).

## Ejemplo 2

Se llevó a cabo el ensayo de lavado como se ha descrito en el ejemplo 1, lavándose los tejidos exentos de suciedad tres veces con el agente lavado V1, pero adicionalmente con suavizante que contiene el derivado de la celulosa S1 (15% en peso de ésterquat y 2% en peso de la metil-hidroxietilcelulosa en agua empleada en el ejemplo 1) o se enjuaga con el mismo suavizante, que no tiene el derivado de la celulosa (S0) y se secan después de cada lavado. A continuación se ensuciaron los tejidos con las suciedades normalizadas, los tejidos ensuciados se midieron con un dispositivo Minolta CR 200, se almacenaron durante 7 días a temperatura ambiente, a continuación se fijaron sobre toallas y se lavaron con V1 bajo las condiciones indicadas en el ejemplo 1 y se enjuagaron con S1 o bien con S0.

Los tejidos se secaron y se midieron de nuevo con un dispositivo Minolta CR 200. En este caso se obtuvieron los resultados para el lavado siguientes (valores dde):

TABLA 4

*Algodón puro*

	Barra de labios	Crema negra para zapatos	Polvo / grasa cutánea
S0	60,5	54,9	55,6
S1	77,8	57,1	61,2

# ES 2 275 207 T3

TABLA 5

*Algodón ennoblecido*

	Barra de labios	Crema negra para zapatos	Polvo / grasa cutánea
<b>S0</b>	70,0	56,0	48,8
<b>S1</b>	88,2	58,5	54,2

TABLA 6

*Algodón/poliéster*

	Barra de labios	Crema negra para zapatos	Polvo / grasa cutánea
<b>S0</b>	66,2	54,4	46,7
<b>S1</b>	80,3	56,9	65,3

Puede verse que, mediante el empleo del agente para el tratamiento final de la colada con el derivado de la celulosa, a ser empleado según la invención, se produce un rendimiento del lavado claramente mejor que cuando se utiliza el agente para el tratamiento final de la colada, que carece del derivado de celulosa.

### Ejemplo 3

Se mezcló un agente para el lavado (V3), que contenía

ABS	11 partes en peso
FAS	5 partes en peso
C12/14 7 EO	4 partes en peso
Carbonato de sodio	4 partes en peso
Zeolita	22 partes en peso
Citrato de sodio	2 partes en peso
Sokalan® CP 5 <sup>a</sup> )	2 partes en peso
Enzima <sup>b</sup> )	1,5 partes en peso
a) Policarboxilato polímero, fabricante BASF AG	
b) Combinación formada por proteasa, amilasa y celulasa	

con 18 partes en peso de percarbonato de sodio y 8 partes en peso de TAED (agente para el lavado V4). Mediante la adición de 2 partes en peso de metil-hidroxietilcelulosa (DS 1,89; MS 0,15; peso molecular medio 100.000) a V3 o bien V4 se fabricaron a partir de éstos los agentes de lavado V5 o bien W3. Como se ha descrito en el ejemplo 1 se llevaron a cabo ensayos de lavado con estos agentes. En este caso se obtuvieron los resultados para el lavado siguientes (valores dde):

ES 2 275 207 T3

TABLA 7  
*Algodón puro*

	Barra de labios	Polvo / grasa cutánea
V3	53,4	56,6
V4	66,7	57,7
V5	51,7	57,1
W3	72,8	63,1

TABLA 8  
*Algodón ennoblecido*

	Barra de labios	Polvo / grasa cutánea
V3	54,6	47,3
V4	66,7	44,2
V5	55,4	48,6
W3	78,9	53,2

TABLA 9  
*Algodón/poliéster*

	Barra de labios	Polvo / grasa cutánea
V3	63,6	51,4
V4	71,1	48,5
V5	67,9	56,9
W3	76,3	58,3

Puede verse, que los agentes de lavado con el derivado de la celulosa (V5 y W3) presentan, ciertamente, en los casos más favorables un rendimiento de lavado mejor que el de los agentes correspondientes, en los cuales éste está ausente (V3 y V4), pero que el agente, que contiene agentes de blanqueo con el derivado de la celulosa, a ser empleado según la invención (W3), proporciona el mejor de los rendimientos.

## ES 2 275 207 T3

### REIVINDICACIONES

- 5 1. Empleo de derivados de la celulosa con capacidad para el desprendimiento de la suciedad, que pueden obtenerse mediante alquilación e hidroxialquilación de la celulosa en los cuales están contenidos, en promedio, desde 0,5 hasta 2,5 grupos alquilo y desde 0,02 hasta 0,5 grupos hidroxialquilo por unidad monómera de anhidroglicosa, para reforzar el rendimiento de limpieza de agentes de lavado que contienen agentes de blanqueo durante el lavado de los textiles que están constituidos especialmente por algodón o que contienen algodón.
- 10 2. Empleo de los derivados de la celulosa con capacidad para el desprendimiento de la suciedad, que pueden obtenerse mediante la alquilación y la hidroxialquilación de la celulosa, para reforzar el rendimiento de limpieza de los agentes de lavado, que contienen agentes de blanqueo, durante el lavado de los textiles, que están constituidos especialmente por algodón o que contienen algodón y que han sido lavados ya en presencia del derivado de la celulosa y/o que han sido tratados finalmente, como paso previo a que sean dotados con suciedad.
- 15 3. Empleo de una combinación constituida por el derivado de la celulosa con capacidad para el desprendimiento de la suciedad, que puede obtenerse mediante la alquilación y la hidroxialquilación de la celulosa y en el que están contenidos, en promedio, desde 0,5 hasta 2,5 grupos alquilo y desde 0,02 hasta 0,5 grupos hidroxialquilo por unidad monómera de anhidroglicosa, y un polímero con capacidad para el desprendimiento de la suciedad, reactivo sobre el poliéster, constituido por un ácido dicarboxílico y por un diol, en caso dado polímero, para reforzar el rendimiento de limpieza de los agentes de lavado, que contienen agentes de blanqueo, durante el lavado de los textiles.
- 20 4. Empleo según una de las reivindicaciones 1 hasta 3, **caracterizado** porque el derivado de la celulosa está alquilado con grupos con 1 hasta 10 átomos de carbono, especialmente con grupos con 1 hasta 3 átomos de carbono y adicionalmente porta grupos hidroxialquilo con 2 hasta 10 átomos de carbono, especialmente grupos hidroxialquilo con 2 hasta 3 átomos de carbono.
- 25 5. Empleo según una de las reivindicaciones 1 hasta 4, **caracterizado** porque en el derivado de la celulosa están contenidos, en promedio, desde 1 hasta 2 grupos alquilo y desde 0,05 hasta 0,3 grupos hidroxialquilo por unidad monómera de anhidroglicosa.
- 30 6. Empleo según una de las reivindicaciones 1 hasta 5, **caracterizado** porque el peso molecular medio del derivado de la celulosa se encuentra en el intervalo desde 10.000 D hasta 150.000 D, especialmente desde 40.000 D hasta 120.000 D y, de forma especialmente preferente, en el intervalo desde 80.000 D hasta 110.000 D.
- 35 7. Empleo según una de las reivindicaciones 1 hasta 6, **caracterizado** porque en el agente de lavado, que contiene agentes de blanqueo, está contenido desde un 5% en peso hasta un 70% en peso de agente de blanqueo así como, en caso dado, activadores de blanqueo, especialmente en cantidades en el intervalo desde un 2% en peso hasta un 10% en peso.
- 40 8. Procedimiento para el lavado de textiles, en el que se emplea un agente de lavado, que contiene agentes de blanqueo y un derivado de la celulosa con capacidad para el desprendimiento de la suciedad, que puede obtenerse mediante la alquilación y la hidroxialquilación de la celulosa y en el que están contenidos, en promedio, desde 0,5 hasta 2,5 grupos alquilo y desde 0,02 hasta 0,5 grupos hidroxialquilo por unidad monómera de anhidroglicosa.
- 45 9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque el textil se pone en contacto con un agente para el tratamiento final, que contiene un derivado de la celulosa, que puede obtenerse mediante alquilación e hidroxialquilación de la celulosa, tras el proceso de lavado propiamente dicho, que se lleva a cabo con ayuda de un agente de lavado que contiene agentes de blanqueo.
- 50 10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque se emplea un agente para el tratamiento final de la colada, que contiene un derivado de la celulosa, con capacidad para el desprendimiento de la suciedad, que puede obtenerse mediante alquilación e hidroxialquilación de la celulosa, y ésterquats.
- 55 11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado** porque el agente contiene ésterquats en cantidades desde un 5% en peso hasta un 25% en peso, especialmente desde un 8% en peso hasta un 20% en peso.
- 60 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 hasta 11, **caracterizado** porque el agente contiene el derivado de celulosa en cantidades desde un 0,1% en peso hasta un 5% en peso, especialmente desde un 0,5% en peso hasta un 2,5% en peso.
- 65 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 hasta 12, **caracterizado** porque en el agente lavado, que contiene agentes de blanqueo, está contenido desde un 5% en peso hasta un 70% en peso de agentes de blanqueo así como, en caso dado, activadores de blanqueo, especialmente en cantidades comprendidas en el intervalo desde un 2% en peso hasta un 10% en peso.

## ES 2 275 207 T3

14. Agente de lavado, que contiene agentes de blanqueo, que contiene un derivado de la celulosa con capacidad para el desprendimiento de la suciedad, que puede obtenerse mediante la alquilación y la hidroxialquilación de celulosa y en el que están contenidos, en promedio, desde 0,5 hasta 2,5 grupos alquilo y desde 0,02 hasta 0,5 grupos hidroxialquilo por unidad monómera de anhidroglicosa.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65