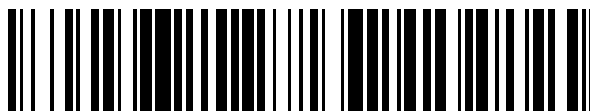


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 310 713**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/22** (2006.01)

**C11D 3/00** (2006.01)

**C11D 17/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA  
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2004 E 04707136 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **18.09.2013 EP 1592762**

54

Título: **Detergentes o agentes de lavado que incluyen sistemas potenciadores del poder de lavado solubles en agua y un derivado de celulosa con capacidad para disolver la suciedad**

30

Prioridad:

**10.02.2003 DE 10305306**

**31.10.2003 DE 10351325**

45

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

**28.01.2014**

73

Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)**

**HENKELSTRASSE 67**

**40589 DÜSSELDORF, DE**

72

Inventor/es:

**PENNINGER, JOSEF**

74

Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 310 713 T5

## DESCRIPCIÓN

Detergentes o agentes de lavado que incluyen sistemas potenciadores del poder de lavado solubles en agua y un derivado de celulosa con capacidad para disolver la suciedad.

5 La presente invención se refiere a detergentes o productos de limpieza que tienen, como único ingrediente, potenciador del poder de lavado soluble en agua y contienen derivado de celulosa con capacidad para desprender la suciedad.

10 Normalmente, los detergentes y productos de limpieza contienen, además de los imprescindibles tensioactivos con capacidad de limpieza o de lavado, también las denominadas sustancias potenciadoras del poder de lavado que tienen por objetivo apoyar la capacidad del tensioactivo, en lo cual ellos deben eliminar de la solución alcalina de lavado los formadores de dureza, es decir esencialmente los iones calcio y magnesio, de modo que ellos no interactúan de forma negativa con los tensioactivos. En tiempos antiguos fueron empleados para ello con mucho éxito los polifosfatos, en particular tripolifosfato de sodio. Un ejemplo adicional conocido de tales sustancias potenciadoras del poder de lavado, mejoradoras de la fuerza básica de lavado es la zeolita Na-A, las cuales como es sabido están en capacidad de formar complejos tan estables en particular con iones calcio, que se limita su reacción para formar compuestos insolubles con aniones que forman dureza en el agua, en particular carbonato. Además, los 15 potenciadores del poder de lavado, en particular los detergentes de textiles, deben impedir la redeposición de la suciedad retirada de la fibra o en general de la superficie a ser limpiada, como también impedir la formación sobre el textil limpiado o bien sobre la superficie, de compuestos insolubles por la reacción de los cationes formadores de dureza del agua con aniones formadores de dureza del agua. Con este objetivo se emplean los comúnmente denominados co-potenciadores del poder de lavado, por regla general policarboxilatos poliméricos, los cuales además de su aporte a la capacidad secundaria de lavado también exhiben de modo ventajoso un efecto complejante contra los iones que forman dureza en el agua.

25 Aparte de los imprescindibles principios activos mencionados, como tensioactivos y materiales potenciadores del poder de lavado, por regla general los detergentes contienen otros ingredientes, los cuales se pueden reunir bajo el concepto de materiales auxiliares de lavado y abarcan grupos de ingredientes activos tan diferentes como los reguladores de espuma, inhibidores del agrisamiento, agentes de blanqueo, enzimas e inhibidores de la transmisión de color. A tales materiales auxiliares pertenecen también las sustancias que le otorgan a la fibra de la ropa blanca propiedades de repulsión a la suciedad y las cuales, en caso de estar presentes durante el proceso de lavado, apoyan la capacidad de remoción de la suciedad que tienen los otros ingredientes del detergente. De manera análoga, lo mismo vale también para agentes de lavado para superficies duras. Tales sustancias capaces de 30 remover la suciedad son definidas comúnmente como principios activos "que liberan la suciedad", o como "repelentes de la suciedad" debido a su capacidad para otorgar a la superficie tratada, por ejemplo la fibra, repulsión a la suciedad. De este modo, por ejemplo, se conoce de la patente de los Estados Unidos US 4 136 038 el efecto que tiene la metilcelulosa para dar capacidad de retirar la suciedad. La solicitud europea de patente EP 0 213 729 revela la reducción de la redeposición mediante el empleo de detergentes que contienen una combinación de jabón y tensioactivos no iónicos, con alquil-hidroxiálquil-celulosa. De la solicitud europea de patente EP 0 213 730 se conocen agentes para el tratamiento de textiles los cuales contienen tensioactivos catiónicos y éteres no iónicos de celulosa con valores de balance lipofílico-hidrofílico de 3,1 a 3,8. El documento de patente de Estados Unidos US 4 000 093 revela detergentes que contienen 0,1 % en peso a 3 % en peso de alquil-celulosa, hidroxiálquil-celulosa ó alquil-hidroxiálquil-celulosa así como 5 % en peso a 50 % en peso de tensioactivos, donde el componente de 40 tensioactivos está compuesto esencialmente de alquilsulfato C<sub>10</sub>- a C<sub>13</sub>- y tiene hasta 5 % en peso de alquilsulfato C<sub>14</sub> y menos de 5 % en peso de alquilsulfato con radicales alquilo de C<sub>15</sub> y mayores. El documento de patente de Estados Unidos US 4 174 305 revela detergentes que contienen 0,1 % en peso a 3 % en peso de alquil-celulosa, hidroxiálquil-celulosa ó alquil-hidroxiálquil-celulosa así como 5 % en peso a 50 % en peso de tensioactivos, donde el componente de tensioactivos está compuesto esencialmente de alquilbencenosulfonatos C<sub>10</sub>- a C<sub>12</sub>- y tiene menos del 5 % en peso de alquilbencenosulfonato con radicales alquilo de C<sub>13</sub> y más altos. La solicitud europea de patente EP 0 634 481 se refiere a un detergente que contiene percarbonato alcalino y uno o varios derivados no iónicos de celulosa. Se revelan de modo explícito entre éstos últimos, únicamente hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa y metilcelulosa así como -en el marco de los ejemplos- la metil-hidroxietilcelulosa Tylose® MH50, la hidroxipropil-metilcelulosa Metocel® F4M e hidroxibutil-metilcelulosa. El documento europeo de patente EP 0271 312 (P&G) se refiere a principios activos con capacidad para remover la suciedad; entre estos, alquiléteres de celulosa y hidroxiálquiléteres de celulosa (con DS 1,5 a 2,7 y masas molares de 2.000 a 100.000) como metilcelulosa y etilcelulosa, los cuales deben usarse con agentes de blanqueo de peróxígeno en relación de peso (referida al contenido de materia ácida activa del blanqueador) de 10:1 a 1:10. Del documento europeo de patente EP 0 948 591 55 B1 se conoce un detergente en forma líquida o granular, el cual otorga a telas y textiles que son lavados con él, ventajas en el aspecto del textil como reducción del pelusas/mota, antidecoloración, estabilidad mejorada a la abrasión y/o suavidad mejorada y el cual contiene 1 a 80 % en peso de tensioactivo, 1 a 80 % en peso de potenciadores orgánicos e inorgánicos del poder de lavado, 0,1 a 80 % en peso de un éter de celulosa no iónico modificado para ser hidrófugo, con un peso molecular de 10.000 a 2.000.000, donde la modificación consiste en la presencia de unidades de etilenoxi- ó 2-propilenoxi-éter, opcionalmente oligomerizadas (grado de oligomerización 60

hasta 20) y de sustituyentes alquilo  $C_{8-24}$  y los sustituyentes alquilo tienen que estar presentes en cantidades de 0,1-5 % en peso, referido al material de éter de celulosa.

A causa de su similitud química con las fibras de poliéster en textiles de este material, son principios activos de capacidad particularmente eficaz para remover la suciedad, los copoliésteres que contienen unidades de ácido dicarboxílico, unidades de alquilenglicol y unidades de polialquilenglicol. Desde hace tiempo se conocen copoliésteres de los tipos mencionados, capaces de remover la suciedad como también su empleo en detergentes.

De este modo, por ejemplo, el documento alemán de divulgación de patente DT 16 17 141 describe un método de lavado que emplea copolímeros de polietilentereftalato-polioxietilenglicol. El documento alemán de divulgación de patente DT 22 00 911 se refiere a un detergente que contiene tensioactivo no iónico y un copolímero compuesto de polioxietilenglicol y polietilentereftalato. En el documento alemán de divulgación de patente DT 22 53 063 se nombran agentes ácidos de terminado del textil que contienen un copolímero de un ácido carboxílico dibásico y un alquilen- ó cicloalquilenpoliglicol así como, en dado caso, un alquilen- ó cicloalquilenglicol. En la patente alemana DE 28 57 292 se describen polímeros de etilentereftalato y óxido de polietileno-tereftalato, en los cuales las unidades de polietilenglicol exhiben un peso molecular de 750 a 5000 y la relación molar de etilentereftalato a óxido de polietileno-tereftalato es de 50:50 a 90:10, así como su empleo en detergentes. De acuerdo con el documento alemán de divulgación de patente DE 33 24 258, en detergentes pueden emplearse polímeros con peso molecular de 15 000 a 50 000 de etilentereftalato y óxido de polietileno-tereftalato, donde las unidades de polietilenglicol exhiben un peso molecular de 1000 a 10 000 y la relación molar de etilentereftalato a óxido de polietileno-tereftalato es de 2:1 a 6:1. La patente europea EP 066 944 se refiere a agentes de tratamiento de textiles que contienen un copoliéster de etilenglicol, polietilenglicol, ácidos dicarboxílicos aromáticos y ácidos dicarboxílicos aromáticos sulfonados en relaciones molares definidas. De la patente europea EP 185 427 se conocen poliésteres cerrados con grupos terminales metilo o etilo y unidades de etilen- y/o propilen-tereftalato y óxido de polietileno-tereftalato y detergentes que contienen tal polímero para liberación de la suciedad. La patente europea EP 241 984 se refiere a un poliéster que, además de los grupos oxietileno y unidades de ácido tereftálico, también contiene unidades de etileno así como unidades de glicerina sustituidas. De la patente europea EP 241 985 se conocen poliésteres que, además de los grupos oxietileno y unidades de ácido tereftálico, contienen grupos 1,2-propileno, 1,2-butileno y/o 3-metoxi-1,2-propileno así como unidades de glicerina y están bloqueados con grupos terminales alquilo  $C_1$  a  $C_4$ . La patente europea EP 253 567 se refiere a polímeros de etilentereftalato y óxido de polietileno-tereftalato para la liberación de la suciedad, con una masa molar de 900 a 9000, donde las unidades de polietilenglicol exhiben un peso molecular de 300 a 3000 y la relación molar de etilentereftalato a óxido de polietileno-tereftalato es de 0,6 a 0,95. De la solicitud europea de patente EP 272 033 se conocen poliésteres con unidades de poli-propilentereftalato y polioxietilentereftalato bloqueados por lo menos parcialmente mediante grupos terminales de radical alquilo  $C_{1-4}$  o acilo. La patente europea EP 274 907 describe poliésteres para liberación de la suciedad que contienen tereftalato, cerrado con grupo terminal sulfoetilo. En la solicitud europea de patente EP 357 280 se producen poliésteres para la liberación de la suciedad con unidades de tereftalato, alquilenglicol y poli- $C_{2-4}$  glicol, mediante la sulfonación de grupos finales insaturados. La solicitud alemana de patente DE 26 55 551 describe la reacción de tales poliésteres con polímeros, que contienen grupos isocianato y el empleo del polimerizado así producido contra la redeposición de la suciedad durante el lavado de fibras sintéticas. De la patente alemana DE 28 46 984 se conocen detergentes que, como polímero con capacidad para remover la suciedad, contienen un producto de reacción de un poliéster con un prepolímero que contiene grupos isocianato terminales, obtenido de un diisocianato y un macrodiol hidrófilo no iónico.

La mayoría de estos polímeros conocidos de este amplio estado de la técnica, exhiben la desventaja de que en textiles que no están compuestos de poliéster o por lo menos no lo están de modo predominante, no poseen ninguna eficacia o la tienen tan sólo de un modo no suficiente. Una gran parte de los textiles actuales está compuesta de algodón o tejidos mezclados de poliéster- algodón, de modo que existe una demanda por polímeros con mayor eficacia en la capacidad de remover la suciedad en ensuciamiento por grasas sobre tales textiles.

De la solicitud europea de patente EP 0 276 997 A2 se conocen agentes para el tratamiento de textiles que contienen por lo menos 10 % en peso de jabones de ácidos grasos  $C_{8-24}$  y 0,1 a 3 % en peso de éteres de celulosa sustituidos no iónicos con un valor de balance lipófilico-hidrófilico entre 3,1 y 3,8 así como un punto de gel bajo 58°C.

De modo sorprendente, se halló que el efecto de capacidad para remoción de la suciedad de los derivados de celulosa es particularmente pronunciado, si los emplean en detergentes o agentes de lavado que no tienen material potenciador del poder de lavado insoluble en agua, es decir que sólo contienen potenciador del poder de lavado soluble en agua.

De allí que es objeto de la invención un detergente o agente de lavado que contiene un potenciador del poder de lavado, que contiene un bloque potenciador del poder de lavado, soluble en agua, el cual se constituye de los componentes

a) 5 % en peso a 35 % en peso de ácido cítrico, citrato alcalino y/o carbonato alcalino, el cual puede ser reemplazado por lo menos parcialmente por hidrogenocarbonato alcalino,

b) hasta 5 % en peso de silicato alcalino con un módulo en el rango de 1,8 a 2,5,

c) hasta 2 % en peso de ácido fosfónico y/o fosfonato alcalino,

5 d) hasta 50 % en peso de fosfato alcalino, y

e) hasta 10 % en peso de policarboxilato polimérico,

medios de blanqueo a base de peroxígeno y derivado de celulosa con la capacidad para remover la suciedad, el cual es obtenible mediante alquilación e hidroxialquilación de celulosa.

10 Además del bloque potenciador del poder de lavado, del agente de blanqueo y del derivado de celulosa con capacidad para remover la suciedad, el agente puede contener todos los otros componentes comunes en los detergentes o agentes de lavado, siempre y cuando ellos no interactúen de modo inaceptablemente negativo con estos ó con uno de estos. Mediante el empleo del concepto "bloque potenciador del poder de lavado" debe no obstante expresarse que el agente no contiene otras sustancias potenciadoras del poder de lavado como tales que son solubles en agua, es decir en el "bloque" caracterizado de este modo se agrupan por completo las sustancias  
15 potenciadoras de poder de lavado contenidas en el agente, donde en todo caso se excluyen las cantidades de los materiales que pueden estar presentes, como contaminantes o bien adiciones estabilizantes en pequeñas cantidades, en los componentes restantes del agente, disponibles en el comercio.

Un segundo objeto de la invención es el empleo, durante el lavado de textiles que están compuestos en particular por algodón o contienen algodón, de derivado de celulosa con capacidad para remover la suciedad, el cual es  
20 obtenible mediante alquilación e hidroxialquilación de celulosa, para el fortalecimiento del poder limpiador de los detergentes, el cual tiene agentes de blanqueo a base de peroxígeno y un bloque potenciador del poder de lavado, soluble en agua, el cual está formado por los componentes

a) 5 % en peso a 35 % en peso de ácido cítrico, citrato alcalino y/o carbonato alcalino, el cual puede ser reemplazado por lo menos parcialmente por hidrogenocarbonato alcalino,

25 b) hasta 5 % en peso de silicato alcalino con un módulo en el rango de 1,8 a 2,5,

c) hasta 2 % en peso de ácido fosfónico y/o fosfonato alcalino,

d) hasta 50 % en peso de fosfato alcalino, y

e) hasta 10 % en peso de policarboxilato polimérico,

30 En el marco de un proceso de lavado, el empleo acorde con la invención puede ocurrir de tal modo que en una masa líquida de lavado se añaden, un detergente que presenta un bloque potenciador del poder de lavado soluble en agua y el derivado de celulosa, se añade por separado el derivado de celulosa a un líquido acuoso de lavado que contiene detergente obtenido mediante la disolución de un detergente que presenta un bloque potenciador del poder de lavado soluble en agua, o preferiblemente se introduce en el líquido el derivado de celulosa como componente de un detergente acorde con la invención.

35 El empleo de la invención en el marco de un proceso de postratamiento de lavado puede ocurrir de modo correspondiente que el derivado de celulosa puede añadirse, por separado al líquido de lavado, el cual entra en acción después de efectuada la operación de lavado habiendo aplicado un detergente con bloque potenciador de poder de lavado, soluble en agua, o se incorpora como componente del agente de post tratamiento de lavado, en particular de un suavizante. En este aspecto de la invención, el mencionado detergente con bloque potenciador del  
40 poder de lavado soluble en agua puede contener igualmente un derivado de celulosa para emplearse de acuerdo con la invención, aunque también puede estar libre de éste. Por el contrario, el mencionado agente de post tratamiento de lavado puede también contener un bloque potenciador de poder de lavado, soluble en agua, aunque también puede estar libre de éste.

45 Un objeto adicional de la invención es un método para el lavado de textiles, durante el cual entra en acción un detergente con blanqueador a base de peroxígeno y un bloque potenciador del poder de lavado, soluble en agua, el cual está conformado por los componentes

a) 5 % en peso a 35 % en peso de ácido cítrico, citrato alcalino y/o carbonato alcalino, el cual puede ser reemplazado por lo menos parcialmente por hidrogenocarbonato alcalino,

b) hasta 5 % en peso de silicato alcalino con un módulo en el rango de 1,8 a 2,5,

c) hasta 2 % en peso de ácido fosfónico y/o fosfonato alcalino,

5 d) hasta 50 % en peso de fosfato alcalino, y

e) hasta 10 % en peso de policarboxilato polimérico,

10 y un derivado de celulosa capaz de remover la suciedad, el cual es obtenible mediante alquilación e hidroxialquilación de celulosa. Este método puede ser ejecutado en forma manual o preferiblemente con la ayuda de una máquina común de lavado doméstico. En ello, es posible aplicar simultáneamente el detergente con el bloque potenciador de poder de lavado, soluble en agua, y el derivado de celulosa con capacidad para remover la suciedad, o uno después de otro. La aplicación simultánea puede realizarse de modo particularmente ventajoso mediante el uso de un detergente acorde con la invención.

15 Particularmente pronunciado es el efecto potenciador del desempeño de lavado de los derivados de celulosa a ser empleados de acuerdo con la invención en el caso de aplicación repetida, es decir en particular para la eliminación del ensuciamiento de los correspondientes textiles, los cuales ya habían sido post tratados y/o lavados en presencia del derivado de celulosa, antes de que ellos fueran ensuciados. En relación con el post tratamiento, es de señalar que el aspecto positivo designado puede notarse incluso mediante un método de lavado en el cual, después del propio proceso de lavado, que es ejecutado con la ayuda de un detergente con bloque potenciador de poder de lavado, soluble en agua -que puede contener un derivado de celulosa mencionado, aunque en este caso incluso  
20 puede estar libre de él- el textil se pone en contacto, por ejemplo en el marco de una etapa de suavizado, con un agente de post tratamiento que contiene un derivado de celulosa a ser empleado de acuerdo con la invención. También en este procedimiento, durante el siguiente proceso de lavado, se presenta el efecto fortalecedor de la capacidad de lavado del derivado de celulosa a ser empleado acorde con la invención, incluso si en el caso de desearse se usa de nuevo un detergente con bloque potenciador del poder de lavado soluble en agua pero no un  
25 detergente con un derivado de celulosa mencionado.

Son derivados preferidos de la celulosa los que están alquilados con grupos  $C_1$ - a  $C_{10}$ -, en particular grupos  $C_1$ -  $C_3$ - y que adicionalmente llevan grupos hidroxialquilo  $C_2$ - a  $C_{10}$ -, en particular grupos hidroxialquilo  $C_2$ - a  $C_3$ -. Éstos pueden ser obtenidos de la forma conocida mediante reacción de celulosa con el correspondiente agente de alquilación, por ejemplo halogenuros de alquilo ó sulfatos de alquilo, y subsiguiente reacción con el correspondiente  
30 óxido de alquilo, como por ejemplo óxido de etileno y/u óxido de propileno. En una forma preferida de operar de la invención, en promedio están presentes en el derivado de celulosa 0,5 a 2,5, en particular 1 a 2 grupos alquilo y 0,02 a 0,5, en particular 0,05 a 0,3 grupos hidroxialquilo por cada unidad de monómero de anhidroglicosa. La masa molar promedio de los derivados de celulosa empleados de acuerdo con la invención está preferiblemente en el rango de 10 000 D a 150 000 D, en particular de 40 000 D a 120 000 D y particularmente preferido en el rango de 80  
35 000 D a 110 000 D. La definición del grado de polimerización o bien del peso molecular del derivado de celulosa con capacidad para remover la suciedad se basa en la determinación del valor de viscosidad intrínseca de una solución acuosa suficientemente diluida, por medio de un viscosímetro capilar Ubbelohde (capilares 0c). Mediante el empleo de unas constantes [H. Staudinger y F. Reinecke, "Sobre la determinación del peso molecular de unos éteres de celulosa", Anales Liebig de Química, 535, 47 (1938)] y un factor de corrección [F. Rodriguez y L. A.Goettler, "The Flow of Moderately Concentrated Polymer Solutions in Water", Transactions of the Society of Rheology VIII, 3 17  
40 (1964)] se calcula el grado de polimerización así como, incluyendo el grado de sustitución (DS y MS), el correspondiente peso molecular.

Otra característica esencial del agente acorde con la invención es que contiene un bloque potenciador del poder de lavado soluble en agua. Bajo el concepto "soluble en agua" debe en ello entenderse que el bloque potenciador del poder de lavado se disuelve sin dejar residuos en por lo menos 3 g/l, en particular por lo menos 6 g/l en agua de pH 7 a temperatura ambiente. Preferiblemente, el bloque potenciador de poder de lavado es soluble sin residuos a la concentración que resulta por la cantidad de uso de detergente que lo contiene, en las condiciones comunes de lavado.

45 Preferiblemente, en el agente acorde con la invención está presente por lo menos 15 % en peso y hasta 55 % en peso, en particular 25 % en peso hasta 50 % en peso de un bloque potenciador del poder de lavado. Éste se conforma por los diferentes componentes

a) 5 % en peso a 35 % en peso de ácido cítrico, citrato alcalino y/o carbonato alcalino, el cual puede también ser reemplazado por lo menos parcialmente por hidrogenocarbonato alcalino,

b) hasta 5 % en peso de silicato alcalino con un módulo en el rango de 1,8 a 2,5,

c) hasta 2 % en peso de ácido fosfónico y/o fosfonato alcalino,

d) hasta 50 % en peso de fosfato alcalino, y

e) hasta 10 % en peso de policarboxilato polimérico,

- 5 donde los datos de cantidades se refieren a la totalidad del detergente o agente de lavado. Esto vale también para todos los siguientes datos de cantidades, siempre y cuando no se indique de modo explícito algo diferente.

En una forma preferida de operar el agente de acuerdo con la invención, el bloque potenciador del poder de lavado contiene por lo menos dos de los componentes b), c), d) y e) en cantidades mayores a 0 % en peso.

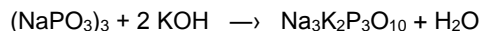
- 10 Respecto al componente a) en una forma preferida de operar del agente acorde con la invención, están presentes 15 % en peso a 25 % en peso de carbonato alcalino, el cual puede ser reemplazado por lo menos parcialmente por hidrogenocarbonato alcalino y hasta 5 % en peso, en particular 0,5 % en peso a 2,5 % en peso de ácido cítrico y/o citrato alcalino. En una forma alternativa de operar el agente acorde con la invención como componente a) están presentes 5 % en peso a 25 % en peso, en particular 5 % en peso a 15 % en peso de ácido cítrico y/o citrato alcalino y hasta 5 % en peso, en particular 1 % en peso a 5 % en peso de carbonato alcalino, el cual puede ser reemplazado por lo menos parcialmente por hidrogenocarbonato alcalino. En caso de que estén presentes carbonato alcalino así como también hidrogenocarbonato alcalino, el componente a) tiene carbonato alcalino e hidrogenocarbonato alcalino preferiblemente en una relación de peso de 10: 1 a 1:1.

Respecto al componente b), en una forma preferida de operar el agente acorde con la invención están presentes 1 % en peso a 5 % en peso de silicato alcalino con un módulo en el rango de 1,8 a 2,5.

- 20 Respecto al componente c), en una forma preferida de operar el agente están presentes 0,05 % en peso a 1 % en peso de ácido fosfónico y/o fosfonato alcalino. En ello, se entienden por ácidos fosfónicos también en dado caso ácidos alquilfosfónicos sustituidos, los cuales también pueden tener varios grupos de ácido fosfónico (denominados ácidos polifosfónicos). Preferiblemente, ellos son elegidos de entre los ácidos hidroxi- y/o aminoalquilfosfónicos y/o sus sales alcalinas, como por ejemplo ácido dimetilaminometanodifosfónico, ácido 3-aminopropano-1-hidroxi-1,1-difosfónico, ácido 1-amino-1-fenil-metanodifosfónico, ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, ácido amino tris (metilfosfónico), ácido N, N, N', N'-etilendiamino-tetrakis(metilfosfónico) y los derivados acilados del ácido fosforoso descritos en el escrito alemán DE 11 07 207, los cuales también pueden ser usados en cualesquiera mezclas.

- 30 Respecto al componente d), en una forma preferida de operar el agente están presentes 15 % en peso a 35 % en peso de fosfato alcalino, en particular polifosfato de trisodio. En ello, el fosfato alcalino es la denominación global para las sales de metales alcalinas (en particular sodio y potasio) de los diferentes ácidos fosfóricos, en los cuales se puede diferenciar los ácidos metafosfóricos  $(\text{HPO}_3)_n$  y ácidos ortofosfóricos  $\text{H}_3\text{PO}_4$  aparte de los representantes de más altos pesos moleculares. De por sí, los fosfatos reúnen en ello varias ventajas: ellos actúan como soportes alcalinos, impiden la deposición de cal sobre las partes de la máquina o bien incrustaciones de cal en las telas y contribuyen además a la capacidad de limpieza. El dihidrogenofosfato de sodio,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , existe como dihidrato (densidad  $1,91 \text{ g cm}^{-3}$ , punto de fusión  $60^\circ$ ) y como monohidrato (densidad  $2,04 \text{ g cm}^{-3}$ ). Ambas sales son polvos blancos, muy fácilmente solubles en agua, los cuales por calentamiento pierden el agua de cristalización y a  $200^\circ\text{C}$  se convierten en el débilmente ácido difosfato (hidrogenodifosfato de disodio,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), a temperaturas más altas en trimetafosfato de sodio ( $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ) y sal de Madrell.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  da reacción ácida; se forma cuando se ajusta el valor de pH del ácido fosfórico con soda cáustica a un valor de 4,5 y el macerado es atomizado. Dihidrogenofosfato de potasio (fosfato de potasio primario o unibásico, bifosfato de potasio, DFP),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , es una sal blanca con densidad de  $2,33 \text{ g cm}^{-3}$  tiene un punto de fusión de  $253^\circ$  (descomposición con formación de  $(\text{KPO}_3)_x$ , polifosfato de potasio) y es fácilmente soluble en agua. Hidrogenofosfato de sodio (fosfato secundario de sodio),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , es una sal cristalina incolora muy fácilmente soluble en agua. Existe en forma anhidra y con 2 mol (densidad  $2,066 \text{ g cm}^{-3}$ , pérdida de agua a  $95^\circ$ ), 7 mol (densidad  $1,68 \text{ g cm}^{-3}$ , punto de fusión  $48^\circ$  con pérdida de  $5 \text{ H}_2\text{O}$ ) y 12 mol de agua (densidad  $1,52 \text{ g cm}^{-3}$ , punto de fusión  $35^\circ$  con pérdida de  $5 \text{ H}_2\text{O}$ ), se vuelve anhidra a  $100^\circ$  y por fuerte calentamiento se convierte en el difosfato  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Hidrogenofosfato de disodio es producido mediante neutralización del ácido fosfórico con solución de soda empleando como indicador fenoltaleína. Hidrogenofosfato de dipotasio (fosfato secundario de potasio o dibásico),  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , es una sal blanca amorfa que es fácilmente soluble en agua. El fosfato trisódico, fosfato terciario de sodio,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , son cristales incoloros que como dodecahidrato tienen una densidad de  $1,62 \text{ g cm}^{-3}$  y un punto de fusión de  $73\text{-}76^\circ\text{C}$  (descomposición), como decahidrato (correspondiente a 19-20%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) un punto de fusión de  $100^\circ\text{C}$  y en forma anhidra (correspondiente a 39-40% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) tiene una densidad de  $2,536 \text{ g cm}^{-3}$ . El fosfato de trisodio es fácilmente soluble en agua con reacción alcalina, es producido mediante evaporación de una solución de exactamente 1 mol de fosfato de disodio y 1 mol de NaOH. El fosfato tripotásico (fosfato terciario de potasio o tribásico),  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , es un polvo blanco granular desmenuzable de una

densidad de  $2,56 \text{ gcm}^{-3}$ , tiene un punto de fusión de  $1340^\circ$  y es fácilmente soluble en agua con reacción alcalina. Se forma por ejemplo mediante calentamiento de escoria Thomas con carbón y sulfato de potasio. A pesar del alto precio, los fosfatos de potasio, que son fácilmente solubles y por ello más eficaces, son ampliamente preferidos en la industria de los agentes de lavado contra los correspondientes compuestos de sodio. El difosfato de tetrasodio (pirofosfato de sodio),  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , existe en forma anhidra (densidad de  $2,534 \text{ gcm}^{-3}$ , punto de fusión  $988^\circ$ , también declarado  $880^\circ$ ) y como decahidrato (densidad  $1,815\text{-}1,836 \text{ gcm}^{-3}$ , punto de fusión  $94^\circ$  con pérdida de agua). En estado sólido son cristales incoloros, solubles en agua con reacción alcalina. El  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  se forma durante el calentamiento del fosfato de disodio a  $>200^\circ$  o haciendo reaccionar ácido fosfórico con soda en relación estequiométrica y la solución es deshidratada mediante atomizado. El decahidrato compleja las sales de metales pesados y los formadores de dureza y disminuye de ese modo la dureza del agua. El difosfato de potasio (pirofosfato de potasio),  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , existe en forma de trihidrato y se presenta como un polvo higroscópico incoloro con una densidad de  $2,33 \text{ gcm}^{-3}$ , que es soluble en agua, donde el valor de pH de una solución 1% a  $25^\circ$  es de 10,4. Mediante condensación del  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  o bien del  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  se forman fosfatos más grandes de sodio y potasio, en cuyos representantes cíclicos se pueden diferenciar los meta fosfatos de sodio o de potasio y tipos con forma de cadena, los polifosfatos de sodio o de potasio. En particular para éstos últimos hay una multiplicidad de denominaciones en uso: fosfatos de fundido o de recocido, sal de Graham, sal de Kurrol y sal de Madrell. Todos los fosfatos de sodio y potasio más altos, son denominados comúnmente como fosfatos condensados. El trifosfato de pentasodio técnicamente importante  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (tripolifosfato de sodio) es una sal anhidra o que cristaliza con 6  $\text{H}_2\text{O}$ , no higroscópica, blanca, soluble en agua de la fórmula general  $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{-O}]_n\text{-Na}$  con  $n=3$ . En 100 g de agua a temperatura ambiente se disuelven aproximadamente 17 g, a  $60^\circ$  aproximadamente 20 g, a  $100^\circ$  alrededor de 32 g de la sal cristalina anhidra; después del calentamiento durante dos horas de la solución a  $100^\circ$ , se forman por hidrólisis aproximadamente 8% de ortofosfato y 15% de difosfato. Durante la producción del trifosfato de pentasodio se hacen reaccionar ácido fosfórico con solución de soda o soda cáustica en relación estequiométrica y se seca la solución mediante atomizado. De modo similar a la sal de Graham y el difosfato de sodio, el trifosfato de pentasodio disuelve muchos compuestos metálicos insolubles (también jabones de cal, etc.). El trifosfato de pentapotasio,  $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (tripolifosfato de potasio) se encuentra en el comercio por ejemplo en forma de una solución al 50 % en peso ( $> 23\% \text{ P}_2\text{O}_5$ ,  $25\% \text{ K}_2\text{O}$ ). Los polifosfatos de potasio encuentran amplia aplicación en la industria de los detergentes y agentes de lavado. Además, también existen tripolifosfatos de sodio, los cuales igualmente se pueden emplear, en el marco de la presente invención. Estos se forman, por ejemplo, cuando se hidroliza trimetafosfato de sodio con KOH:



Éste se puede usar, de acuerdo con la invención, igual que tripolifosfato de sodio, tripolifosfato de potasio o mezclas de estos dos; también se pueden utilizar mezclas de tripolifosfato de sodio y tripolifosfato de sodio potasio o mezclas de tripolifosfato de potasio y tripolifosfato de sodio potasio o mezclas de tripolifosfato de sodio y tripolifosfato de potasio.

Respecto al componente e), en una forma preferida de operar el agente acorde con la invención están presentes 1,5 % en peso a 5 % en peso de policarboxilato polimérico, elegido en particular de productos de polimerización o bien copolimerizaciones de ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido maleico. Entre estos, son particularmente preferidos los homopolímeros del ácido acrílico y entre éstos de nuevo aquellos con una masa molar promedio en el rango de 5 000 D a 15 000 D (PA-estándar).

Los detergentes o agentes de lavado que contienen un derivado de celulosa o bien un bloque potenciador del poder de lavado soluble en agua a ser empleado de acuerdo con la invención, ó que son usados juntos o sea son empleados en el método acorde con la invención, pueden contener todos los demás componentes comunes de tal agente, que no interactúan de modo no deseado con el derivado de celulosa esencial de la invención o con el bloque potenciador de poder de lavado soluble en agua. Preferiblemente, en el detergente o agente de lavado se incorpora el derivado de celulosa en cantidades de 0,1 % en peso a 5 % en peso, en particular 0,5 % en peso a 2,5 % en peso.

De modo sorprendente se encontró que tales derivados de celulosa con las propiedades mencionadas arriba influyen positivamente en el efecto de otros componentes definidos de los detergentes y agentes de lavado y que por el contrario además se fortalece el efecto del derivado de celulosa activo frente al algodón para liberarlo de la suciedad, mediante otros componentes determinados del detergente. Éstos efectos se presentan en particular en principios activos enzimáticos, en particular proteasas y lipasas, en agentes de blanqueo a base de peróxigeno, en particular percarbonatos alcalinos, en tensioactivos aniónicos sintéticos del tipo sulfato y sulfonato, en inhibidores de transmisión de color, por ejemplo polímeros ó copolímeros de vinilpirrolidona, vinilpiridina ó vinilimidazol o las correspondientes polibetaínas, y en inhibidores del color grisáceo, por ejemplo otros éteres de celulosa, en particular aniónicos como carboximetilcelulosa, por lo que se prefiere el empleo de por lo menos uno de los mencionados componentes adicionales junto con los derivados de celulosa a ser empleados de acuerdo con la invención.

En una forma preferida de operar, un agente acorde con la invención, empleado acorde con la invención o usado en el método acorde con la invención, contiene un tensioactivo no iónico elegido de entre alquilpoliglicosidos grasos, alquilpolialcoxilatos grasos, en particular -etoxilatos y/o -propoxilatos, polihidroxiamidas de ácidos grasos y/o productos de etoxilación y/o propoxilación de alquilaminas grasas, dioles vecinales, alquilésteres de ácidos grasos y/o amidas de ácidos grasos así como sus mezclas, en particular en una cantidad en el rango de 2 % en peso a 25 % en peso.

Una forma adicional de operar tal agente abarca la presencia de tensioactivos aniónicos sintéticos del tipo sulfato y sulfonato, en particular alquilsulfato graso, alquilétersulfato graso, éster de ácido sulfograso y/o disales de ácido sulfograso, en particular en una cantidad en el rango de 2 % en peso a 25 % en peso. Preferiblemente, los tensioactivos aniónicos se eligen de entre los alquilo- o bien alquenilsulfatos y/o los alquilo- o bien alquenilétersulfatos, en los que los grupos alquilo- o bien alquenilo poseen 8 a 22, en particular 12 a 18 átomos de carbono. Comúnmente no se trata de sustancias individuales, sino de cortes o mezclas. Entre estas se prefieren aquellas cuya fracción de compuestos con radicales de cadenas más largas, en el rango de 16 a 18 átomos de carbono, está por encima de 20 % en peso.

A los tensioactivos no iónicos que entran en consideración pertenecen los alcoxilatos, en particular los etoxilatos y/o propoxilatos de alcoholes lineales o ramificados saturados o mono- o poliinsaturados, con 10 a 22 átomos de carbono, preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono. El grado de alcoxilación de los alcoholes está en este caso por regla general entre 1 y 20, preferiblemente entre 3 y 10. Ellos pueden ser producidos de la forma conocida mediante reacción de los correspondientes alcoholes con los correspondientes óxidos de alquileo. En particular, son adecuados los derivados de los alcoholes grasos, aunque también para la producción de alcoxilatos utilizables pueden emplearse sus isómeros de cadena ramificada, en particular los denominados oxoalcoholes. En consecuencia, son útiles los alcoxilatos, en particular los etoxilatos, de alcoholes primarios con radicales lineales, en particular dodecilo, tetradecilo, hexadecilo u octadecilo así como sus mezclas. Además, son utilizables los correspondientes productos de alcoxilación de alquilaminas, dioles vecinales y amidas de ácidos carboxílicos, las cuales corresponden respecto a la parte alquilo a los mencionados alcoholes. Además, entran en consideración los productos de inserción de óxido de etileno y/u óxido de propileno de alquilésteres de ácidos grasos, como pueden ser producidos de acuerdo con el método indicado en la solicitud internacional de patente WO 90/13533, así como polihidroxiamidas de ácidos grasos, como pueden ser producidas de acuerdo con el método de los documentos de patente de los Estados Unidos US 1 985 424, US 2 016 962 y US 2 703 798 así como de la solicitud internacional de patente WO 92/06984. Para la incorporación a los agentes acorde con la invención, alquilpoliglicósidos mencionados adecuados son los compuestos de la fórmula general  $(G)_n-OR^{12}$ , en la que  $R^{12}$  significa un radical alquilo ó alquenilo con 8 a 22 átomos de carbono, G una unidad glicosa y n un número de 1 y 10. Tales compuestos y su producción son por ejemplo descritos en las solicitudes europeas de patente EP 92 355, EP 301 298, EP 357 969 y EP 362 671 o en el documento de patente de los Estados Unidos de América US 3 547 828. Los componentes glicósido  $(G)_n$  son un oligo- o polímero de monómeros de aldosa o cetosa que se encuentran naturalmente, a los cuales pertenecen en particular glucosa, manosa, fructosa, galactosa, talosa, gulosa, altrosa, alosa, idosa, ribosa, arabinosa, xilosa y lixosa. Aparte del tipo de azúcar contenido en ellos, los oligómeros compuestos por tales monómeros enlazados de modo glicosídico, se caracterizan por su número, el denominado grado de oligomerización. Como magnitud a ser determinada analíticamente, el grado de oligomerización n adopta en general un valor numérico fraccionario; él está en valores entre 1 y 10, con los glicósidos preferiblemente empleados bajo un valor de 1,5, en particular entre 1,2 y 1,4. Debido a la buena disponibilidad, la glucosa es la unidad estructural monomérica preferida. La parte alquilo o alquenilo  $R^{12}$  del glicósido proviene igualmente de modo preferido de derivados fácilmente accesibles, de materias primas regenerables, en particular de alcoholes grasos, aunque para la producción de glicósidos utilizables también pueden emplearse sus isómeros de cadena ramificada, en particular los denominados oxoalcoholes. Además, son útiles en particular los alcoholes primarios con radicales lineales octilo, decil-o, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo u octadecilo así como sus mezclas. Los alquiloglicósidos particularmente preferidos contienen un radical alquilo de grasa de coco, es decir mezclas con esencialmente  $R^{12}$ =dodecilo y  $R^{12}$ =tetradecilo.

En los agentes que contienen un principio activo para retirar la suciedad, empleado de acuerdo con la invención, aplicados de acuerdo con la invención o empleados en un método acorde con la invención, un tensioactivo preferiblemente está presente en cantidades de 1 % en peso a 30 % en peso, en particular de 1 % en peso a 25 % en peso, donde las cantidades en la parte superior de este rango se encuentran más bien en detergentes líquidos y preferiblemente el detergente en forma de partículas contiene más bien cantidades pequeñas de hasta 5 % en peso.

Aparte de ó adicionalmente a otros tensioactivos, los agentes pueden contener preferiblemente tensioactivos sintéticos aniónicos del tipo sulfato o sulfonato como por ejemplo alquilbencenosulfonatos, en cantidades preferiblemente no superiores a 20 % en peso, en particular de 0,1 % en peso a 18 % en peso, en cada caso referidos a la totalidad del agente. Como tensioactivos sintéticos aniónicos particularmente adecuados para el empleo en tales agentes son de mencionar los alquil- y/o alquenilsulfatos con 8 a 22 átomos de carbono, los cuales llevan como catión opuesto un ión amonio sustituido por ión alcalino, amonio, o alquilo o bien hidroxialquilo. Se prefieren derivados de los alcoholes grasos con, en particular, 12 a 18 átomos de carbono y sus análogos de cadena ramificada, los denominados oxoalcoholes. Los sulfatos de alquilo y alquenilo pueden ser producidos de la manera conocida mediante reacción del correspondiente componente alcohol con un reactivo de sulfatado, en particular el

trióxido de azufre o ácido clorosulfónico, seguido por neutralización con bases de amonio sustituidas con ion alcalino, amonio ó alquilo o bien hidroxialquilo. A los tensioactivos utilizables del tipo sulfato pertenecen también los productos sulfatados de alcoxilación de los mencionados alcoholes, denominados étersulfatos. Preferiblemente, tales étersulfatos contienen de 2 a 30, en particular 4 a 10 grupos etilenglicol por molécula. A los tensioactivos aniónicos adecuados de tipo sulfonato pertenecen los a-sulfoésteres obtenibles por reacción de ésteres de ácidos grasos con el trióxido de azufre seguido de neutralización, en particular los productos que se derivan de la sulfonación de ácidos grasos con 8 a 22 átomos de carbono, preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono, y alcoholes lineales con 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono, así como de la saponificación formal de estos ácidos sulfograsos resultantes.

Como otros componentes tensioactivos facultativos entran en consideración los jabones, en cuyo caso son adecuados jabones de ácidos grasos saturados, como las sales del ácido láurico, el ácido mirístico, el ácido palmítico ó el ácido esteárico, así como jabones derivados de mezclas de ácidos grasos naturales, por ejemplo ácidos grasos de coco, palmiste o sebo. En particular se prefieren las mezclas de jabones que están compuestas desde 50 % en peso hasta 100 % en peso de jabones de ácidos grasos saturados  $C_{12}-C_{18}$  y hasta 50 % en peso de jabón de ácido oleico. Preferiblemente, el jabón está presente en cantidades de 0,1 % en peso a 5 % en peso. En particular en agentes líquidos, los cuales contienen un polímero empleado acorde con la invención, pueden sin embargo también estar presentes cantidades más altas de jabones, por regla general hasta 20 % en peso.

En caso de desearse, los agentes también pueden contener betaína y/o tensioactivos catiónicos, los cuales se emplean -si están presentes -preferiblemente en cantidades de 0,5 % en peso a 7 % en peso. Entre estos se prefieren particularmente los ésteres cuaternarios discutidos abajo.

Un agente, el cual contiene un derivado de celulosa a ser empleado acorde con la invención ó que es empleado con este o bien tiene uso en un método acorde con la invención, contiene blanqueador a base de peroxígeno, en particular en cantidades en el rango de 5 % en peso a 70 % en peso, así como en dado caso activador de blanqueo, en particular en cantidades en el rango de 2 % en peso a 10 % en peso. Los agentes de blanqueo que entran en consideración son preferiblemente los compuestos de peroxígeno empleados por regla general en detergentes, como ácidos percarboxílicos, por ejemplo ácido dodecanodipercarboxílico o ácido ftaloilaminoperoxycaprónico, peróxido de hidrógeno, perborato alcalino, el cual puede existir como tetra ó monohidrato, percarbonato, perpirofosfato y persilicato, los cuales existen por regla general como sales alcalinas, en particular como sales de sodio. Tales blanqueadores están presentes en los agentes preferiblemente en cantidades de hasta 25 % en peso, en particular hasta 15 % en peso, particularmente preferido de 5 % en peso a 15 % en peso, en cada caso referido a la totalidad del agente, donde en particular el percarbonato alcalino entra en acción. Como en todos los otros pasajes de la presente invención, aquí el metal alcalino preferido es sodio aunque en caso de desearse, también pueden emplearse sales de litio, potasio y rubidio. Las partículas envueltas de percarbonato alcalino contenidas preferiblemente en el agente acorde con la invención, exhiben núcleo de percarbonato alcalino, el cual puede haber sido generado según un método cualquiera de producción, y también puede contener estabilizantes de por sí conocidos como sales de magnesio, silicatos y fosfatos. En los métodos de producción comunes en la práctica, se trata en particular de los denominados métodos de cristalización así como de los métodos de granulación del atomizado en lecho fluidizado. En el método de cristalización se hacen reaccionar peróxido de hidrógeno y carbonato alcalino en fase acuosa hasta dar percarbonato alcalino, y este último es separado, después de la cristalización, de la lejía madre acuosa. Mientras que en los métodos antiguos el percarbonato alcalino cristalizaba en presencia de una concentración más alta de una sal inerte, como cloruro de sodio, se conocen mientras tanto también métodos, en los cuales puede ocurrir la cristalización también en ausencia de agente de precipitación por sal. Por ejemplo, se hace referencia a la solicitud europea del patente EP 0 703 190. En la granulación del atomizado de lecho fluidizado se atomiza una solución acuosa de peróxido de hidrógeno y una solución acuosa de carbonato alcalino sobre un germen de carbonato, el cual se encuentra en un lecho fluidizado, y simultáneamente se evapora el agua. El granulado que crece en el lecho fluidizado es retirado del mismo en forma total o por clases. Como ejemplo de tal método de producción, se hace referencia a la solicitud internacional de patente WO 96/06615. Finalmente el percarbonato alcalino, el cual fue generado mediante un método que incluye poner en contacto carbonato alcalino sólido o un hidrato del mismo con una solución acuosa de peróxido de hidrógeno y secar, también puede ser el núcleo de la partícula de percarbonato alcalino.

El carbonato alcalino presente, opcionalmente, en agentes acordes con la invención exhibe preferiblemente por lo menos dos capas de envoltura, donde una capa más interna contiene por lo menos una sal inorgánica que forma hidrato y una capa más externa contiene silicato alcalino. La capa exterior de envoltura que contiene silicato alcalino puede en ello ser la capa exterior de una envoltura que incluye por lo menos dos capas, o puede ser una capa de envoltura, que no es la más interna ubicada directamente sobre el percarbonato alcalino, la cual por su parte puede estar superpuesta de una capa o varias capas. Aun cuando aquí, como también en el estado de la técnica, la discusión es sobre las capas individuales, se afirma que los componentes de las capas que están una sobre otra, pueden pasarse uno a otro por lo menos en la sección límite. Esta penetración por lo menos parcial resulta por ello en que durante el revestimiento de las partículas del percarbonato alcalino, las cuales exhiben una capa más interna de revestimiento, éste se disuelve parcialmente por lo menos en forma superficial, cuando se atomiza una

solución que contiene un componente de revestimiento o bien los componentes de revestimiento de una segunda capa de cobertura.

Los componentes del activador de blanqueo presentes de modo facultativo incluyen los compuestos comúnmente empleados N- u O-acilados, por ejemplo alquilendiaminas aciladas varias veces, en particular tetraacetiletilendiamina, glicolurilos acilado, en particular tetraacetilglicolurilo, hidantoinas N-aciladas, hidrazidas, triazoles, urazoles, dicetopiperazinas, sulfurilamidas y cianuratos, además anhídridos carbonílicos, en particular anhídrido ftálico, ésteres carboxílicos, en particular fenolsulfonato de isononanoilo de sodio, y derivados acilados del azúcar, en particular pentaacetilglucosa, así como derivados catiónicos de nitrilo como sales de trimetilamonioacetnitrilo.

Para evitar la interacción con los percompuestos durante el almacenamiento, los activadores de blanqueo pueden haber sido recubiertos o bien granulados de la forma conocida con sustancias de envoltura, donde se prefiere particularmente tetraacetiletilendiamina granulada con ayuda de carboximetilcelulosa con tamaño promedio de grano de 0,01 mm a 0,8 mm, como puede ser producido por ejemplo según el método descrito en el documento europeo de patente EP 37 026, 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina granulada, como puede ser producida según el método descrito en el escrito alemán de patente DD 255 884, y/o trialkiloamonioacetnitrilo confeccionado en forma de partículas según los métodos descritos en las solicitudes internacionales de patente WO 00/50553, WO 00/50556, WO 02/12425, WO 02/12426 ó WO 02/26927. En los detergentes y agentes de lavado, tales activadores de blanqueo están presentes preferiblemente en cantidades de hasta 8 % en peso, en particular de 2 % en peso a 6 % en peso, en cada caso referido a la totalidad del agente.

Adicionalmente, los agentes pueden contener en los detergentes y agentes de lavado componentes comunes. A estos componentes facultativos pertenecen en particular enzimas, estabilizadores de enzimas, inhibidores de espuma, como por ejemplo organopolisiloxanos o parafina, disolventes y aclaradores ópticos, por ejemplo derivados del ácido estilbenodisulfónico. Preferiblemente, están presentes en los agentes, los cuales contienen un derivado de celulosa empleado acorde con la invención, aclaradores ópticos en hasta 1 % en peso, en particular en 0,01 % en peso a 0,5 % en peso, en particular compuestos de la categoría de ácidos sustituidos 4,4'-bis-(2,4,6-triamino-s-triazinil)-estilbeno 2,2'-disulfónicos e inhibidores de espuma en hasta 2 % en peso, en particular 0,1 % en peso a 1 % en peso, donde en cada caso la fracción en peso mencionada se refiere al agente total.

Los disolventes, que pueden ser empleados en particular en agentes líquidos son, aparte del agua, aquellos que son miscibles en agua. A éstos pertenecen los alcoholes inferiores, como por ejemplo etanol, propanol, iso-propanol, y los butanoles isoméricos, glicerina, glicoles inferiores, por ejemplo etilen- y propilenglicol, y los éteres que se pueden derivar de las categorías de compuestos mencionadas. Por regla general, en tales agentes líquidos los derivados de celulosa empleados acorde con la invención están presentes disueltos o en forma suspendida.

Las enzimas presentes opcionalmente son elegidas preferiblemente de entre el grupo que incluye proteasa, amilasa, lipasa, celulasa, hemicelulasa, oxidasa, peroxidasa o mezclas de estas. En primera línea entran en consideración proteasas obtenidas de microorganismos, como bacterias u hongos. Ellas pueden ser obtenidas de la manera conocida mediante procesos de fermentación a partir de microorganismos adecuados, los cuales están descritos por ejemplo en los documentos alemanes de divulgación DE 19 40 488, DE 20 44 161, DE 21 01 803 y DE 21 21 397, los documentos de patente de Estados Unidos de América US 3 623 957 y US 4 264 738, las solicitudes europeas de patente EP 006 63 8 así como la solicitud internacional de patente WO 91/02792. Las proteasas son obtenibles en el mercado por ejemplo bajo los nombres BLAP®, Savinase®, Esperase®, Maxatase®, Optimase®, Alcalase®, Durazym® ó Maxapem®. Las lipasas útiles pueden ser obtenidas a partir de *Humicola lanuginosa*, como se describe por ejemplo en las solicitudes europeas de patente EP 258 068, EP 305 216 y EP 341 947, a partir de especies de *Bacillus*, como se describe por ejemplo en la solicitud internacional de patente WO 91/16422 o en la solicitud europea de patente EP 384 717, a partir de las especies de *Pseudomonas*, como se describe por ejemplo en las solicitudes europeas de patente 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 internacional de patente WO 90/10695, a partir de especies de *Fusarium*, como se describe por ejemplo en la solicitud europea de patente EP 130 064, a partir de especies de *Rhizopus*, como se describe por ejemplo en la solicitud europea de patente EP 117 553, o a partir de especies de *Aspergillus*, como se describe por ejemplo en la solicitud europea de patente EP 167 309. Las lipasas adecuadas se pueden obtener en el mercado por ejemplo bajo los nombres Lipolase®, Lipozym®, Lipomax®, Lipex®, Amano®-Lipase, Toyo-Jozo®-Lipase, Meito®-Lipase y Diosynth®-Lipase. Las amilasas adecuadas son por ejemplo comunes en el mercado bajo los nombres Maxamyl®, Termamyl®, Duramyl® y Purafect® OxAm. La celulosa utilizable puede ser una enzima obtenible a partir de bacterias u hongos, la cual presenta un pH óptimo preferiblemente en el rango débilmente ácido a débilmente alcalino de 6 a 9,5. Tales celulasas son conocidas por ejemplo a partir de los documentos alemanes de divulgación DE 31 17 250, DE 32 07 825, DE 32 07 847, DE 33 22 950 o las solicitudes europeas de patente EP 265 832, EP 269 977, EP 270 974, EP 273 125 así como EP 339 550 y las solicitudes internacionales de patente WO 95/02675 y WO 97/14804 y se encuentran en el comercio bajo los nombres Celluzyme®, Carezyme® y Ecostone®.

A los estabilizadores de enzimas, en dado caso presentes en particular en agentes líquidos, pertenecen los aminoalcoholes, por ejemplo mono-, di-, trietanol- y -propanolamina y sus mezclas, ácidos carboxílicos inferiores, como por ejemplo conocidos a partir de las solicitudes europeas de patente EP 376 705 y EP 378 261, ácido bórico o bien boratos alcalinos, combinaciones de ácido bórico-ácidos carboxílicos, como por ejemplo los conocidos de las solicitudes europeas de patente EP 451 921, ésteres de ácido bórico como por ejemplo los conocidos a partir de las solicitudes internacionales de patente WO 93/11215 o las solicitudes europeas de patente EP 511 456, derivados del ácido bórico, como por ejemplo los conocidos de las solicitudes europeas de patente EP 583 536, sales de calcio, por ejemplo las conocidas del documento europeo de patente EP 28 865, combinaciones de calcio-ácido fórmico, sales de magnesio como por ejemplo las conocidas de la solicitud europea de patente EP 378 262, y/o agentes de reducción que contienen azufre, como por ejemplo los conocidos de las solicitudes europeas de patente EP 080 748 ó EP 080 223.

A los inhibidores adecuados de espuma pertenecen jabones de cadena larga, en particular jabones de moringa, amidas de ácido graso, parafina, cera, cera microcristalina, organopolisiloxanos y sus mezclas, que además pueden contener ácido silícico finamente silanizado o hecho hidrófugo de otro modo. Para el empleo en agentes en forma de partícula, tales inhibidores de espuma están preferiblemente ligados a sustancias de soporte granulares solubles en agua, como se describe por ejemplo en el documento alemán de divulgación DE 34 36 194, las solicitudes europeas de patente EP 262 588, EP 301 414, EP 309 931 o el escrito europeo de patente EP 150 386.

Para fortalecer la capacidad de lavado durante el lavado de los textiles también es posible el empleo de una combinación del derivado de celulosa mencionado, con capacidad de remover suciedad, activo para algodón, con un polímero de un ácido carboxílico capaz de remover la suciedad, activo para el poliéster, y un diol opcionalmente polimérico. También en el marco de los agentes acordes con la invención y del método acorde con la invención, son posibles tales combinaciones de los mencionados derivados de celulosa que son activos al algodón y capaces de remover la suciedad con un polímero activo al poliéster capaz de remover la suciedad.

A los polímeros con capacidad para remover la suciedad notoriamente activos al poliéster, los cuales pueden ser empleados adicionalmente a los derivados de celulosa esenciales de esta invención, pertenecen copoliésteres de ácidos dicarboxílicos, por ejemplo ácido adípico, ácido ftálico ó ácido tereftálico, dioles, por ejemplo etilenglicol ó propilenglicol, y polidioles, por ejemplo polietilenglicol ó polipropilenglicol. A los poliésteres capaces de remover la suciedad preferiblemente empleados pertenecen los compuestos que son accesibles mediante la esterificación formal de dos partes de diol monómero, donde el primer monómero es un ácido dicarboxílico  $\text{HOOC-F-COOH}$  y el segundo monómero es diol  $\text{HO-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{OH}$ , el cual también puede existir como diol polimérico  $\text{H-(O-(CHR}^{11}\text{)}_a)_b\text{OH}$ . En ello F significa un radical fenilo o-, m- ó p-, el cual puede llevar 1 a 4 sustituyentes, elegidos de entre radicales alquilo con 1 a 22 átomos de carbono, grupos sulfónico, grupos carboxilo y sus mezclas,  $\text{R}^{11}$  significa hidrógeno, un radical alquilo con 1 a 22 átomos de carbono y sus mezclas, a es un número de 2 a 6 y b es un número de 1 a 300. Preferiblemente, en los poliésteres obtenibles de éstos están presentes tanto unidades de diol monómero  $\text{-O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{O-}$  como también unidades de diol polímero  $\text{-(O-(CHR}^{11}\text{)}_a)_b\text{O}$ . Preferiblemente, la relación molar de unidades de diol monómero a unidades de diol polímero es de 100:1 a 1:100, en particular 10: 1 a 1:10. En las unidades de diol polímero el grado de polimerización b está preferiblemente en el rango de 4 a 200, en particular de 12 a 140. El peso molecular o bien el peso molecular medio o el máximo de distribución de peso molecular del poliéster preferido capaz de remover la suciedad está en el rango de 250 a 100.000, en particular de 500 a 50.000. El ácido al cual le sirve de base el radical F es preferiblemente elegido de entre ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido trimelítico, ácido melítico, los isómeros del ácido sulfoftálico, ácido sulfoisofthálico y ácido sulfotereftálico así como sus mezclas. Siempre y cuando los grupos ácidos no sean parte del enlace éster en el polímero, ellos están presentes preferentemente en forma de sal, en particular como sal alcalina o sal de amonio. Entre estas son particularmente preferidas las sales de sodio y potasio. En caso de desearse, en el poliéster capaz de remover la suciedad pueden estar presentes, en cambio del monómero  $\text{HOOC-F-COOH}$ , pequeñas fracciones de otros ácidos, los cuales exhiben por lo menos dos grupos carboxilo, en particular no más del 10% molar referido a la fracción del F con el significado dado arriba. A estos pertenecen por ejemplo los ácidos alquilen- y alquenilendicarboxílicos como ácido malónico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico y ácido sebáico. A los dioles preferidos  $\text{HO-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{OH}$  pertenecen aquellos en los que  $\text{R}^{11}$  es hidrógeno y a un número de 2 a 6, y aquellos en los que a exhibe un valor de 2 y  $\text{R}^{11}$  es elegido de entre hidrógeno y los radicales alquilo con 1 a 10, en particular 1 a 3 átomos de carbono. Entre los dioles acabados de mencionar son particularmente preferidos los de la fórmula  $\text{HOCH}_2\text{-CHR}^{11}\text{OH}$ , en el que  $\text{R}^{11}$  tiene el significado mencionado arriba. Son ejemplos de los componentes diol etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2-decanodiol, 1,2-dodecanodiol y neopentilglicol. Entre los dioles poliméricos es particularmente preferido el polietilenglicol con una masa molar media en el rango de 1000 a 6000.

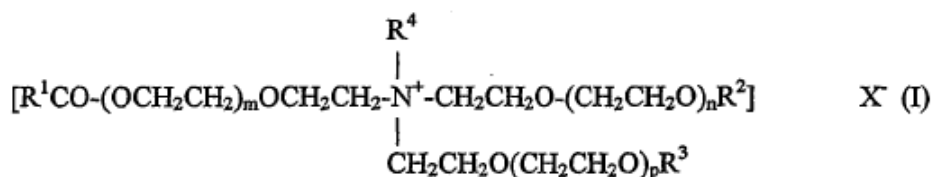
En caso de desearse, los poliésteres conformados como se describió arriba pueden también estar bloqueados con grupos finales, donde entran en consideración como grupos finales, grupos alquilo con 1 a 22 átomos de carbono y ésteres de ácidos monocarboxílicos. Los grupos finales unidos mediante el enlace éster pueden estar basados en ácidos alquilo-, alqueniolo- y arilmonocarboxílicos con 5 a 32 átomos de carbono, en particular 5 a 18 átomos de carbono. A estos pertenecen el ácido valérico, ácido caproico, ácido enántico, ácido caprílico, ácido pelargónico,

ácido cáprico, ácido undecanoico, ácido undecenoico, ácido láurico, ácido lauroleico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido miristoleico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido petrosélico, ácido petroselaídico, ácido oléico, ácido linoléico, ácido linoláidico, ácido linolénico, ácido eleosteárico, ácido araquídico, ácido gadoleico, ácido araquidónico, ácido behénico, ácido erúxico, ácido brasídico, ácido clupanodónico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido melísico, ácido benzoico, los cuales pueden soportar 1 a 5 sustituyentes con en total hasta 25 átomos de carbono, en particular 1 a 12 átomos de carbono, por ejemplo ácido tert.-butilbenzoico. Los grupos finales pueden también estar basados en ácidos hidroximonocarboxílicos con 5 a 22 átomos de carbono, a los cuales pertenecen por ejemplo ácido hidroxivalérico, ácido hidroxicaproico, ácido ricinoleico, sus productos de hidrogenación ácido hidroxisteárico así como ácido o-, m- y p-hidroxibenzoico. Por su parte, los ácidos hidroximonocarboxílicos pueden estar enlazados por sus grupos hidroxilo y sus grupos carboxílicos unos con otros y con ello estar presentes varios en un grupo final. Preferiblemente, el número de unidades de ácido hidroximonocarboxílico por un grupo final, es decir su grado de oligomerización, está en el rango de 1 a 50, en particular de 1 a 10. En una modalidad preferida de la invención, en combinación con los derivados de celulosa se emplean polímeros a partir de tereftalato de etileno y tereftalato de óxido de polietileno, en los cuales las unidades de polietilenglicol exhiben un peso molecular de 750 a 5000 y la relación molar de tereftalato de etileno a tereftalato de óxido de polietileno es de 50:50 a 90:10.

Los polímeros capaces de remover la suciedad son preferiblemente solubles en agua, donde bajo el concepto "solubles en agua" debe entenderse una solubilidad de por lo menos 0,01 g, preferiblemente por lo menos 0,1 g del polímero por litro de agua a temperatura ambiente y pH 8. Bajo estas condiciones, los polímeros preferiblemente empleados exhiben sin embargo una solubilidad de por lo menos 1 g por litro, en particular por lo menos de 10 g por litro.

Los agentes preferidos de tratamiento posterior al lavado exhiben como principio activo suavizador de la ropa un denominado éster cuaternario, es decir un éster cuaternizado de ácido carboxílico y aminoalcohol. Se trata de sustancias conocidas, las cuales pueden ser obtenidas según los métodos pertinentes de la química orgánica preparativa. En esta relación se hace referencia a la solicitud internacional de patente WO 91/01295, según la cual la trietanolamina es parcialmente esterificada con ácidos grasos en presencia de ácido hipofosforoso, se insufla aire y a continuación se somete a formación de sal cuaternaria con dimetilsulfato u óxido de etileno. De la patente alemana DE 43 08 794 además se conoce un método para la producción de ésteres cuaternarios sólidos, en el cual se ejecuta la formación de sales cuaternarias de ésteres de trietanolamina en presencia de dispersantes adecuados, preferiblemente alcoholes grasos. Vistazos a este tema se publican por ejemplo de R.Puchta et al. en Tens. Surf. Det., 30, 186 (1993), M.Brock in Tens. Surf. Det. 30, 394 (1993), R.Lagerman et al. en J. Am. Oil. Chem. Soc., 71, 97 (1994) así como I. Shapiro en Cosm.Toil. 109, 77 (1994).

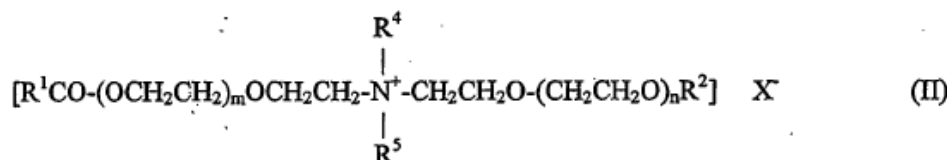
En los agentes, los ésteres cuaternarios preferidos son sales cuaternarias de ésteres de ácido graso y trietanolamina, las cuales siguen la fórmula (I),



en la cual  $\text{R}^1\text{CO}$  representa un radical acilo con 6 a 22 átomos de carbono,  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  independientemente uno de otro representan hidrógeno o  $\text{R}^1\text{CO}$ ,  $\text{R}^4$  representan un radical alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o un grupo  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{H}$ , m, n y p representan en suma 0 o números de 1 a 12, q representa números de 1 a 12 y X representa un anión que equilibra la carga, como halogenuro, sulfato de alquilo o fosfato de alquilo. Son ejemplos típicos de ésteres cuaternarios, que pueden encontrar aplicación en el sentido de la invención, productos a base de ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido isoesteárico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido aráquico, ácido behénico y ácido erúxico así como sus mezclas técnicas, como la que se presenta por ejemplo durante la separación de grasas y aceites naturales. Se emplean preferiblemente ácidos grasos grado técnico de coco  $\text{C}_{12/18}$  y en particular sebo  $\text{C}_{16/18}$  o bien ácidos grasos de palma  $\text{C}_{16/18}$ , parcialmente hidrogenados, así como perfiles de ácido graso  $\text{C}_{16/18}$  ricos en ácido elaídico. Para la producción de los ésteres cuaternizados, por regla general los ácidos grasos y la trietanolamina pueden ser empleados en una relación molar de 1,1 : 1 a 3 : 1. En vista de las propiedades técnicas de aplicación de los ésteres cuaternarios, se ha comprobado que es particularmente ventajosa una relación de empleo de 1,2 : 1 a 2,2 : 1, preferiblemente 1,5 : 1 a 1,9 : 1. Los ésteres cuaternarios preferiblemente empleados representan mezclas técnicas de mono-, di- y triésteres con un grado promedio de esterificación de 1,5 a 1,9 y se derivan de ácidos grasos técnicos de palma o bien de sebo  $\text{C}_{16/18}$  (número de yodo 0 a 40). Han probado ser particularmente ventajosas las sales cuaternarias de

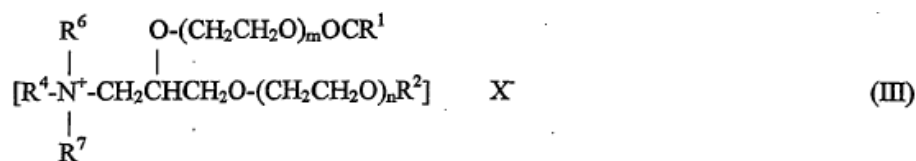
ácidos grasos y trietanolamina de la fórmula (I), en la que  $R^1CO$  representa un radical acilo con 16 a 18 átomos de carbono,  $R^2$  representa  $R^1CO$ ,  $R^3$  representan hidrógeno,  $R^4$  representa un grupo metilo, m, n y p representan 0 y X representa sulfato de metilo.

- 5 Además de las sales cuaternarias de ácidos carboxílicos y trietanolamina, entran en consideración como ésteres cuaternarios también las sales cuaternarias de ésteres de ácidos carboxílicos con dietanolalquilaminas de la fórmula (II),



- 10 en la que  $R^1CO$  representa un radical acilo con 6 a 22 átomos de carbono,  $R^2$  representa hidrógeno o  $R^1CO$ ,  $R^4$  y  $R^5$  independientemente uno de otro representan radicales alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, m y n representan en suma 0 o números de 1 a 12 y X representa un anión que equilibra la carga como halogenuro, sulfato de alquilo ó fosfato de alquilo.

Como otros grupos de ésteres cuaternarios adecuados se deben nombrar finalmente las sales cuaternarias de ésteres de ácidos carboxílicos con 1,2-dihidroxipropildialquilaminas de la fórmula (III),



- 15 en la que  $R^1CO$  representa un radical acilo con 6 a 22 átomos de carbono,  $R^2$  representa hidrógeno o  $R^1CO$ ,  $R^4$ ,  $R^6$  y  $R^7$  independientemente uno de otro representan un radical alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, m y n en suma representan 0 o números de 1 a 12 y X representa un anión que equilibra la carga como halogenuro, sulfato de alquilo o fosfato de alquilo.

- 20 Respecto a la elección de los ácidos grasos preferidos y del grado óptimo de esterificación, vale la información mencionada como ejemplo para (I), de manera análoga también para los ésteres cuaternarios de las fórmulas (II) y (III). Comúnmente se consiguen en el mercado los ésteres cuaternarios en forma de soluciones alcohólicas de 50 a 90 por ciento en peso, las cuales también pueden ser diluidas sin problema con agua, donde etanol, propanol e isopropanol son los disolventes alcohólicos comunes.

- 25 Se emplean ésteres cuaternarios preferiblemente en cantidades de 5 % en peso a 25 % en peso, en particular 8 % en peso a 20 % en peso, referido en cada caso a la totalidad del agente de postratamiento de lavado. En caso de desearse, el agente del postratamiento de lavado puede contener adicionalmente los componentes de detergente enumerados arriba, en tanto ellos no interactúen de un modo inaceptablemente negativo con el éster cuaternario. Preferentemente es un agente líquido que contiene agua.

- 30 Se producen los agentes sólidos de modo que se mezcla una partícula, la cual contiene derivado de celulosa con capacidad para remover la suciedad, con otros componentes de detergente presentes en forma sólida, en particular ingredientes del bloque potenciador de poder de lavado soluble en agua. En ello para la producción de la partícula, la cual contiene derivado de celulosa capaz de remover la suciedad, se emplea preferentemente una etapa de secado por atomización. De modo alternativo, también es posible emplear una etapa de compactación del mezclado para la producción de esta partícula y, dado el caso, también para la producción del agente listo.
- 35

### Ejemplo

Un detergente (V1), que contiene

ABS	12 partes en peso
C12/14 alcohol graso* 7 EO	3 partes en peso

## ES 2 310 713 T5

- |   |                             |                    |
|---|-----------------------------|--------------------|
|   | TAED                        | 2,5 partes en peso |
|   | Percarbonato                | 13 partes en peso  |
|   | Soda                        | 20 partes en peso  |
|   | Hidrogenocarbonato de sodio | 5 partes en peso   |
| 5 | Sokalan® CP 5a)             | 3 partes en peso   |
|   | Sulfato de sodio            | 27 partes en peso  |
|   | Tinopal® DMS- _Xb)          | 0,2 partes en peso |
- 
- a) Policarboxilato polímero, productor BASF AG
- 10 b) aclarador óptico, productor Ciba
- fueron mezclados con 0,5 partes en peso o de metil-hidroxietilcelulosa (DS 1,89; MS 0,15; masa molar media 100 000) (W1). Se trataron como sigue tejidos de algodón puro, algodón refinado y tejido mezclado de poliéster/algodón 50/50:
- Lavadora: Miele W 918 Novotronic®
- 15 Desempeño primario de lavado: método de entrada programa normal
- Temperatura de lavado: 40°C
- Determinación: 5 veces
- Volumen de líquido de lavado: 18 l
- Dureza del agua: 16°dH
- 20 Llenado de ropa: 3,5 kg de ropa limpia
- Se limpiaron los tejidos tres veces con el detergente a ser probado en cada caso, se lavaron mediante las condiciones mencionadas arriba y se secaron después de cada lavado. Después del prelavado realizado tres veces, se ensuciaron los tejidos manualmente con las siguientes fuentes de suciedad:
- 0,10 g lápiz labial
- 25 0,10 g betún negro
- 0,10 g polvo/grasa de la piel
- Se midió el tejido sucio con una Minolta CR 200 y se envejeció a continuación por 7 días a temperatura ambiente. Después los tejidos sucios fueron limpiados por contacto con toallas de mano y fueron lavados bajo las condiciones indicadas.
- 30 Los tejidos fueron secados y nuevamente medidos con una Minolta CR 200. En ello se obtuvieron los siguientes resultados de lavado (valores de):

Tabla 1: Algodón puro

	Lápiz labial	Betún negro	Polvo/grasa de la piel
V1	75,1	30,5	21,9
W1	78,5	34,7	25,4

Tabla 2: Algodón refinado

	Lápiz labial	Betún negro	Polvo/grasa de la piel
V1	76,4	55,3	47,2
W1	81,5	58,4	50,8

5 Tabla 3: Poliéster/algodón

	Lápiz labial	Betún negro	Polvo/grasa de la piel
V1	19,9	55,1	59,6
W1	24,0	58,3	63,8

Se reconoce que mediante el empleo del detergente con el derivado de celulosa a ser empleado acorde con la invención resulta una capacidad de lavado claramente mejor que con el empleo del agente que no tenía derivado de celulosa.

## REIVINDICACIONES

1. Detergente o agente de lavado que contiene potenciador del poder de lavado, que contiene un bloque potenciador del poder de lavado soluble en agua, el cual está conformado por los componentes
  - a) 5 % en peso a 35 % en peso de ácido cítrico, citrato alcalino y/o carbonato alcalino, el cual puede ser reemplazado por lo menos parcialmente por hidrogenocarbonato alcalino,
  - b) hasta 5 % en peso de silicato alcalino con un módulo en el rango de 1,8 a 2,5,
  - c) hasta 2 % en peso de ácido fosfónico y/o fosfonato alcalino,
  - d) hasta 50 % en peso de fosfato alcalino, y
  - e) hasta 10 % en peso de policarboxilato polimérico, agente de blanqueo a base de peróxígeno y derivado de celulosa con la capacidad para remover la suciedad, el cual es obtenible mediante alquilación e hidroxialquilación de celulosa, en cuyo caso los detergentes o agentes no contienen otras sustancias potenciadoras del poder de lavado que aquellas que son solubles en agua; es decir, todas las sustancias potenciadoras del poder de lavado contenidas en el detergente o agente están agrupadas en el "bloque", así caracterizado, en cuyo caso se exceptúan a lo sumo las cantidades de sustancias que pueden estar contenidas como impurezas o bien aditivos estabilizantes en cantidades pequeñas de modo comercialmente usual en los demás ingredientes de los detergentes o agentes.
2. Agente acorde con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el derivado de celulosa está alquilado con grupos C<sub>1</sub>- a C<sub>10</sub>, en particular grupos C<sub>1</sub>- a C<sub>3</sub> y adicionalmente soporta grupos hidroxialquilo C<sub>2</sub>- a C<sub>10</sub>-, en particular C<sub>2</sub>- a C<sub>3</sub>-.
3. Agente acorde con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** en el derivado de celulosa están presentes en promedio 0,5 a 2,5, en particular 1 a 2 grupos alquilo y 0,02 a 0,5, en particular 0,05 a 0,3 grupos hidroxialquilo por unidad monómero de anhidroglicosa.
4. Agente acorde con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la masa molar media del derivado de celulosa está en el rango de 10 000 D a 150 000 D.
5. Agente acorde con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la masa molar media del derivado de celulosa está en el rango de 40 000 D a 120 000 D, en particular de 80 000 D a 110 000 D.
6. Agente acorde con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** contiene 0,1 % en peso a 5 % en peso, en particular 0,5 % en peso a 2,5 % en peso del derivado de celulosa capaz de remover la suciedad.
7. Agente acorde con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la proporción del bloque potenciador del poder de lavado es por lo menos del 15 % en peso.
8. Agente acorde con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la fracción del bloque potenciador del poder de lavado es de hasta 55 % en peso, en particular 25 % en peso a 50 % en peso.
9. Agente acorde una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque como componente a) pueden estar presentes 15 % en peso a 25 % en peso de carbonato alcalino, el cual puede ser reemplazado al menos parcialmente por hidrogenocarbonato alcalino, y hasta 5 % en peso, en particular 0,5 % en peso a 2,5 % en peso de ácido cítrico y/o citrato alcalino.
10. Agente acorde con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** como componente a) pueden estar presentes 5 % en peso a 25 % en peso, en particular 5 % en peso a 15 % en peso de ácido cítrico y/o citrato alcalino y hasta 5 % en peso, en particular 1 % en peso a 5 % en peso de carbonato alcalino, el cual puede ser reemplazado al menos parcialmente por hidrogenocarbonato alcalino.
11. Agente acorde con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** el componente a) tiene carbonato alcalino e hidrogenocarbonato alcalino en relación de peso de 10:1 bis 1:1.
12. Agente según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** como componente b) está presente un silicato alcalino en 1 % en peso a 5 % en peso con un módulo en el rango de 1,8 a 2,5.

13. Agente acorde con una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** como componente c) está presente ácido fosfónico y o fosfonato alcalino en 0,05 % en peso a 1 % en peso, elegido en particular de entre los ácidos hidroxi- y/o aminoalquilofosfónicos y/o sus sales alcalinas.
- 5 14. Agente acorde con una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** como componente d) está presente fosfato alcalino, en particular polifosfato de trisodio en 15 % en peso a 35 % en peso.
15. Agente acorde con una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado porque** como componente e) está presente policarboxilato polimérico en 1,5 % en peso a 5 % en peso, elegido en particular de los productos de polimerización o bien copolimerización de ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido maleico.
- 10 16. Empleo de derivado de celulosa capaz de remover la suciedad, el cual es obtenible mediante alquilación e hidroxialquilación de celulosa, para fortalecer la capacidad de limpieza de los detergentes que presentan agentes de blanqueo a base de peróxígeno y un bloque potenciador del poder de lavado soluble en agua, cual está conformado por los siguientes componentes:
- a) 5 % en peso a 35 % en peso de ácido cítrico, citrato alcalino y/o carbonato alcalino, el cual puede ser reemplazado por lo menos parcialmente por hidrogenocarbonato alcalino,
- 15 b) hasta 5 % en peso de silicato alcalino con un módulo en el rango de 1,8 a 2,5,
- c) hasta 2 % en peso de ácido fosfónico y/o fosfonato alcalino,
- d) hasta 50 % en peso de fosfato alcalino, y
- e) hasta 10 % en peso de policarboxilato polimérico,
- 20 para el lavado de textiles los cuales en particular consisten en algodón o contienen algodón, en cuyo caso los agentes no contienen otras sustancias potenciadoras del poder de lavado que aquellas que son solubles en agua; es decir, todas las sustancias potenciadoras del poder de lavado contenidas en el detergente o agente están agrupadas en el "bloque", así caracterizado, en cuyo caso se exceptúan a lo sumo las cantidades de sustancias que pueden estar contenidas como impurezas o bien aditivos estabilizantes en cantidades pequeñas de modo comercialmente usual en los demás ingredientes de los detergentes o agentes.
- 25 17. Método para el lavado de textiles, en el que entra en acción un detergente con un agente de blanqueo a base de peróxígeno y un bloque potenciador del poder de lavado soluble en agua, el cual está conformado por los componentes
- a) 5 % en peso a 36 % en peso de ácido cítrico, citrato alcalino y/o carbonato alcalino, el cual puede ser reemplazado por lo menos parcialmente por hidrogenocarbonato alcalino,
- 30 b) hasta 5 % en peso de silicato alcalino con un módulo en el rango de 1,8 a 2,5,
- c) hasta 2 % en peso de ácido fosfónico y/o fosfonato alcalino,
- d) hasta 50 % en peso de fosfato alcalino, y
- e) hasta 10 % en peso de policarboxilato polimérico
- 35 y un derivado de celulosa capaz de remover la suciedad, el cual es obtenible mediante alquilación e hidroxialquilación de celulosa, en cuyo caso los agentes no contienen otras sustancias potenciadoras del poder de lavado que aquellas que son solubles en agua; es decir, todas las sustancias potenciadoras del poder de lavado contenidas en el detergente o agente están agrupadas en el "bloque", así caracterizado, en cuyo caso se exceptúan a lo sumo las cantidades de sustancias que pueden estar contenidas como impurezas o bien aditivos estabilizantes en cantidades pequeñas de modo comercialmente usual en los demás ingredientes de los detergentes o agentes.
- 40 18. Método para la preparación de los agentes sólidos según una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado porque** se mezcla una partícula, la cual contiene derivado de celulosa capaz de remover la suciedad, con otros componentes de detergente que están presentes en forma sólida.
19. Método acorde con la reivindicación 18, **caracterizado porque** para la producción de la partícula que contiene derivado de celulosa capaz de remover la suciedad, se emplea una etapa de secado por atomización.

20. Método acorde con la reivindicación 18, **caracterizado porque** para la producción de la partícula que contiene derivado de celulosa capaz de remover la suciedad, se emplea una etapa de mezclado con compactación.