



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 308 728**

51 Int. Cl.:
C07C 69/24 (2006.01)
C11D 1/74 (2006.01)
C11D 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06708713 .0**
96 Fecha de presentación : **10.03.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1861354**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.12.2007**

54 Título: **Alquilalcoxilatos esterificados como tensioactivos poco espumantes.**

30 Prioridad: **14.03.2005 DE 10 2005 011 608**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2008

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Bittner, Christian;**
Tropsch, Jürgen y
Nörenberg, Ralf

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

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

Alquilcoxilatos esterificados como tensioactivos poco espumantes.

La presente invención se refiere a mezclas de tensioactivos poco espumantes, así como a su obtención. Los tensioactivos son adecuados para formulaciones de agentes de lavado y de limpieza.

Los tensioactivos son sustancias que pueden reducir la tensión interfacial. De manera típica, los tensioactivos disponen de una constitución característica y presentan, al menos, un grupo funcional hidrófilo y, al menos, un grupo funcional hidrófobo. Cuando ambas partes de la molécula se encuentran en equilibrio entre sí, la sustancia se enriquece sobre una superficie límite y se orienta, es decir que los grupos hidrófilos están dirigidos, por ejemplo, hacia una fase acuosa y los grupos hidrófobos están dirigidos hacia otra fase sólida, líquida o gaseosa. Otra particularidad de los tensioactivos consiste en la formación de agregados superiores, que se denominan micelas. En éstas se ordenan las moléculas de los tensioactivos de tal manera, que los grupos polares forman, por ejemplo, una corteza esférica. Esto produce que los productos tales como las partículas de suciedad sean solubles en una solución acuosa con formación de micelas.

Por lo tanto, los tensioactivos son adecuados, de manera especial, para la limpieza de superficies y como aditivos en los agentes de lavado.

Los tensioactivos, que presentan un componente hidrófobo y un componente hidrófilo, están ampliamente extendidos. Su tendencia a la formación de espuma hace que éstos no puedan ser empleados o únicamente puedan serlo de manera condicionada para muchas aplicaciones. Por lo tanto se han propuesto especialmente tensioactivos no iónicos, que presentan un segundo bloque hidrófobo de tal manera, que se limita el volumen de espuma.

La publicación DE-A 12 43 312 describe, por ejemplo, el empleo de alquilcoxilatos, que están esterificados con un ácido carboxílico alifático de cadena corta o con un ácido carboxílico aromático, a título de tensioactivos no iónicos poco espumantes.

Se han divulgado compuestos similares en la publicación DE-A 25 44 707. También en este caso el componente ácido está formado por un ácido alifático de cadena corta, en concreto por el ácido acético.

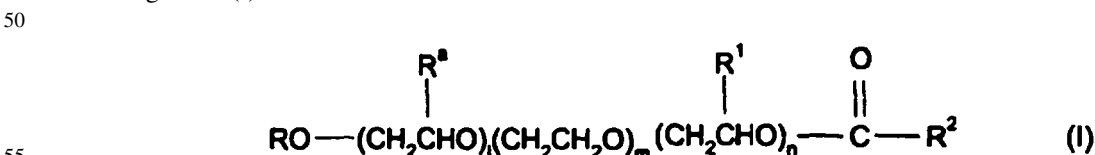
La publicación EP-A 035 702 divulga agentes atenuadores de la espuma, que no contienen tensioactivos no iónicos. Estos tensioactivos contendrían entre 3 y 10 unidades de óxido de etileno.

La publicación WO-A 94/03251 divulga agentes antiespumantes cerrados en los grupos extremos, en los cuales se emplea un poliglicoléter de alcoholes grasos como componente alcohólico, que contiene, igualmente, de manera preferente hasta 10 unidades de óxido de etileno o de óxido de propileno.

Los tensioactivos no iónicos conocidos tienen en común que sus propiedades atenuantes de la espuma van acompañadas de propiedades de lavado y de limpieza solamente moderadas. De manera especial, puede ser problemática la aptitud a la formulación en agentes alcalinos con los tensioactivos de cadena inferior.

La tarea de la presente invención consiste, por lo tanto, en proporcionar tensioactivos poco espumantes, especialmente sólidos, cuya formación de espuma sea al menos comparable con la de los tensioactivos conocidos y que presenten una fuerza de lavado y/o de limpieza mejorada.

La tarea se resuelve por medio de una mezcla de tensioactivos poco espumante, que contiene compuestos de la fórmula general (I)



en la que

R significa un resto alquilo ramificado o no ramificado, con 8 hasta 16 átomos de carbono;

R^a, R¹ significan, de manera independiente entre sí, hidrógeno o un resto alquilo ramificado o no ramificado con 1 hasta 5 átomos de carbono;

R² significa un resto alquilo no ramificado, con 5 hasta 17 átomos de carbono;

l, n significan, de manera independiente entre sí, un número comprendido entre 1 y 5 y

ES 2 308 728 T3

m significa un número comprendido entre 13 y 35.

De manera concreta se ha encontrado que las mezclas de tensioactivos pueden presentar una atenuación de la espuma sorprendentemente excelente con una buena capacidad humectante, de manera preferente en un intervalo de temperaturas comprendido entre 0 y 120°C, a pesar de su elevado valor HLB.

El valor HLB se obtiene en este caso como cociente entre la cantidad de óxido de etileno y la cantidad total x 20. En general el valor HLB se define por medio de la fórmula

$$HLB = 20 \left(1 - \frac{M_L}{M_G} \right),$$

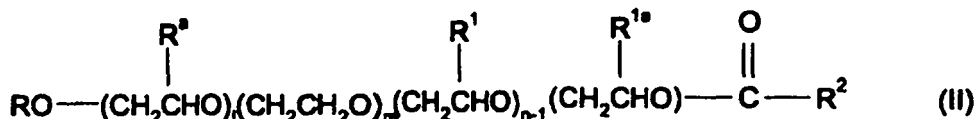
en la que M_L es el peso molecular de la parte lipófila y M_G es el peso total. Detalles más precisos a este respecto se encuentran en la publicación de H.-D. Dörfer, Grenzflächen und kolloiddisperse Systeme, Springer Verlag 2002, capítulo 9.3 "Physikalische Eigenschaften und Wirkungen der Tenside".

De la misma manera, se ha encontrado que las mezclas de tensioactivos, de conformidad con la invención, pueden ser estables incluso en el intervalo alcalino de aplicación. Esto posibilita su aptitud a la formulación en agentes de limpieza alcalinos.

Así mismo, se ha observado que las mezclas de tensioactivos, de conformidad con la invención, pueden presentarse en estado sólido a temperatura ambiente. De este modo, éstas pueden emplearse más fácilmente en las formulaciones sólidas de los agentes de lavado o de limpieza.

De igual modo, se ha observado que los tensioactivos, de conformidad con la invención, pueden ser estables a largo plazo, especialmente cuando la unidad de glicol, con la cual está esterificado el componente ácido, sea diferente del etilenglicol. Esto es especialmente ventajoso para los procesos que requieran un cierto tiempo mínimo, tal como, por ejemplo, en el caso del proceso de lavado.

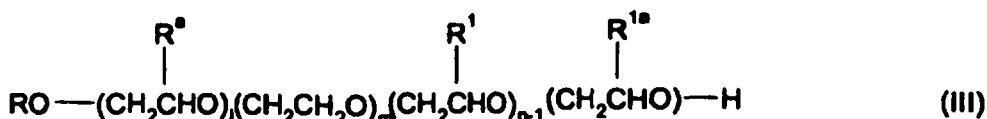
Las mezclas de tensioactivos preferentes, de conformidad con la presente invención, contienen compuestos de la fórmula general (II)



en la que R^{1a} significa un resto alquilo ramificado o no ramificado con 1 hasta 5 átomos de carbono y R , R^a , R^1 , R^2 , l , m y n tienen el significado precedentemente indicado.

El concepto de "resto alquilo" significa, en el ámbito de la presente invención, un resto hidrocarbonado alifático, saturado, ramificado o no ramificado, con el número indicado en cada caso de átomos de carbono.

De la misma manera, las mezclas de tensioactivos de la presente invención pueden contener, además, compuestos de la fórmula (III)



En este caso, el polialcohol se presenta en su forma no esterificada. Sin embargo, la proporción molar entre el éster (I) y el alcohol (III) toma preferentemente un valor de 1 : 1 como mínimo, de una manera más preferente de 2 : 1 como mínimo y, en el caso más preferente, de 3 : 1 como mínimo.

De la misma manera, es preferente que al menos el 50%, de manera preferente que al menos el 75% y que, de una manera más preferente, al menos el 90% de los compuestos en la mezcla de tensioactivos, de conformidad con la invención, sean compuestos de la fórmula (I), (II) o (III).

De manera preferente, el resto R es un resto alquilo ramificado con 9 hasta 16, de una manera más preferente con 10 hasta 13, átomos de carbono. El grado de ramificación se encuentra comprendido, de manera preferente, entre 1 y 3. Se entenderá por el concepto de "grado de ramificación" en el ámbito de la presente invención, el número de grupos metilo disminuido en uno.

ES 2 308 728 T3

De la misma manera, R^a , R^1 significan preferentemente, de manera independiente entre sí, hidrógeno, metilo y etilo. Cuando estén presentes R^a , R^1 con mayor frecuencia, podrá elegirse cada uno de ellos independientemente de otro R^a o de otro R^1 . De este modo R^a , R^1 pueden presentarse en forma de bloque o distribuidos de manera estadística.

De manera preferente, R^{1a} significa metilo o etilo.

De manera preferente, R^2 significa un resto alquilo ramificado o no ramificado, con 5 hasta 13 átomos de carbono.

De manera preferente, $n = 1$, $l = 5$ y m significa, de manera preferente, un número comprendido entre 13 y 34, de una manera más preferente, comprendido entre 13 y 33, de una manera aún más preferente, comprendido entre 13 y 30, en el caso más preferente, comprendido entre 17 y 27.

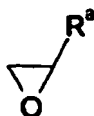
Así mismo, de manera preferente el peso molecular medio se encuentra en un intervalo comprendido entre 950 y 2.300 g/mol. De manera especialmente preferente, el peso molecular medio se encuentra en un intervalo comprendido entre 1.200 y 1.900 g/mol.

De manera preferente, más de un 50% de los compuestos de la mezcla de tensioactivos de conformidad con la presente invención, son compuestos de la fórmula (II) o compuestos de la fórmula (I), sin que sea hidrógeno al menos un R^1 en los compuestos de la fórmula (I).

De manera preferente, la mezcla de tensioactivos presenta un comienzo del intervalo de fusión que se encuentra por encima de los 25°C. De una manera más preferente, el valor se encuentra por encima de los 30°C.

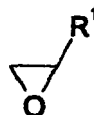
Otro objeto de la presente invención consiste en la obtención de mezclas de tensioactivos, que contiene las etapas:

a) la reacción de un alcohol de la fórmula ROH con un epóxido de la fórmula



y a continuación con óxido de etileno;

b) la reacción del producto de la etapa a) con un epóxido de la fórmula



y, opcionalmente, con un epóxido de la fórmula



c) la reacción del producto formado, procedente de la etapa b) con un ácido carboxílico R^2 -COOH o con un éster de metilo R^2 -COOCH₃, donde R^1 , R^{1a} y R^2 presentan el mismo significado que en la reivindicación 1 o 2.

En tanto en cuanto, en la etapa a), $R^a = H$, se llevará a cabo la reacción solamente con óxido de etileno.

De manera preferente, las etapas a) y b) se llevan a cabo mediante reacción anhidra, con catálisis básica. En este caso se empleará como base, de manera preferente, el hidróxido de sodio o el hidróxido de potasio. El intervalo de temperaturas está comprendido, de manera preferente, entre 50 y 200°C.

La reacción en la etapa c) se lleva a cabo, de manera preferente, con catálisis ácida o básica; como ácidos se emplearán, de manera preferente, el ácido sulfúrico o el ácido paratoluenosulfónico. El intervalo de temperaturas en la etapa c) puede estar comprendido entre 80 y 200°C. De manera preferente, la reacción en la etapa c) tiene lugar mediante eliminación continua del agua de la reacción o bien del metanol. Esto se lleva a cabo, por ejemplo, a la presión normal y/o mediante arrastre con nitrógeno o a presión reducida o mediante el empleo de un agente de arrastre tal como, por ejemplo, el tolueno o el xileno, en el caso del agua.

ES 2 308 728 T3

Las mezclas de tensioactivos, de conformidad con la invención, son especialmente adecuadas en las formulaciones de los agentes de lavado y de limpieza. Por lo tanto, otro objeto de la invención está constituido por una formulación para agentes de lavado o de limpieza, que contiene una mezcla de tensioactivos de conformidad con la invención.

5 De manera especialmente preferente, la mezcla de tensioactivos encuentra aplicación en las pastillas denominadas “2 en 1” o “3 en 1”. Detalles más precisos relativos a estas formulaciones se encuentran en la publicación de Hermann G. Hauthal, G. Wagner (Hrsg), *Reinigungs- und Pflegemittel im Haushalt*, Verlag für chemische Industrie, H. Ziolkowsky GmbH, Augsburg 2003, capítulo 4.2, páginas 161-184.

10 Los agentes de lavado, en el sentido de esta invención, sirven, por regla general, para lavar materiales más o menos flexibles, de manera preferente aquellos que contengan materiales fibrosos naturales, sintéticos o semisintéticos o que estén constituidos por los mismos y que, por lo tanto, presenten por regla general, al menos, en parte un carácter textil. Los materiales que contienen fibras o que están constituidos por fibras pueden estar presentes en cualquier forma que se encuentre en uso o de fabricación y de elaboración. A título de ejemplo pueden presentarse fibras no
15 ordenadas en forma de copos o de broza, ordenadas en forma de filamentos, de hilos, de hilos retorcidos o en forma de estructuras planas tales como vellones, tela no abatanada o fieltro, tejidos, tricotados con todos los tipos de ligamento imaginables.

Puede tratarse de fibras en bruto o de fibras en cualquier estadio de elaboración y pueden ser fibras de proteína o de
20 celulosa naturales tales como la lana, la seda, el algodón, el sisal, el cáñamo, las fibras de coco o las fibras sintéticas tales como, por ejemplo, las fibras de poliéster, de poliamida o de poliacrilonitrilo.

Los agentes de lavado, de conformidad con la invención, pueden emplearse también de manera especialmente ventajosa en el ámbito de la preparación de los materiales fibrosos, por ejemplo para el desengrasado de la lana en
25 bruto o para el desencolado de los materiales fibrosos de cualquier tipo.

Los agentes de lavado, de conformidad con la invención, pueden servir, también, para la limpieza de materiales que contengan fibras, tales como, por ejemplo, las alfombras recubiertas por el lado posterior con flor cortada o no
30 cortada.

El agente de limpieza, de conformidad con la invención, es adecuado, de una manera especialmente buena, para la limpieza de materiales con superficies cerradas, especialmente duras, es decir de superficies que no tengan poros o que únicamente tengan una pequeña cantidad de poros y que sean pequeños y, como consecuencia, que estén exentos de capacidad absorbente o que únicamente presenten una pequeña capacidad absorbente. Los materiales con superficies
35 cerradas son preponderantemente duros, sin embargo pueden ser también blandos en el sentido de que presenten una cierta capacidad de deformación reversible o irreversible.

Ejemplos de materiales con superficies duras, para cuya limpieza se utilizan, de manera preferente, los agentes de limpieza, de conformidad con la invención, son los metales, el vidrio, el esmalte, la cerámica. Los objetos típicos constituidos por estos materiales son, por ejemplo, las pilas de fregar metálicas, las cuberterías, las vajillas de vidrio y de porcelana, las bañeras, las pilas de lavar, los azulejos, los baldosines y las resinas sintéticas endurecidas, tales como, por ejemplo, las superficies de resina de melamina decorativas sobre muebles de cocina o las superficies metálicas barnizadas tales como, por ejemplo, los frigoríficos y las carrocerías de los automóviles. Los agentes de limpieza, de conformidad con la invención, son así mismo agentes auxiliares valiosos en la fabricación de circuitos impresos, en la
45 que se trata de eliminar las trazas de grasa y de otras impurezas de los soportes forrados con cobre o con plata, como paso previo al mordentado y/o como paso previo al montaje de los elementos y/o para eliminar profundamente la grasa de soldadura o de otros restos de fundentes una vez realizado el montaje de los elementos.

De la misma manera, los agentes de limpieza, de conformidad con la invención, pueden proporcionar servicios
50 importantes a la hora de la fabricación de microcircuitos impresos. Los materiales con superficies cerradas, especialmente duras, en el sentido de esta invención, pueden presentar también superficies hendidas, tales como las que se encuentran por ejemplo, en el caso de los materiales ceramometálicos.

Ejemplos de materiales blandos, que pueden ser limpiados con los agentes de limpieza, de conformidad con la invención, son, por ejemplo, los materiales de madera sellados o barnizados, por ejemplo el parquet o los revestimientos para paredes, los bastidores para ventanas, las puertas, los recubrimientos de material sintético tales como los recubrimientos para suelos constituidos por PVC o las gomas duras, o las espumas duras o las espumas blandas con superficies ampliamente cerradas.

De manera especial, los agentes limpiadores de conformidad con la invención pueden emplearse, por ejemplo, como agentes limpiadores a mano de la vajilla, como agentes limpiadoras a máquina de la vajilla, como desengrasadores para metales, como agentes limpiadores para cristal, como agentes limpiadores para el suelo, como agentes limpiadores universales, para agentes limpiadores a alta presión, como agentes limpiadores neutros, como agentes limpiadores alcalinos, como agentes limpiadores ácidos, como desengrasadores pulverizables, como agentes limpiadores para el mobiliario, como agentes limpiadores para cocinas industriales, como agentes limpiadores para aparatos en la industria, especialmente en la industria química, como agentes limpiadores para el lavado de los automóviles así como, también, como agentes limpiadores universales para el hogar.

Evidentemente, las composiciones de los agentes de lavado y de limpieza se adaptarán a las diversas finalidades, tal como el técnico en la materia conoce por el estado de la técnica. Con esta finalidad pueden aportarse a los agentes de lavado y de limpieza de conformidad con la invención todos los productos auxiliares y aditivos conocidos por el estado de la técnica, precedentemente citado, de conformidad con las finalidades previstas.

En muchos casos es conveniente combinar las mezclas de tensioactivos, empleadas de conformidad con la invención, de la fórmula (I) con otros tensioactivos no iónicos, tales como, por ejemplo, los alcoholalcoxilatos, los alquilaminoalcoxilatos, los alquilamidoalcoxilatos, los alquilpoliglucósidos, o con tensioactivos iónicos, preferentemente aniónicos tales como, por ejemplo, los alcohol sulfatos/-étersulfatos, los alquilbencenosulfonatos, los α -olefinasulfonatos, los sulfosuccinatos de cadena más larga o de cadena larga, o con tensioactivos anfóteros tales como, por ejemplo, los óxidos de alquilaminas, o las betaínas.

A continuación se citarán ejemplos de tensioactivos adecuados para la combinación, de diversa naturaleza:

como tensioactivos no iónicos son adecuados, por ejemplo, los alcoholes con 8 hasta 22 átomos de carbono alcoxilados tales como los alcoxilatos de alcoholes grasos o los alcoxilatos de oxoalcoholes. La alcoxilación puede llevarse a cabo con óxido de etileno, con óxido de propileno y/o con óxido de butileno. En este caso pueden emplearse como tensioactivos todos los alcoholes alcoxilados, que contengan, de manera preferente, en combinación al menos dos moléculas de un óxido de etileno precedentemente citado. De la misma manera, entran en consideración en este caso los polímeros bloque del óxido de etileno, del óxido de propileno y/o del óxido de butileno o los productos de adición, que contengan en distribución estadística, los óxidos de alquileño citados. Por cada mol de alcohol se emplean entre 2 y 50, de manera preferente, entre 3 y 20 moles al menos de un óxido de alquileño. De manera preferente, se utiliza el óxido de etileno a título de óxido de alquileño. Los alcoholes tienen, de manera preferente, entre 10 y 18 átomos de carbono. Según el tipo del catalizador para la alcoxilación pueden obtenerse alcoxilatos con una distribución de los homólogos del óxido de alquileño amplia o estrecha.

Otra clase de tensioactivos no iónicos, adecuados, está constituida por los alquilfenolalcoxilatos tales como los alquilfenoletoxilatos con cadenas alquilo con 6 hasta 14 átomos de carbono y con 5 hasta 30 moles de unidades de óxido de alquileño.

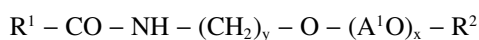
Otra clase de tensioactivos no iónicos está constituida por los alquilpoliglucósidos con 6 hasta 22, de manera preferente con 8 hasta 18 átomos de carbono en la cadena alquilo. Estos compuestos contienen en la mayoría de los casos entre 1 y 20, de manera preferente entre 1,1 y 5 unidades de glucósido.

Otra clase de tensioactivos no iónicos está constituida por las N-alquilglucamidas con las estructuras generales



en las que B¹ significa un alquilo con 6 hasta 22 átomos de carbono, B² significa hidrógeno o alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono y D significa un resto de polihidroalquilo con 5 hasta 12 átomos de carbono y, al menos, 3 grupos hidroxilo. De manera preferente, B¹ significa alquilo con 10 hasta 18 átomos de carbono, B² significa CH₃ y D significa un resto con 5 o 6 átomos de carbono. A título de ejemplo se obtienen tales compuestos mediante la acilación de azúcares aaminados reductores con cloruros de ácido de ácidos carboxílicos con 10 hasta 18 átomos de carbono.

Otros tensioactivos no iónicos, que entran en consideración, son los amidoalcoxilatos de ácidos grasos cerrados en los grupos extremos, conocidos por la publicación WO-A 95/11225, de la fórmula general



en la que

R¹ significa un resto alquilo o un resto alqueno con 5 hasta 21 átomos de carbono,

R² significa un grupo alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono,

A¹ significa alquileño con 2 hasta 4 átomos de carbono,

y significa los números 2 o 3 y

x tiene un valor comprendido entre 1 y 6.

Ejemplos de tales compuestos son los productos de reacción de la n-butiltriglicolamina de la fórmula H₂N-(CH₂-CH₂-O)₃-C₄H₉ con el éster de metilo del ácido dodecanoico o los productos de reacción de la etiltetraglicolamina de la fórmula H₂N-(CH₂-CH₂-O)₄-C₂H₅ con una mezcla, usual en el comercio, de ésteres de metilo de ácidos grasos saturados con 8 hasta 18 átomos de carbono.

De la misma manera, son adecuados como tensioactivos no iónicos, además, los copolímeros bloque constituidos por óxido de etileno, por óxido de propileno y/o por óxido de butileno (las marcas Pluronic® y Tetronic® de la firma BASF), los derivados de los ácidos polihidroxisgrasos o de los ácidos polialcoxigrasos tales como las amidas de los ácidos polihidroxisgrasos, las amidas de los ácidos N-alcoxihidroxisgrasos o las amidas de los ácidos N-ariloxipolihi-

Los tensioactivos no iónicos adicionales ("nietenside") están presentes en los agentes de lavado y de limpieza, de conformidad con la invención, preferentemente en una cantidad comprendida entre un 0,01 y un 30% en peso, de manera especial, entre un 0,1 y un 25% en peso, ante todo, entre un 0,5 y un 20% en peso.

Puede emplearse un tensioactivo no iónico individual o una combinación de diversos tensioactivos no iónicos. Pueden emplearse tensioactivos no iónicos de una sola clase, de manera especial únicamente alcoholes con 8 hasta 22 átomos de carbono alcoxilados, sin embargo pueden emplearse, también, mezclas de tensioactivos de diversas clases.

Los tensioactivos aniónicos adecuados son, por ejemplo, los sulfatos de los alcoholes grasos correspondientes a los alcoholes grasos con 8 hasta 22, de manera preferente, con 10 hasta 18 átomos de carbono, por ejemplo los sulfatos de alcoholes con 9 hasta 11 átomos de carbono, los sulfatos de alcoholes con 12 hasta 14 átomos de carbono, los sulfatos de alcoholes con 12 hasta 18 átomos de carbono, el sulfato de laurilo, el sulfato de cetilo, el sulfato de miristilo, el sulfato de palmitilo, el sulfato de estearilo y el sulfato de los alcoholes grasos de sebo.

Otros tensioactivos aniónicos, adecuados, son los alcoholes con 8 hasta 22 átomos de carbono etoxilados (alquilétersulfatos) o bien sus sales solubles. Los compuestos de este tipo se preparan, por ejemplo, efectuándose la alcoxilación, en primer lugar, de un alcohol con 8 hasta 22 átomos de carbono, de manera preferente, un alcohol con 10 hasta 18 átomos de carbono, por ejemplo un alcohol graso y a continuación se sulfata el producto de la alcoxilación. Para la alcoxilación se emplea, de manera preferente, el óxido de etileno, utilizándose entre 1 y 50, de manera preferente, entre 1 y 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Sin embargo, la alcoxilación de los alcoholes puede llevarse a cabo, también, con óxido de propileno solo y, en caso dado, con óxido de butileno. De la misma manera, son adecuados aquellos alcoholes con 8 hasta 22 átomos de carbono, alcoxilados, que contengan óxido de etileno y óxido de propileno o que contengan óxido de etileno y óxido de butileno o que contengan óxido de etileno y óxido de propileno y óxido de butileno. Los alcoholes con 8 hasta 22 átomos de carbono, alcoxilados, pueden contener las unidades de óxido de etileno, de óxido de propileno y de óxido de butileno en forma de bloques o en distribución estadística. Según el tipo del catalizador, empleado para la alcoxilación, pueden obtenerse alquilétersulfatos con una distribución de los homólogos de óxido de alquilenos amplia o estrecha.

Otros tensioactivos aniónicos, adecuados, son los alcanosulfonatos tales como los alcanolsulfonatos con 8 hasta 24 átomos de carbono, de manera preferente, con 10 hasta 18 átomos de carbono así como los jabones tales como, por ejemplo, las sales de Na y de K de los ácidos carboxílicos con 8 hasta 24 átomos de carbono.

Otros tensioactivos aniónicos, adecuados, son los alquilbencenosulfonatos con 8 hasta 20 átomos de carbono lineales ("LAS"), de manera preferente, los alquilbencenosulfonatos y los alquiltoluenosulfonatos con 9 hasta 13 átomos de carbono, lineales.

De la misma manera, son adecuados como tensioactivos aniónicos, también, los olefinasulfonatos y los olefinadisulfonatos con 8 hasta 24 átomos de carbono, que pueden representar, también, mezclas constituidas por sulfonatos o bien disulfonatos de alqueno y de hidroxialcano, los alquilétersulfonatos, los ácidos policarboxílicos sulfonados, los sulfonatos de alquiglicerina, los sulfonatos de ésteres de glicerina de ácidos grasos, los alquilfenolpoliglicoléter-sulfatos, los sulfonatos de parafina con aproximadamente 20 hasta aproximadamente 50 átomos de carbono (basados en parafinas o mezclas de parafinas obtenidas a partir de fuentes naturales), los fosfatos de alquilo, los isetonatos de acilo, los tauratos de acilo, los tauratos de acilmetilo, los ácidos alquilsuccínicos, los ácidos alquenilsuccínicos o sus semiésteres o sus semiamidas, los ácidos alquilsulfosuccínicos o sus amidas, los monoésteres y los diésteres de los ácidos sulfosuccínicos, los sarcosinatos de acilo, los alquilpoliglucósidos sulfatados, los carboxilatos de alquilpoliglicol así como los sarcosinatos de hidroxialquilo.

Los tensioactivos aniónicos se aportan a los agentes de lavado y de limpieza, de manera preferente, en forma de sales. Los cationes adecuados en estas sales son los iones de los metales alcalinos tales como el sodio, el potasio y el litio y las sales de amonio tales como, por ejemplo, las sales de hidroxietilamonio, de di(hidroxietil)amonio y de tri(hidroxietil)amonio. Los tensioactivos aniónicos están presentes en los agentes de lavado, de conformidad con la invención, de manera preferente, en una cantidad de hasta un 30% en peso inclusive, por ejemplo comprendida entre un 0,1 y un 30% en peso, ante todo comprendida entre un 1 y un 25% en peso, de manera especial, comprendida entre un 3 y un 20% en peso. Cuando se utilicen de manera concomitante los alquilbencenosulfonatos lineales con 9 hasta 20 átomos de carbono (LAS), éstos se emplearán, de manera usual, en una cantidad de hasta un 15% en peso inclusive, de manera especial de hasta un 10% en peso inclusive.

En los agentes de limpieza, de conformidad con la invención, los tensioactivos aniónicos están presentes en una cantidad de hasta un 30% en peso, ante todo en una cantidad de hasta un 25% en peso inclusive, de manera especial en una cantidad de hasta un 15% en peso inclusive. Cuando se utilicen de manera concomitante los alquilbencenosulfo-

natos lineales con 9 hasta 20 átomos de carbono (LAS), éstos se emplearán, de manera usual, en una cantidad de hasta un 10% en peso inclusive, de manera especial de hasta un 8% en peso inclusive.

5 Pueden emplearse tensioactivos aniónicos individuales o puede emplearse una combinación de diversos tensioactivos aniónicos. Pueden emplearse tensioactivos aniónicos constituidos únicamente por una clase, por ejemplo únicamente los sulfatos de los alcoholes grasos o únicamente los alquilbencenosulfonatos, sin embargo pueden emplearse también mezclas de tensioactivos constituidas por diversas clases, por ejemplo una mezcla formada por sulfatos de alcoholes grasos y por alquilbencenosulfonatos.

10 De la misma manera, pueden combinarse las mezclas de tensioactivos de la fórmula (I), a ser empleadas de conformidad con la invención, con tensioactivos catiónicos, usualmente en una cantidad de hasta un 25% en peso inclusive, de manera preferente en una cantidad comprendida entre un 0,1 y un 15% en peso, por ejemplo los halogenuros de dialquildimetilamonio con 8 hasta 16 átomos de carbono, los halogenuros de dialcoxidimetilamonio o las sales de imidazolinio con restos alquilo de cadena larga; y/o con tensioactivos anfóteros, usualmente en una cantidad de hasta un 15% en peso inclusive, de manera preferente en una cantidad comprendida entre un 0,1 y un 10% en peso, por ejemplo derivados de aminas secundarias o terciarias tales como, por ejemplo, las alquilbetaínas con 6 hasta 18 átomos de carbono o las alquilsulfobetaínas con 6 hasta 15 átomos de carbono o los óxidos de aminas tales como los óxidos de alquildimetilamina.

20 Por regla general, las mezclas de tensioactivos de la fórmula (I), a ser empleadas de conformidad con la invención, se combinarán con adyuvantes (agentes secuestrantes) tales como, por ejemplo, los polifosfatos, los policarboxilatos, los fosfonatos, los formadores de complejos, por ejemplo el ácido metilglicindiacético y sus sales, el ácido nitrilotriacético y sus sales, el ácido etilendiaminotetraacético y sus sales así como se combinarán, en caso dado, con coadyuvantes.

25 A continuación han sido enumeradas las sustancias adyuvantes individuales, perfectamente adecuadas para la combinación con las mezclas de tensioactivos de la fórmula (I), a ser empleadas de conformidad con la invención:

30 los adyuvantes inorgánicos adecuados son, ante todo, los silicatos de aluminio cristalinos o amorfos con propiedades intercambiadoras de iones tales como, de manera especial, las zeolitas. Son adecuados diversos tipos de zeolitas, especialmente las zeolitas A, X, B, P, MAP y HS en su forma Na o en formas en las que el Na esté intercambiado parcialmente por otros cationes tales como Li, K, Ca, Mg o amonio. Las zeolitas adecuadas han sido descritas, por ejemplo, en la publicación US-A-4604224.

35 Los silicatos cristalinos, adecuados como adyuvantes, son, por ejemplo, los disilicatos o los silicatos estratificados, por ejemplo el δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ o el β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (SKS 6 o bien SKS 7). Los silicatos pueden emplearse en forma de sus sales de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos o de amonio, de manera preferente como silicatos de Na, de Li y de Mg. Los silicatos amorfos, tales como, por ejemplo, el metasilicato de sodio, que presenta una estructura polímera, o el disilicato amorfo (Britesil® H 20 fabricante: Akzo) pueden ser empleados de la misma manera.

40 Las sustancias adyuvantes inorgánicas, adecuadas, a base de carbonato son los carbonatos y los bicarbonatos. Éstos pueden emplearse en forma de sus sales de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos o de amonio. De manera preferente se emplearán los carbonatos o bien los bicarbonatos de Na, de Li y de Mg, de manera especial se emplearán el carbonato de sodio y/o el bicarbonato de sodio. Los fosfatos usuales, empleados como adyuvantes inorgánicos, son los ortofosfatos alcalinos y/o los polifosfatos alcalinos tal como, por ejemplo, el trifosfato pentasódico. Los componentes adyuvantes, citados, pueden emplearse individualmente o en mezcla entre sí.

50 De la misma manera, es conveniente en muchos casos aportar coadyuvantes a los agentes de lavado y de limpieza, de conformidad con la invención. A continuación se han enumerado ejemplos de sustancias adecuadas:

55 en una forma preferente de realización, los agentes de lavado y de limpieza, de conformidad con la invención, contienen, además de los adyuvantes inorgánicos, entre un 0,05 y un 20% en peso, de manera especial entre un 1 y un 10% en peso de coadyuvantes orgánicos en forma de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, oligómeros o polímeros, especialmente de ácidos policarboxílicos, o en forma de ácidos fosfónicos o de sus sales, especialmente las sales de Na o de K.

Los ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, o los ácidos fosfónicos, adecuados como coadyuvantes orgánicos son, por ejemplo:

60 los ácidos fosfónicos tales como, por ejemplo, el ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico, el ácido amino-tris(metilenfosfónico), el ácido etilendiamino-tetra(metilenfosfónico), el ácido hexametilendiaminotetra(metilenfosfónico) y el ácido dietilentriamino-penta(metilenfosfónico); los ácidos dicarboxílicos, tricarboxílicos y tetracarboxílicos con 4 hasta 20 átomos de carbono tales como, por ejemplo, el ácido succínico, el ácido propanotricarboxílico, el ácido butanotetracarboxílico, el ácido ciclopentanotetracarboxílico y los ácidos alquilsuccínicos y alquenilsuccínicos con restos alquilo o bien con restos alqueno con 2 hasta 16 átomos de carbono; los ácidos hidroxicarboxílicos con 4 hasta 20 átomos de carbono tales como el ácido málico, el ácido tartárico, el ácido glucónico, el ácido glutárico, el ácido cítrico, el ácido lactobiónico y el ácido sacarosamonocarboxílico, sacarosadicarboxílico y sacarosatricarboxílico; los

ES 2 308 728 T3

ácidos aminopolicarboxílicos tales como, por ejemplo, el ácido nitrilotriacético, el ácido β -alaninadiacético, el ácido etilendiaminotetraacético, el ácido serinadiacético, el ácido isoserinadiacético, los triacetatos de alquiletilendiamina, el ácido N,N-bis(carboximetil)glutámico, el ácido etilendiamino-disuccínico y el ácido N-hidroxietyl)iminodiacético, el ácido metilglicinadiacético y el ácido etilglicinadiacético.

Los ácidos carboxílicos oligómeros o polímeros, adecuados como coadyuvantes orgánicos son, por ejemplo:

los ácidos oligomaleicos, como los que se han descrito, por ejemplo, en las publicaciones EP-A 451508 y EP-A 396303; los copolímeros y los terpolímeros de los ácidos dicarboxílicos con 4 hasta 8 átomos de carbono, insaturados, pudiendo estar incorporados por polimerización monómeros monoetilénicamente insaturados, a título de comonómeros, elegidos entre el grupo (i) indicado más adelante, en cantidades de hasta un 95% en peso inclusive, elegidos entre el grupo (ii) en cantidades de hasta un 60% en peso inclusive y elegidos entre el grupo (iii) en cantidades de hasta un 20% en peso inclusive.

En este caso, son adecuados como ácidos dicarboxílicos insaturados, que comprenden desde 4 hasta 8 átomos de carbono, por ejemplo, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico y el ácido citracónico. Será preferente el ácido maleico.

El grupo (i) abarca los ácidos monocarboxílicos con 3 hasta 8 átomos de carbono, monoetilénicamente insaturados, tales como, por ejemplo, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotonico y el ácido vinilacético. De manera especialmente preferente, se emplearán el ácido acrílico y el ácido metacrílico pertenecientes al grupo (i).

El grupo (ii) abarca las olefinas con 2 hasta 22 átomos de carbono, monoetilénicamente insaturadas, los vinilalquileteres con grupos alquilo con 1 hasta 8 átomos de carbono, el estireno, los ésteres de vinilo de los ácidos carboxílicos con 1 hasta 8 átomos de carbono, la (met)acrilamida y la vinilpirrolidona. Se emplearán de forma especialmente preferente las olefinas con 2 hasta 6 átomos de carbono, los vinilalquileteres con grupos alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, el acetato de vinilo y el propionato de vinilo, pertenecientes al grupo (ii).

Cuando los polímeros del grupo (ii) contengan incorporados por polimerización ésteres de vinilo, éstos pueden presentarse también parcial o completamente hidrolizados para dar unidades estructurales de alcohol vinílico. Los copolímeros y los terpolímeros adecuados son conocidos, por ejemplo, por la publicación US-A 3887806 así como por la publicación DE-A 4313909.

El grupo (iii) abarca los ésteres de (met)acrilo de alcoholes con 1 hasta 8 átomos de carbono, el (met)acrilonitrilo, las (met)acrilamidas de las aminas con 1 hasta 8 átomo de carbono, la N-vinilformamida y el N-vinilimidazol.

De la misma manera son adecuados, a título de coadyuvantes orgánicos, los homopolímeros de los ácidos monocarboxílicos con 3 hasta 8 átomos de carbono, monoetilénicamente insaturados tales como, por ejemplo, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotonico y el ácido vinilacético, especialmente el ácido acrílico y el ácido metacrílico, los copolímeros de los ácidos dicarboxílicos tales como, por ejemplo, los copolímeros del ácido maleico y del ácido acrílico en la proporción en peso comprendida entre 10:90 y 95:5, de manera especialmente preferente aquellos en la proporción en peso comprendida entre 30:70 y 90:10 con pesos moleculares comprendidos entre 1.000 y 150.000;

los terpolímeros constituidos por el ácido maleico, el ácido acrílico y un éster de vinilo de un ácido carboxílico con 1 hasta 3 átomos de carbono en la proporción en peso de 10 (ácido maleico) : 90 (ácido acrílico + éster de vinilo) hasta 95 (ácido maleico) : 10 (ácido acrílico + éster de vinilo), pudiendo variar las proporciones en peso entre el ácido acrílico y el éster de vinilo en el intervalo comprendido entre 30:70 y 70:30; los copolímeros del ácido maleico con olefinas con 2 hasta 8 átomos de carbono en la proporción molar comprendida entre 40:60 y 80:20, siendo especialmente preferentes los copolímeros del ácido maleico con etileno, con propileno o con isobuteno en la proporción molar de 50:50.

De la misma manera, son adecuados como coadyuvantes orgánicos los polímeros de injerto de los ácidos carboxílicos insaturados sobre hidratos de carbono de bajo peso molecular o sobre hidratos de carbono hidrogenados, véanse las publicaciones US-A 5227446, DE-A 4415623 y DE-A 4313909.

Los ácidos carboxílicos insaturados, adecuados, en este caso son, por ejemplo, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, el ácido citracónico, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotonico y el ácido vinilacético así como las mezclas formadas por el ácido acrílico y el ácido maleico, que se injertan en cantidades comprendidas entre un 40 y un 95% en peso, referido a los componentes a ser injertados.

Para la modificación puede estar presente, incorporado por polimerización, además, hasta un 30% en peso inclusive, referido a los componentes a ser injertados, de otros monómeros monoetilénicamente insaturados. Los monómeros modificadores adecuados son los monómeros de los grupos (ii) y (iii) que han sido citados precedentemente.

Como base para el injerto son adecuados los polisacáridos degradados tales como, por ejemplo, los almidones, la inulina o la celulosa degradados por vía ácido o enzimática, los hidrolizados de proteína y los polisacáridos degradados reducidos (hidrogenados o aaminados de manera hidrogenante) tales como, por ejemplo, la manita, la sorbita, la aminosorbita y la N-alquilglucamina, así como también los polialquilenglicoles con pesos moleculares de hasta

ES 2 308 728 T3

$M_w = 5.000$ inclusive tales como, por ejemplo, los polietilenglicoles, los copolímeros bloque de óxido de etileno/óxido de propileno o bien de óxido de etileno/óxido de butileno o bien de óxido de etileno/óxido de propileno/óxido de butileno y los alcoholes con 1 hasta 22 átomos de carbono monovalentes o polivalentes, alcoxilados (véase la publicación US-A-5756456).

Los ácidos poliglixólicos, adecuados como coadyuvantes orgánicos están descritos, por ejemplo, en las publicaciones EP-B-001004, US-A-5399286, DE-A-4106355 y EP-A-656914. Los grupos extremos de los ácidos poliglixólicos pueden presentar estructuras diferentes.

Los ácidos poliamidocarboxílicos adecuados como coadyuvantes orgánicos y los ácidos poliamidocarboxílicos modificados son conocidos, por ejemplo, por las publicaciones EP-A-454126, EP-B-511037, WO-A-94/01486 y EP-A-581452.

De manera especial, se emplean como coadyuvantes orgánicos, también, los ácidos poliasparagínicos o los cocondensados del ácido asparagínico con otros aminoácidos, los ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos con 4 hasta 25 átomos de carbono y/o las monoaminas o bien las diaminas con 4 hasta 25 átomos de carbono. De manera especialmente preferente, se prepararán los ácidos poliasparagínicos, preparados en ácido que contengan fósforo, modificados con ácidos monocarboxílicos o con ácidos dicarboxílicos con 6 hasta 22 átomos de carbono o bien con monoaminas o con diaminas con 6 hasta 22 átomos de carbono.

De la misma manera, son adecuados como coadyuvantes orgánicos el ácido iminodisuccínico, el ácido oxidisuccínico, los aminopolicarboxilatos, los alquilpoliaminocarboxilatos, los aminopolialquilfosfonatos, los poliglutamatos, el ácido cítrico modificado de manera hidrófoba tal como, por ejemplo, el ácido agaricínico, el ácido poli- α -hidroxia-crílico, los triacetatos de N-acetilendiamina tal como el triacetato de lauroiletilendiamina y las alquilamidas del ácido etilendiaminotetraacético tal como la amida de sebo de EDTA.

De la misma manera, pueden emplearse también almidones oxidados a título de coadyuvantes orgánicos.

En otra forma preferente de realización, los agentes de lavado y de limpieza, de conformidad con la invención, contienen, de manera adicional, especialmente además de los adyuvantes inorgánicos, de los tensioactivos aniónicos y/o de los tensioactivos no iónicos, entre un 0,5 y un 20% en peso, de manera especial entre un 1 y un 10 % en peso de derivados del ácido glicina-N,N-diacético, como los que se han descrito en la publicación WO 97/19159.

Frecuentemente, es conveniente, también, aportar a los agentes de lavado y de limpieza, de conformidad con la invención, sistemas de blanqueo, constituidos por agentes de blanqueo tales como, por ejemplo, el perborato, el percarbonato y, en caso dado, activadores de blanqueo tales como, por ejemplo, la tetraacetiletilendiamina, + estabilizantes de blanqueo.

En estos casos, los agentes de lavado y de limpieza, de conformidad con la invención, contienen, de manera adicional, entre un 0,5 y un 30% en peso, de manera especial entre un 5 y un 27% en peso, ante todo entre un 10 y un 23% en peso de agentes de blanqueo en forma de ácidos percarboxílicos, por ejemplo el ácido diperoxododecanodicarboxílico, el ácido ftalimidopercaprílico o el ácido monoperoxoftálico o el ácido monoperoxotereftálico, aductos de peróxido de hidrógeno sobre sales inorgánicas, por ejemplo el monohidrato de perborato de sodio, el tetrahidrato de perborato de sodio, el perhidrato de carbonato de sodio o el perhidrato de fosfato de sodio, aductos de peróxido de hidrógeno sobre compuestos orgánicos, por ejemplo el perhidrato de urea, o de peroxosales inorgánicas, por ejemplo los persulfatos o los peroxodisulfatos de los metales alcalinos, en caso dado en combinación con 0 hasta un 15% en peso, de manera preferente entre un 0,1 y un 15% en peso, de manera especial entre un 0,5 y un 8% en peso de activadores de blanqueo.

Como activadores de blanqueo son adecuados:

- los azúcares poliacilados, por ejemplo la pentaacetilglucosa;
- los ácidos aciloxibencenosulfónicos y sus sales de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos, por ejemplo el p-nonanoiloxibencenosulfonato de sodio o el p-benzoiloxibencenosulfonato de sodio;
- las aminas N,N-diaciladas y N,N,N',N'-tetraaciladas, por ejemplo la N,N,N',N'-tetraacetilmetilendiamina y la N,N,N',N'-tetraacetiletilendiamina (TAED), la N,N-diacetilnilina, la N,N-diacetil-p-toluidina o las hidantoínas 1,3-diaciladas tal como la 1,3-diacetil-5,5-dimetilhidantoína;
- las N-alquil-N-sulfonilcarbonamidas, por ejemplo la N-metil-N-mesilacetamida o la N-metil-N-mesilbenzamida;
- las hidrazidas cíclicas N-aciladas, los triazoles o los urazoles acilados, por ejemplo la hidrazida del ácido monoacetilmaleico;
- las hidroxilaminas O,N,N-trisubstituidas, por ejemplo la O-benzoil-N,N-succinilhidroxilamina, la O-acetil-N,N-succinilhidroxilamina o la O,N,N-triacetilhidroxilamina;

ES 2 308 728 T3

- las N,N'-diacilsulfurilamidas, por ejemplo la N,N'-dimetil-N,N'-diacetilsulfurilamida o la N,N'-dietil-N,N'-dipropionilsulfurilamida;
- las lactamas aciladas tales como, por ejemplo, la acetilcaprolactama, la octanoilcaprolactama, la benzoilcaprolactama o la carbonilbiscaprolactama;
- los derivados de antranilo tales como, por ejemplo, el 2-metilantranilo o el 2-fenilantranilo;
- los cianuratos de triacilo, por ejemplo el cianurato de triacetilo o el cianurato de tribenzoilo;
- los ésteres de oxima y los ésteres de bisoxima tales como, por ejemplo, la O-acetilacetoxima o el carbonato de bisisopropilimino;
- los anhídridos de los ácidos carboxílicos, por ejemplo el anhídrido del ácido acético, el anhídrido del ácido benzoico, el anhídrido del ácido m-clorobenzoico o el anhídrido del ácido ftálico;
- los ésteres de enol tal como, por ejemplo, el acetato de isopropenilo;
- las 1,3-diacil-4,5-diaciloxi-imidazolininas, por ejemplo la 1,3-diacetil-4,5-diacetoxiimidazolina;
- el tetraacetilglicolurilo y el tetrapropionilglicolurilo;
- las 2,5-dicetopiperazinas diaciladas, por ejemplo la 1,4-diacetil-2,5-dicetopiperazina;
- los nitrilos substituidos por amonio tal como, por ejemplo, el metilsulfato del N-metilmorfolinioacetoni-trilo;
- los productos de acilación de la propilendiurea y de la 2,2-dimetil-propilendiurea, por ejemplo la tetraacetilpropilendiurea;
- las α -aciloxipoliacilmalonamidas, por ejemplo la α -acetoxi-N,N'-diacetilmalonamida;
- las diacil-dioxohexahidro-1,3,5-triazinas, por ejemplo la 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina;
- la benzo-(4H)1,3-oxazin-4-ona con restos alquilo, por ejemplo metilo, o restos aromáticos, por ejemplo fenilo, en la posición 2.

El sistema de blanqueo descrito, constituido por agentes de blanqueo y por activadores de blanqueo, puede con-
40 ner, en caso dado, también catalizadores de blanqueo. Los catalizadores de blanqueo adecuados son, por ejemplo, las iminas y las sulfoniminas cuaternarias, que han sido descritas, por ejemplo, en las publicaciones US-A 5 360 569 y EP-A 453 003. Los catalizadores de blanqueo especialmente activos son los complejos de manganeso, que han sido descritos, por ejemplo, en la publicación WO-A 94/21777. Tales compuestos se incorporarán en los agentes de lavado y de limpieza, cuando sean empleados, como máximo en cantidades de hasta un 1,5% en peso, de manera especial de
45 hasta un 0,5% en peso, en el caso de complejos de manganeso muy activos se incorporarán en cantidades de hasta un 0,1% en peso inclusive.

Además del sistema de blanqueo, que ha sido descrito, que está constituido por los agentes de blanqueo, por
50 los activadores de blanqueo y, en caso dado, por los catalizadores de blanqueo, es posible, también, el empleo de sistemas con liberación enzimática de peróxido o de sistemas de blanqueo fotoactivados, para los agentes de lavado y de limpieza de conformidad con la invención.

Es conveniente, para una serie de casos de aplicación, que los agentes de lavado y de limpieza, de conformidad
55 con la invención, contengan enzimas. Los enzimas, empleados de manera preferente, en los agentes de lavado y de limpieza son las proteasas, las amilasas, las lipasas y las celulasas. Las cantidades aportadas de enzimas, de manera preferente, estarán comprendidas entre un 0,1 y un 1,5% en peso, de manera especialmente preferente entre un 0,2 y un 1,0% en peso del enzima confeccionado. Las proteasas adecuadas son, por ejemplo, las savinasas y las esperasas (fabricante: Novo Nordisk). Una lipasa adecuada es, por ejemplo, la lipolasa (fabricante: Novo Nordisk). Una celulosa adecuada es, por ejemplo, la celuzima (fabricante: Novo Nordisk). También es posible el empleo de peroxidadas para
60 la activación del sistema de blanqueo. Los enzimas pueden ser empleados de manera individual o puede emplearse una combinación de diversos enzimas. En caso dado, el agente de lavado y de limpieza, de conformidad con la invención, puede contener además estabilizantes de los enzimas, por ejemplo el propionato de calcio, el formiato de sodio o los ácidos bóricos o sus sales, y/o agentes que impidan la oxidación.

65 En principio, el técnico en la materia conoce los componentes de los agentes de lavado y de limpieza. Las listas que han sido dadas precedentemente y que se darán a continuación, de los componentes adecuados proporcionan únicamente un intervalo ejemplificativo de los componentes adecuados conocidos.

ES 2 308 728 T3

Los agentes de lavado y de limpieza, de conformidad con la invención, pueden contener, además de los componentes principales, citados hasta ahora, también otros aditivos usuales indicados a continuación, en las cantidades usuales para esta finalidad:

los agentes dispersantes conocidos, tales como, por ejemplo, los condensados del ácido naftalinsulfónico o los policarboxilatos, los compuestos reguladores del pH tales como, por ejemplo, los agentes alcalinos o bien los proporcionadores de alcalinidad (NaOH, KOH, metasilicato pentasódico) o ácidos (el ácido clorhídrico, el ácido fosfórico, el ácido amidosulfúrico, el ácido cítrico), sistemas tampón, tales como, por ejemplo, los tampones de acetato o de fosfato,

los perfumes, los colorantes, los biocidas tales como, por ejemplo, la isotiazolinona o el 2-bromo-2-nitro-1,3-propanodiol,

los solubilizantes/ hidrótopos tales como, por ejemplo, los cumolsulfonatos, los toluenosulfonatos, los ácidos grasos de cadena corta, la urea, los alcoholes o los ésteres de alquilo/ de arilo del ácido fosfórico, los ésteres de alquilo/de arilo del ácido poliglicolfosfórico, los reguladores de la espuma para la estabilización o para la atenuación de la espuma, los agentes protectores de la piel y contra la corrosión, los compuestos desinfectantes o sistemas tales que, por ejemplo, liberen cloro o ácido hipocloroso tal como, por ejemplo, el dicloroisocianurato o que contengan yodo.

Los agentes de lavado contienen, en caso dado, agentes adicionales desprendedores de la suciedad, agentes soil release, tales como, por ejemplo, los poliésteres, los inhibidores de la incrustación, los intercambiadores de iones, los inhibidores del agrisado, los abrillantadores ópticos (fluorescentes), los inhibidores del corrido de los colores tales como, por ejemplo, la polivinilpirrolidona, los agentes espesantes y los agentes de carga y de confección, en los agentes de limpieza pueden estar contenidos, además, disolventes tales como, por ejemplo, los alquiloliglicoles de cadena corta tales como el butilglicol, el butildiglicol, el propilenglicolmonometiléter, los alcoholes tales como el etanol, el i-propanol, los disolventes aromáticos tales como el tolueno, el xileno, las N-alquilpirrolidonas o los carbonatos de alquileo, los espesantes, tales como, por ejemplo, los polisacáridos y/o los policarboxilatos débilmente reticulados (por ejemplo Carbopol® de la firma Goodrich), componentes abrasivos finamente divididos tales como, por ejemplo, harina de cuarzo o harina de mármol, creta, tierra de diatomeas, piedra pómez o incluso rojo para pulimento o esmeril.

Los agentes de lavado se presentan usualmente, pero no de manera exclusiva, en forma sólida, pulverulenta y, en este caso, contienen, por regla general, además agentes de carga usuales, que les proporcionen una buena aptitud a la fluencia, a la dosificación y a la solubilidad y que protejan contra la aglutinación y la formación de polvo fino, tal como, por ejemplo, el sulfato de sodio o el sulfato de magnesio. Los agentes de lavado en forma de polvo tienen, en la forma tradicional, un peso a granel medio de aproximadamente 450 g/l. Los agentes de lavado compactados o ultracompactados así como los cuerpos extruidos presentan un peso a granel > 600 g/l. Estos adquieren cada vez mayor significado.

En tanto en cuanto tengan que emplearse en forma líquida, podrán presentarse como microemulsiones, emulsiones o soluciones acuosas. En los agentes de lavado líquidos pueden emplearse además disolventes tales como, por ejemplo, el etanol, el i-propanol, el 1,2-propilenglicol o el butilenglicol.

Cuando los agentes de lavado, de conformidad con la invención, se presenten en forma de gel, podrán emplearse, de manera adicional, espesantes tales como, por ejemplo, los polisacáridos y/o los policarboxilatos débilmente reticulados (por ejemplo Carbopol® de la firma Goodrich).

Cuando los agentes de lavado se presenten en forma de tabletas, serán necesarios, además, agentes auxiliares para la formación de las tabletas tales como, por ejemplo, los polietilenglicoles con pesos moleculares > 1.000 g/mol, las dispersiones polímeras y los agentes para la desintegración de las tabletas tales como, por ejemplo, los derivados de la celulosa, la polivinilpirrolidona reticulada, los poliácridatos reticulados o combinaciones formadas por ácidos, por ejemplo ácido cítrico + bicarbonato de sodio, por citar sólo algunos.

Los agentes de limpieza son, de manera usual, pero no de manera exclusiva, acuosos y se presentan en forma de microemulsiones, de emulsiones o de soluciones.

Cuando deban presentarse en forma sólida, pulverulenta, podrán emplearse, de manera adicional, agentes de carga usuales, que les proporcionen una buena aptitud a la fluencia, a la dosificación y solubilidad y/o que impidan la aglutinación y la formación de polvo tales como, por ejemplo, el sulfato de sodio o el sulfato de magnesio.

Cuando los agentes de limpieza se presenten en forma de tabletas se requerirán, de manera adicional, agentes auxiliares para la formación de las tabletas tales como, por ejemplo, polietilenglicoles con pesos moleculares > 1.000 g/mol, dispersiones polímeras y, agentes para la desintegración de las tabletas tales como, por ejemplo, los derivados de la celulosa, la polivinilpirrolidona reticulada, los poliácridatos reticulados o combinaciones de ácidos, por ejemplo ácido cítrico + bicarbonato de sodio, por citar sólo algunos.

La presente invención se explica con mayor detalle por medio de los ejemplos siguientes.

ES 2 308 728 T3

Ejemplos

Ejemplo 1

- 5 *Ésteres de ácidos grasos de coco con 8 hasta 18 átomos de carbono del tridecilmultacosaoxietilenglicol (hidrogenado) (A)*

a) Obtención del alquilalcoxilato

- 10 Se combina tridecanol N (160 g, 0,8 moles; fabricante BASF) con KOH pulverizada 2 g, 0,036 moles) en un autoclave a presión de 2 litros de la firma Mettler y se libera del agua durante 1 hora a 95°C y a 20 mbares. A continuación se inertiza dos veces con nitrógeno y se calienta a 100°C. En el transcurso de 8 horas se dosifica óxido de etileno (880 g, 20 moles) a una presión máxima de 6 bares y, una vez concluida la adición, se continúa agitando durante otras 3 horas. A continuación, se combina el compuesto con Ambosol (3 por ciento en peso) y se filtra. Se obtiene el tridecilmultacosaoxietilenglicol (1.040 g; índice de OH 45 mg de KOH/g, teoría 43,2 mg de KOH/g) en forma de producto sólido blanco.

b) Esterificación

- 20 Se combina el tridecilmultacosaoxietilenglicol (149,5 g, 0,12 moles) con ácidos graso de coco con 8 hasta 18 átomos de carbono, hidrogenados (24,8 g, 0,12 moles; Edenor HK 818, firma Cognis), con ácido para-toluenosulfónico (1,1 g, 0,06 moles) y con tolueno (50 ml) y se hierven a 140°C en el separador de agua durante 10 horas. Se obtienen 170 g de producto sólido (punto de fusión: 33°C) con un grado de esterificación > 95% ¹H-RMN.

25 *Composición típica del producto Edenor HK 18 según el fabricante

Distribución de las cadenas	Valores límite es pecificados	Valores típico s
C6	0-1	trazas
C8	2-10	6
C 10	4-8	6
C12	45-55	49
C14	17-21	19
C16	7-13	10
C18	7-14	10
> C18	0-0,5	trazas

Ejemplo 2

Éster del ácido decanoico del 2-propilheptilcosaoxietilenglicol (B)

a) Obtención del alquilalcoxilato

- 60 Se combina 2-propilheptanol (158,3 g, 1,0 moles; fabricante BASF) con KOH pulverizado (2,1 g, 0,038 moles) en un autoclave a presión de 2 litros de la firma Mettler y se libera del agua durante 1 hora a 95°C y a 20 mbares. A continuación, se inertiza dos veces con nitrógeno y se calienta a 100°C. Se dosifica óxido de etileno (880 g, 20 moles) en el transcurso de 8 horas hasta una presión máxima de 6 bares y, una vez concluida la adición, se continúa agitando durante otras 3 horas. A continuación, se combina el compuesto con Ambosol (3 por ciento en peso) y se filtra. Se obtiene el 2-propilheptilcosaoxietilenglicol (1.035 g; índice de OH 54 mg de KOH/g, teoría 55 mg de KOH/g) en forma de producto sólido blanco.

b) Esterificación

Se combina el 2-propilheptilosaoxietilenglicol (124,6 g, 0,12 moles) con ácido decanoico (20,7 g, 0,12 moles), con ácido para-toluenosulfónico (1,1 g, 0,06 moles) y con tolueno (50 ml) y se hierve a 140°C en el separador de agua durante 10 horas. Se obtienen 140 g de producto sólido (punto de fusión: 30°C) con un grado de esterificación de 93% (¹H-RMN).

Ejemplo 3

10 *Éster del ácido decanoico del 2-propilheptildecaoxietilenglicol (C, estado de la técnica)*

Se combina Lutensol® XP 100 (168,8 g, 0,4 moles; firma BASF) con ácido decanoico (68,8 g, 0,4 moles), con ácido para-toluenosulfónico (1,1 g, 0,06 moles) y con tolueno (50 ml) y se hierve a 140°C en el separador de agua durante 10 horas. Se obtienen 230 g de sustancia líquida con un grado de esterificación del 80% (¹H-RMN).

Ejemplo 4

15 *Éster del ácido decanoico del 2-propilheptilhexaoxietilenglicol (D, estado de la técnica)*

20 Se combina Lutensol® XP 60 (101,3 g, 0,24 moles; firma BASF) con ácido decanoico (49,6 g, 0,24 moles), con ácido para-toluenosulfónico (2,2 g, 0,12 moles) y con tolueno (50 ml) y se hierve a 140°C en el separador de agua durante 10 horas. Se obtienen 140 g de sustancia líquida con un grado de esterificación del 90% (¹H-RMN).

Ejemplo 5

25 *Éster del ácido decanoico del 2-propilheptiloxipropilencosaoxietilenglicol (E)*

a) Obtención del alquilalcoxilato

30 Se combina 2-propilheptanol (395,8 g, 2,5 moles; fabricante BASF) con KOH pulverizado (11 g, 0,20 moles) en un autoclave a presión de 3,5 litros de la firma Mettler y se libera del agua durante 1 hora a 95°C y a 20 mbares. A continuación, se inertiza dos veces con nitrógeno y se calienta a 120°C. En el transcurso de 1 hora se dosifica óxido de propileno (145 g, 2 moles) hasta una presión máxima de 2 bares y se continúa agitando durante 2 horas a presión constante. A continuación, se dosifica óxido de etileno (880 g, 50 moles) a 120°C en el transcurso de 8 horas hasta una presión máxima de 6 bares y, una vez concluida la adición, se continúa agitando durante otras 3 horas. A continuación, se combina el compuesto con Ambosol (3 por ciento en peso) y se filtra. Se obtiene el 2-propilheptiloxipropilencosaoxietilenglicol (2.744 g; índice de OH 52 mg de KOH/g, teoría 51 mg de KOH/g) en forma de producto sólido blanco.

40 b) Esterificación

Se combina 2-propilheptiloxipropilencosaoxietilenglicol (165 g, 0,15 moles) con ácido decanoico (25,8 g, 0,15 moles), con ácido para-toluenosulfónico (1,4 g, 0,075 moles) y con tolueno (50 ml) y se hierve a 140°C en el separador de agua durante 10 horas. Se obtienen 189 g de producto sólido con un grado de esterificación del 82% (¹H-RMN)

Ejemplo 6

Éster del ácido decanoico del 2-propilheptilosaoxietilenoxipropilenglicol (F)

50 a) Obtención del alquilalcoxilato

Se combina 2-propilheptanol (158,3 g, 1,0 moles; fabricante BASF) con KOH pulverizado (4,4 g, 0,078 moles) en un autoclave a presión de 2 litros de la firma Mettler y se libera del agua durante 1 hora a 95°C y a 20 mbares. A continuación, se inertiza dos veces con nitrógeno y se calienta a 120°C. Se dosifica óxido de etileno (880 g, 20 moles) en el transcurso de 8 horas hasta una presión máxima de 8 bares y, una vez concluida la adición, se continúa agitando durante otras 6 horas. A continuación, se descomprime el reactor hasta la presión normal y se dosifica óxido de propileno (58 g, 1 mol) a 120°C en el transcurso de 2 horas hasta una presión de 7 bares. A continuación, se combina el compuesto con Ambosol (3 por ciento en peso) y se filtra. Se obtiene el 2-propilheptilosaoxietilenglicol (1.030 g; índice de OH 54 mg de KOH/g, teoría 51 mg de KOH/g) en forma de producto sólido blanco.

60 b) Esterificación

Se combina el 2-propilheptilosaoxietilenoxipropilenglicol (124,7 g, 0,12 moles) con ácido decanoico (20,6 g, 0,12 moles), con ácido para-toluenosulfónico (1,1 g, 0,06 mol) y con tolueno (50 ml) y se hierve a 140°C en el separador de agua durante 10 horas. Se obtienen 142 g de producto sólido con un grado de esterificación del 90% (¹H-RMN).

ES 2 308 728 T3

Ejemplo 7

Ésteres de ácidos carboxílicos con 6 hasta 14 átomos de carbono del tridecilheptacosaoxietilenmonopropilenglicol (G)

a) Obtención del alquilalcoxilato

Se combina tridecanol N (140 g, 0,7 moles; fabricante BASF) con KOH acuoso al 50% (4,4 g de solución acuosa, 0,039 moles) en un autoclave a presión de 2 litros de la firma Mettler y se libera del agua durante 1 hora a 95°C y 20 mbars. A continuación, se inertiza dos veces con nitrógeno y se calienta a 120°C. Se dosifica óxido de etileno (832 g, 18,9 moles) en el transcurso de 12 horas hasta una presión máxima de 6 bares y, una vez concluida la adición, se continúa agitando durante otras 2 horas. A continuación, se descomprime el reactor hasta la presión normal y se dosifica óxido de propileno (40,6 g, 0,7 moles) a 120°C en el transcurso de 2 horas hasta una presión de 7 bares y se continúa agitando durante otras 2 horas. Se obtiene el tridecilheptacosaoxietilenmonopropilenglicol (1.020 g; índice de OH 40 mg de KOH/g, teoría 39 mg de KOH/g) en forma de producto sólido blanco.

b) Esterificación

Se combina el tridecilheptacosaoxietilenmonopropilenglicol (100 g, 0,071 moles) con ésteres de metilo C6C10 (6,0 g, 0,036 moles; Edenor ME C6-10, firma Cognis*) y con ésteres de metilo C12C14 (7,8 g, 0,036 moles; Edenor ME C1270, firma Cognis*) y se hierven a 160°C durante 4 horas bajo corriente de N₂. Se obtienen 107 g de producto sólido de color beige (punto de fusión: 33-35°C) con un grado de esterificación del 75% (¹H-RMN). Éste puede transformarse en un producto sólido blanco mediante adición de H₂O₂ (3,3 g de una solución en agua al 30%) y agitación durante 20 minutos a 60°C así como neutralización con ácido acético (0,23 g, 0,004 moles).

**Composición típica del producto Edenor ME C6-10 según el fabricante*

Distribución de las cadenas	Valores límite es pecificados
C6	3-8
C8	40-65
C10	35-50
C12	0-5

**Composición típica del producto Edenor ME C1270 según el fabricante*

Distribución de las cadenas	Valores límite es pecificados
C10	<2
C12	70-75
C14	22-30
C16	<2
C18	<0,5

ES 2 308 728 T3

Ejemplo 8

Volumen de espuma en la máquina lavavajillas

Se ensaya el volumen de espuma en la máquina lavavajillas. En este caso se aportan 10 ml de huevo de gallina, 19 g de un agente lavavajillas de base (componentes principales 48% de metasilicato de sodio x 5H₂O, 45% de trifosfato de sodio, 5% de carbonato de sodio) y 1 g del tensioactivo en la máquina lavavajillas. A continuación se mide el número de revoluciones del brazo aspersor a diversas temperaturas. El brazo aspersor se frena con un nivel alto de espuma, con un nivel bajo puede trabajar con la velocidad máxima posible (aproximadamente 150 revoluciones/minuto).

Se ensayaron diversos tensioactivos en esta aplicación.

Nombre	Componente principal del tensioactivo
A	C ₁₃ -Alcohol-25 EO + ácidos grasos de coco hidrogenados (Cognis: Edenor HK 818)
B	2-PH-20 EO + ácido decanoico
C (estado de la técnica)	2-PH-10 EO + ácido decanoico
D (estado de la técnica)	2-PH-6 EO + ácido decanoico
E	2-PH-1 PO-20 EO + ácido decanoico
F	2-PH-20 EO-1 PO + ácido decanoico
G	C ₁₃ -Alcohol-27 EO-1 PO + C ₆ C ₁₄ -éster de metilo

La velocidad de rotación se midió a 30, a 40, a 50, a 60°C. En la tabla siguiente se han enumerado las velocidades del rotor en revoluciones/minuto a diversas temperaturas.

Temperatura	A	B	C	D	E	F	G
30°C	119	122	128	131	113	123	117
40°C	127	126	131	129	120	127	113
50°C	126	129	129	125	128	129	111
60°C	128	130	127	112	128	129	125

Ejemplo 9

Ángulo de contacto sobre superficies duras

En la tabla siguiente se han representado los ángulos de contacto de soluciones acuosas de tensioactivos (0,2 g/l) al cabo de 0,1 segundo, de 1 segundo y de 10 segundos en grados, a 40°C, sobre diversas superficies duras. Cuanto menor sea el ángulo tanto más marcada es la humectación. Se ensayaron diversos tensioactivos.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Ángulo de contacto	A	B	C	D	E	F	G	Agua
Vidrio	39/35/23	43/40/29	44/41/33	36/34/28	41/37/24	35/32/20	43/36/29	45/42/41
Acero	62/62/48	65/61/50	68/67/61	70/70/68	61/60/46	63/62/49	51/44/32	82/78/78
Polietileno	65/65/52	71/68/61	73/72/71	75/74/74	72/69/58	68/67/57	58/53/41	94/95/94

ES 2 308 728 T3

Ejemplo 10

Aptitud a la formulación

- 5 En la tabla siguiente se ha representado la aptitud a la formulación (1 g de tensioactivo sobre 49 g de solución de agente de limpieza) en dos formulaciones alcalinas típicas de agentes de limpieza. Se evalúa si el tensioactivo está disuelto claramente en las formulaciones del agente de limpieza. Cuando las formulaciones sean claras se determinará además el punto de turbidez (comportamiento a 20°C/punto de turbidez en °C).

- 10 Se ensayaron diversos tensioactivos.

Agente de limpieza	A	B	C	D	E	F	G
pH 7,5	clara/64	clara/59	turbia/-	turbia/-	clara/64	clara/66	no medido
pH 9,2	clara/65	clara/61	turbia/-	turbia/-	clara/66	clara/67	clara/59

Ejemplo 11

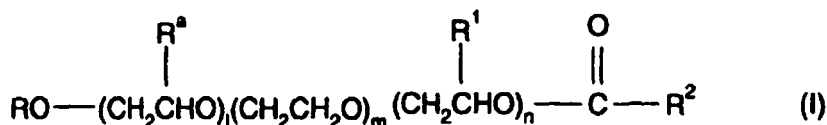
- 30 *Ensayo de estabilidad a través del intervalo de aplicación*

El ensayo se llevó a cabo de manera análoga a la del ejemplo 8. La medida del número de revoluciones a la temperatura máxima (60°C - 69°C) se llevó a cabo durante un período de tiempo de 2 horas.

Tiempo [min]	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
E	128	126	126	125	125	123	123	121	117	113	103	91
F	130	128	128	127	128	127	127	127	125	125	125	123

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de tensioactivos poco espumante que contiene compuestos de la fórmula general (I)



en la que

R significa un resto alquilo ramificado o no ramificado, con 8 hasta 16 átomos de carbono;

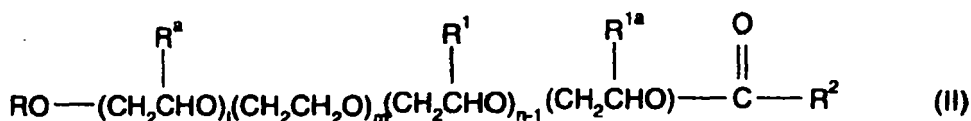
R^a, R¹ significan, de manera independiente entre sí, hidrógeno o un resto alquilo ramificado o no ramificado con 1 hasta 5 átomos de carbono;

R² significa un resto alquilo no ramificado, con 5 hasta 17 átomos de carbono;

l, n significan, de manera independiente entre sí, un número comprendido entre 1 y 5 y

m significa un número comprendido entre 13 y 35.

2. Mezcla de tensioactivos según la reivindicación 1, **caracterizada** porque están contenidos compuestos según la fórmula (II)



en la que R^{1a} significa un resto alquilo ramificado o no ramificado con 1 hasta 5 átomos de carbono y R, R^a, R¹, R², l, m y n tienen el significado dado en la reivindicación 1.

3. Mezcla de tensioactivos según la reivindicación 1 o 2, **caracterizada** porque se cumple al menos una de las indicaciones siguientes:

a) R es un resto alquilo ramificado con 10 hasta 13 átomos de carbono;

b) R^a, R¹ significan, de manera independiente entre sí, hidrógeno, metilo o etilo;

c) R^{1a} es metilo o etilo;

d) R² es un resto alquilo ramificado o no ramificado con 5 hasta 13 átomos de carbono;

e) n = 1 y l = 5;

f) m es un número comprendido entre 17 y 27.

4. Mezcla de tensioactivos según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque el peso molecular medio está comprendido entre 950 g/mol y 2.300 g/mol.

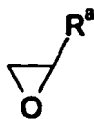
5. Mezcla de tensioactivos según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque el inicio del intervalo de fusión de la mezcla se encuentra por encima de los 25°C.

6. Mezcla de tensioactivos según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque más de un 50% de los compuestos de la mezcla de tensioactivos son compuestos de la fórmula (II) o compuestos de la fórmula (I), en los cuales al menos un R¹ no significa hidrógeno.

ES 2 308 728 T3

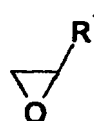
7. Procedimiento para la obtención de mezclas de tensioactivos según una de las reivindicaciones 1 a 6, que contiene las etapas:

- a) la reacción de un alcohol de la fórmula ROH con un epóxido de la fórmula

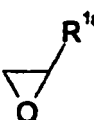


y, a continuación, con óxido de etileno;

- b) la reacción del producto procedente de la etapa a) con un epóxido de la fórmula



y, opcionalmente, con un epóxido de la fórmula



- c) la reacción del producto formado, procedente de la etapa b), con un ácido carboxílico R²-COOH o con un éster de metilo de la fórmula R²-COOCH₃, presentando R¹, R^{1a} y R² el significado indicado en la reivindicación 1 o 2.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque se cumple al menos una de las siguientes condiciones:

- a) la reacción en la etapa a) y b) tiene lugar bajo catálisis con bases en estado anhidro;
- b) la reacción en la etapa a) y b) tiene lugar en un intervalo de temperaturas comprendido entre 50 y 200°C;
- c) la reacción en la etapa c) tiene lugar con catálisis ácida-básica en el caso de R²-COOH o con catálisis básica en el caso de R²-COOCH₃;
- d) la reacción en la etapa c) tiene lugar en un intervalo de temperaturas comprendido entre 80 y 200°C;
- e) la reacción en la etapa c) tiene lugar mediante eliminación continua del agua de la reacción o bien del metanol.

9. Formulación para agentes de lavado o de limpieza que contiene una mezcla de tensioactivos según una de las reivindicaciones 1 a 6.

10. Empleo de una mezcla de tensioactivos según una de las reivindicaciones 1 a 6 en formulaciones para agentes de lavado y de limpieza.