



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 287 530**

51 Int. Cl.:  
**C08F 283/06** (2006.01)  
**C11D 3/37** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03767553 .5**  
86 Fecha de presentación : **12.11.2003**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1569972**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **07.09.2005**

54 Título: **Polímeros y composiciones detergentes para el lavado de ropa que los contienen.**

30 Prioridad: **13.12.2002 GB 0229147**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.12.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.12.2007**

73 Titular/es: **UNILEVER N.V.**  
**Weena 455**  
**3013 AL Rotterdam, NL**

72 Inventor/es: **Claesson, Per M.;**  
**De Groot, P. W. N.;**  
**Macnab, Donna;**  
**Van der Wal, Albert y**  
**Zhou, Becky**

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 287 530 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Polímeros y composiciones detergentes para el lavado de ropa que los contienen.

**5 Campo técnico**

La presente invención se refiere a composiciones detergentes de lavado de ropa que contienen ciertos copolímeros de injerto. Las composiciones muestran liberación mejorada de la suciedad, especialmente de suciedad aceitosa de tejidos de algodón, durante el lavado.

**10 Antecedentes y técnica anterior**

15 Las composiciones detergentes de lavado de ropa que contienen polímeros de liberación de la suciedad, que ayudan a la liberación de la suciedad de los tejidos durante el proceso de lavado de ropa, han sido ampliamente descritos en la técnica.

20 Los poliésteres de ácido tereftálico y otros ácidos dicarboxílicos aromáticos, en particular, los denominados poliésteres PET/POET (tereftalato de polietileno/tereftalato de polioxietileno) y PET/PEG (tereftalato de polietileno/poletileno glicol), es sabido que tienen propiedades de liberación de la suciedad. Dichos poliésteres están descritos, por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. 3.557.039 (ICI), GB 1.467.098, EP 1305A y EP 271.312B (Procter & Gamble). Los poliésteres sulfonados que tienen propiedades de liberación de la suciedad están descritos en las Patentes EP 874.892A, EP 977.827A, EP 1.019.476A, y EP 1.012.512A (Unilever).

25 El mecanismo de acción para muchos polímeros de liberación de la suciedad es que sobre las fibras se deposita una capa de polímero y modifica su superficie de manera tal que la suciedad posterior se deposita sobre ella y se adhiere a la capa de polímero en lugar de a las propias fibras. De esta forma, se facilita grandemente la liberación de la suciedad durante la etapa siguiente del lavado. Como alternativa, algunos polímeros pueden ayudar a la liberación directamente a partir de las fibras.

30 Aunque se ha logrado con éxito la liberación mejorada de la suciedad de tejidos sintéticos tal como poliéster, especialmente con el tipo de polímero denominado PET/POET, la liberación eficaz de suciedades, especialmente de suciedades aceitosas, a partir de algodón ha demostrado ser mucho más difícil.

35 La Patente WO 97/42285A describe polímeros de liberación de la suciedad para algodón que comprenden una cadena principal de poliamina y grupos catiónicos de amonio cuaternario. Aunque la eficacia con el algodón es buena, se ha encontrado que estos materiales proporcionan algunos aspectos negativos, notablemente el manchado de los tejidos lavados. Igualmente, la presencia de tensioactivos aniónicos interfiere con la acción de los polímeros debido a su alta densidad de carga positiva.

40 Existe aún una necesidad en la técnica de identificar polímeros de liberación de la suciedad que tengan buena eficacia para el algodón sin otras propiedades perjudiciales.

**Definición de la invención**

45 La presente invención proporciona un copolímero de injerto que tiene un peso molecular de al menos 10.000, que comprende:

(a) unidades de cadena principal derivadas a partir de un monómero etilénicamente insaturado,

50 (b) cadenas laterales no cargadas hidrófilas, y

(c) cadenas laterales cargadas o cargables catiónicamente que contienen un átomo de nitrógeno terciario o cuaternario.

55 Igualmente, la invención proporciona un procedimiento para la preparación del copolímero de injerto.

Además, la presente invención proporciona una composición detergente de lavado de ropa que comprende un tensioactivo orgánico, y un copolímero de injerto tal como se ha definido en el párrafo anterior, en una cantidad eficaz para mejorar la liberación de la suciedad.

60 Además, la presente invención proporciona el uso de un copolímero de injerto tal como se ha definido anteriormente, en una composición detergente de lavado de ropa para promover la liberación de la suciedad de tejidos textiles durante el lavado.

**Descripción detallada de la invención**

65 Los nuevos copolímeros de injerto de la invención, cuando se incorporan dentro de una composición detergente de lavado de ropa, se ha encontrado que proporcionan una liberación significativamente mejorada de suciedad aceitosa de tejidos de algodón incluso en un lavado a baja temperatura (30°C).

## ES 2 287 530 T3

### *El copolímero de injerto*

El copolímero de injerto de la presente invención comprende:

- 5 (a) unidades de cadena principal derivadas a partir de un monómero etilénicamente insaturado,  
(b) cadenas laterales no cargadas hidrófilas, y  
10 (c) cadenas laterales cargadas o cargables catiónicamente que contienen un átomo de nitrógeno terciario o cuaternario.

Las unidades de cadena principal (a) son, preferiblemente, unidades derivadas a partir de un carboxilato etilénicamente insaturado. Más preferiblemente, las unidades de cadena principal (a) son unidades de metacrilato.

- 15 De manera adecuada, la cadena principal comprende desde 10 hasta 100 unidades, más preferiblemente desde 20 hasta 60 unidades.

Las cadenas laterales no cargadas hidrófilas (b) tienen, preferiblemente, una longitud de cadena de al menos 6 átomos de carbono, más preferiblemente al menos 10 átomos de carbono.

- 20 Las unidades (b) son, lo más preferiblemente, cadenas de óxido de polietileno. Preferiblemente, las cadenas de óxido de polietileno comprenden al menos 3, y más preferiblemente al menos 6, unidades de óxido de etileno. De manera ventajosa, comprenden al menos 20, y lo más preferiblemente al menos 30, unidades de óxido de etileno.

- 25 Sin desear queda ligado a teoría alguna, se estima que el polímero forma una capa, la cual, en el licor de lavado tiene un espesor de al menos 5-10 nanómetros pero que se contrae durante el secado y se vuelve a hinchar durante el siguiente lavado. Esta propiedad de re-hinchamiento se estima que es debida a la presencia de las cadenas laterales no cargadas hidrófilas, las cuales deberían ser de al menos una cierta longitud.

- 30 La función de las cadenas laterales cargadas o cargables catiónicamente (c) es de unirse con la superficie del algodón.

Preferiblemente, las unidades (c) son unidades de un monómero etilénicamente insaturado que contiene una parte alifática o aromática que contiene un átomo de nitrógeno terciario o cuaternario.

- 35 Más preferiblemente, las unidades (c) son unidades de un acrilato o metacrilato de amina terciaria que opcionalmente pueden estar total o parcialmente cuaternizadas.

- 40 Son especialmente preferidas las unidades de metacrilato de 2-dimetil-aminoetilo (DMAEMA) que opcionalmente pueden estar total o parcialmente cuaternizadas.

De acuerdo con ello, los copolímeros de injerto preferidos comprenden:

- (a) unidades de cadena principal de metacrilato,  
45 (b) cadenas laterales de óxido de polietileno, y  
(c) cadenas laterales de metacrilato de 2-dimetilaminoetilo (DMAEMA).

- 50 De manera adecuada, el copolímero de injerto comprende un total de desde 70 hasta 99% en moles, preferiblemente desde 75 hasta 98% en moles, de las unidades de cadena principal (a) y unidades no cargadas hidrófilas (b); y desde 1 hasta 30% en moles, preferiblemente desde 2 hasta 25% en moles, de las unidades cargables o cargadas catiónicamente (c).

- 55 Opcionalmente, las unidades (c) pueden estar en forma total o parcialmente cuaternizadas. Sin embargo, la forma no cuaternizada totalmente parece dar los mejores resultados.

- Los copolímeros de injerto tienen un peso molecular promedio en número de al menos 10.000, preferiblemente desde 50.000 hasta 1.000.000, más preferiblemente desde 100.000 hasta 500.000. Preferiblemente, el polímero tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 20.000, preferiblemente desde 100.000 hasta 2.000.000, más preferiblemente desde 200.000 hasta 1.000.000.

Son especialmente preferidos los polímeros que tienen peso moleculares promedio en número de desde 100.000 hasta 200.000 y pesos moleculares promedio en peso de desde 200.000 hasta 600.000.

- 65 *Preparación de los copolímeros de injerto*

El copolímero de injerto de la invención puede prepararse de manera adecuada mediante un procedimiento, el cual comprende la reacción de:

## ES 2 287 530 T3

(i) un copolímero que tiene unidades de cadena principal derivadas a partir de un monómero etilénicamente insaturado y cadenas laterales no cargadas hidrófilas con

5 (ii) un monómero que contiene cadenas laterales cargables o cargadas catiónicamente que contienen un átomo de nitrógeno terciario o cuaternario,

en la presencia de un iniciador de radical libre.

10 Para los copolímeros de injerto preferidos descritos anteriormente, el procedimiento comprende la reacción de metacrilato de polietileno glicol metil éter (PEGMA) con un acrilato o metacrilato de amina terciaria que puede estar opcionalmente total o parcialmente cuaternizada, lo más preferiblemente metacrilato de 2-dimetilaminoetilo (DMAEMA).

15 *La composición detergente de lavado de ropa*

En la composición detergente de la invención, el polímero está presente en una cantidad suficiente para proporcionar liberación potenciada de la suciedad. De manera adecuada, el polímero está presente en una cantidad de desde 0,1 hasta 10% en peso, preferiblemente desde 0,25 hasta 5% en peso.

20 La composición detergente puede comprender, de manera adecuada:

(a) desde 5 hasta 60% en peso, preferiblemente desde 10 hasta 40% en peso, de tensioactivo orgánico;

25 (b) opcionalmente, desde 5 hasta 80% en peso, preferiblemente desde 10 hasta 60% en peso, de coadyuvante de la detergencia,

(c) desde 0,1 hasta 10% en peso, preferiblemente desde 0,25 hasta 5% en peso, del copolímero de injerto,

30 (d) opcionalmente, otros ingredientes detergentes hasta 100% en peso.

*El tensioactivo orgánico*

35 Las composiciones de la invención pueden contener cualquier tensioactivo orgánico (compuestos activos detergentes) adecuados para incorporación dentro de composiciones detergentes de lavado de ropa.

Los compuestos activos detergentes (tensioactivos) puede seleccionarse entre jabón y compuestos activos detergentes no jabón aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros y zwitteriónicos, y mezclas de los mismos. Muchos compuestos activos detergentes adecuados se encuentran disponibles y están totalmente descritos en la bibliografía, por ejemplo, en *Surface-Active Agents and Detergents*, volúmenes I y II, por Schwartz, Perry y Bench. Los compuestos activos detergentes preferidos que pueden usarse son jabones y compuestos sintéticos no jabón aniónicos y no iónicos. La cantidad total de tensioactivo presente está, de manera adecuada, dentro del intervalo de desde 5 hasta 60% en peso, preferiblemente desde 5 hasta 40% en peso.

45 Los tensioactivos aniónicos son bien conocidos para los expertos en la técnica. Los ejemplos incluyen alquilbenzeno sulfonatos, particularmente alquilbenzeno sulfonatos lineales que tienen una longitud de cadena alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>15</sub>; alquil sulfatos primarios y secundarios, particularmente alquil sulfatos primarios de C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>; alquil éter sulfatos; olefina sulfonatos; alquil xileno sulfonatos; dialquil sulfosuccinatos; y éster sulfonatos de ácidos grasos. Las sales sódicas son las generalmente preferidas.

50 Los tensioactivos no iónicos que pueden usarse incluyen etoxilatos de alcoholes primarios y secundarios, especialmente los alcoholes alifáticos de C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> etoxilados con un promedio de desde 1 hasta 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol, y más especialmente los alcoholes alifáticos primarios y secundarios de C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub> etoxilados con un promedio de desde 1 hasta 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Los tensioactivos no iónicos no etoxilados incluyen alquilpoliglicósidos, monoéteres de glicerol, y polihidroxiamidas (glucamida).

55 Los tensioactivos catiónicos que pueden usarse incluyen sales de amonio cuaternario de la fórmula general R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>N<sup>+</sup> X<sup>-</sup>, en la que los grupos R son cadenas hidrocarbilo largas o cortas, típicamente grupos alquilo, hidroxialquilo o alquilo etoxilados, y X es un anión solubilizante (por ejemplo, compuestos en los cuales R<sub>1</sub> es un grupo alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, preferiblemente un grupo alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> o C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>, R<sub>2</sub> es un grupo metilo, y R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, los cuales pueden ser el mismo o diferentes, son grupos metilo o hidroxietilo); y ésteres catiónicos (por ejemplo, ésteres de colina).

*El coadyuvante de detergencia opcional*

65 Preferiblemente, las composiciones detergentes de la invención contienen, igualmente, uno o más coadyuvantes de la detergencia. La cantidad total de coadyuvante de la detergencia en las composiciones puede variar, de manera adecuada, desde 5 hasta 80% en peso, preferiblemente desde 10 hasta 60% en peso.

## ES 2 287 530 T3

Los coadyuvantes preferidos son aluminosilicatos de metal alcalino, más especialmente aluminosilicatos de metal alcalino cristalinos (zeolitas), preferiblemente en la forma de sal sódica.

5 Los coadyuvantes de zeolita pueden estar presentes, de manera adecuada, en una cantidad total de desde 5 hasta 60% en peso, preferiblemente desde 10 hasta 50% en peso.

Las zeolitas pueden suplementarse mediante otros coadyuvantes inorgánicos, por ejemplo, aluminosilicatos amorfos, o silicatos en capas tal como SKS-6 de Clariant.

10 Las zeolitas pueden suplementarse mediante coadyuvantes orgánicos, por ejemplo, polímeros de policarboxilato tales como poliácridatos y copolímeros acrílicos/maléicos; policarboxilatos monómeros tales como citratos, gluconatos, oxidisuccinatos, mono-, di- y trisuccinatos de glicerol, carboximetiloxisuccinatos, carboximetiloximalonatos, dipicolinatos, hidroxietiliminodiacetatos, alquil- y alquenilmalonatos y succinatos; y sales de ácidos grasos sulfonados.

15 Como alternativa, las composiciones de la invención pueden contener coadyuvantes de fosfato, por ejemplo, tripolifosfato sódico.

Los coadyuvantes orgánicos especialmente preferidos son citratos, usados, de manera adecuada, en cantidades de desde 1 hasta 30% en peso, preferiblemente desde 2 hasta 15% en peso; y polímeros acrílicos, más especialmente copolímeros acrílicos/maléicos, usados, de manera adecuada, en cantidades de desde 0,5 hasta 10% en peso, preferiblemente desde 1 hasta 10% en peso. Los coadyuvantes, tanto orgánicos como inorgánicos, están preferiblemente presentes en forma de sal de metal alcalino, especialmente sal sódica.

20 De acuerdo con una realización preferida de la invención, el coadyuvante de la detergencia, el cual está presente en una cantidad de desde 5 hasta 80% en peso, preferiblemente desde 10 hasta 60% en peso, está seleccionado entre tripolifosfato sódico, zeolitas, carbonato sódico y mezclas de los mismos.

### *Otros ingredientes detergentes*

30 Las composiciones detergentes de acuerdo con la invención pueden contener igualmente, de manera adecuada, un sistema de blanqueo. Preferiblemente, este incluirá un compuesto de blanqueo peroxi, por ejemplo, una persal inorgánica o un peroxiácido orgánico, capaz de proporcionar peróxido de hidrógeno en solución acuosa.

35 Las persales inorgánicas preferidas son perborato sódico monohidrato y tetrahidrato, y percarbonato sódico, siendo este último especialmente preferido. El percarbonato sódico puede tener un recubrimiento protector contra la desestabilización por la humedad. El compuesto de blanqueo peroxi está presente, de manera adecuada, en una cantidad de desde 5 hasta 35% en peso, preferiblemente desde 10 hasta 25% en peso.

40 El compuesto de blanqueo peroxi puede usarse conjuntamente con un activador de blanqueo (precursor de blanqueo) para mejorar la acción blanqueante a bajas temperaturas de lavado. El precursor de blanqueo está presente, de manera adecuada, en una cantidad de desde 1 hasta 8% en peso, preferiblemente desde 2 hasta 5% en peso. Los precursores de blanqueo preferidos son precursores de ácido peroxicarboxílico, más especialmente precursores de ácido peracético y precursores de ácido peroxibenzoico; y precursores de ácido peroxicarbónico. Un precursor de blanqueo especialmente preferido adecuado para uso en la presente invención es N,N,N',N'-tetraacetil etilenodiamina (TAED).

45 Igualmente, puede estar presente un estabilizador de blanqueo (secuestrante de metales pesados). Los estabilizadores de blanqueo adecuados incluyen tetraacetato de etilenodiamina (EDTA), pentaacetato de dietilenotriamina (DPTA), disuccinato de etilenodiamina (EDDS), y los polifosfonatos tales como los Dequests (Marca Comercial), tetrametileno fosfonato de etilenodiamina (EDTMP) y pentametileno fosfato de dietilenotriamina (DETPMP).

50 Las composiciones de la invención pueden contener carbonato de metal alcalino, preferiblemente carbonato sódico, con el fin de incrementar la detergencia y facilitar el procesado. El carbonato sódico puede estar presente, de manera adecuada, en cantidades que varían desde 1 hasta 60% en peso, preferiblemente desde 2 hasta 40% en peso.

55 Tal como anteriormente se ha indicado, puede estar igualmente presente silicato sódico. La cantidad de silicato sódico puede variar, de manera adecuada, desde 0,1 hasta 5% en peso. El silicato sódico, tal como anteriormente se ha indicado, se introduce preferiblemente a través del segundo gránulo base.

60 El flujo del polvo puede mejorarse mediante la incorporación de una pequeña cantidad de un estructurante del polvo. Los ejemplos de estructurantes del polvo, algunos de los cuales pueden jugar otros papeles en la formulación tal como anteriormente se ha indicado, incluyen, por ejemplo, ácidos grasos (o jabones de ácidos grasos), azúcares, acrilato o polímeros de acrilato/maleato, silicato sódico, y ácidos dicarboxílicos (por ejemplo, Sokalan (Marca Comercial) DCS de BASF). Un estructurante del polvo preferido es jabón de ácido graso, presente, de manera adecuada, en una cantidad de desde 1 hasta 5% en peso.

65 Otros materiales que pueden estar presentes en composiciones detergentes de la invención, incluyen agentes anti-redeposición tales como polímeros celulósicos, agentes de liberación de la suciedad; agentes anti-transferencia de tintes; fluorescentes; sales inorgánicas tal como sulfato sódico; enzimas (proteasas, lipasas, amilasas, celulasas);

## ES 2 287 530 T3

tintes; partículas coloreadas; perfumes; y compuestos acondicionantes de tejidos. Esta lista no esta destinada a ser exhaustiva.

### Forma y preparación del producto

5 Las composiciones de la invención pueden ser de cualquier forma física adecuada, por ejemplo, en partículas (polvos, gránulos, pastillas), líquidos, pastas, geles o barras.

10 De acuerdo con una realización especialmente preferida de la invención, la composición detergente está en forma de partículas.

15 Pueden prepararse polvos de baja a moderada densidad aparente mediante el secado por pulverización de una suspensión, y opcionalmente post-dosificación (mezclado en seco) de ingredientes adicionales. Pueden prepararse polvos "concentrados" o "compactos" mediante procedimientos de mezclado y granulación, por ejemplo, usando un mezclador/granulador de alta velocidad, u otros procedimientos no de torre.

Pueden prepararse pastillas mediante la compactación de polvos, especialmente polvos "concentrados".

20 Son igualmente preferidas las composiciones líquidas, las cuales pueden prepararse mezclando los ingredientes esenciales y opcionales en cualquier orden deseado para proporcionar composiciones que contengan los ingredientes en las concentraciones requeridas.

### Incorporación del copolímero de injerto

25 Los polímeros pueden incorporarse en cualquier etapa adecuada en la fabricación de las composiciones de la invención.

30 Por ejemplo, en la fabricación de composiciones en partículas secadas por pulverización, el polímero en forma de polvo o solución (preferiblemente acuosa) puede incorporarse en la suspensión. Para los productos en partículas no de torre, el polvo o solución de polímero puede introducirse fácilmente dentro del aparato de mezclado y granulación, bien solo o bien mezclado con otros ingredientes sólidos o líquidos, según sea lo apropiado.

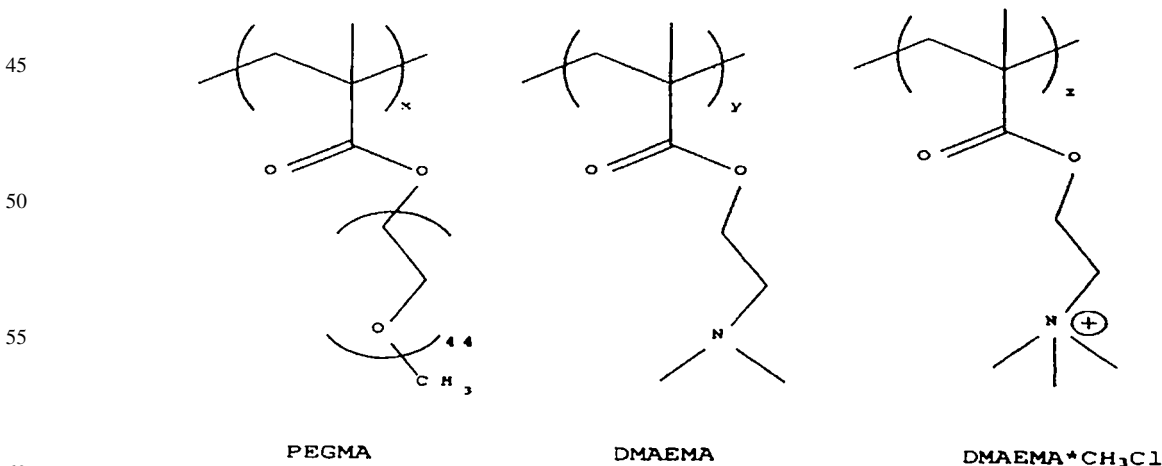
### Ejemplos

35 La invención se ilustra adicionalmente mediante los Ejemplos siguientes.

Ejemplos 1 a 8

### Preparación y caracterización de polímeros

40 Se prepararon polímeros para la fórmula general siguiente:



PEGMA = metacrilato de polietileno glicol

DMAEMA = metacrilato de 2-dimetilaminoetilo

65

## ES 2 287 530 T3

Se prepararon los polímeros mostrados en la Tabla 1 a continuación, representando las cifras las relaciones en moles de los monómeros usados:

TABLA 1

Ejemplo	PEGMA (x)	DMAEMA (y)	DMAEMA cuaternizada (z) (DMAEMA*CH <sub>3</sub> Cl)
1	95	5	
2	90	10	
3	75	25	
4	98		2
5	95		5
6	90		10
7	75		5
8	90	5	5

### *Detalles experimentales de preparación del polímero*

Dentro de una ampolla de vidrio, se introdujeron las cantidades apropiadas de iniciador de azobisisobutironitrilo (AIBN) y de los monómeros PEGMA 2000 (solución acuosa al 50% en peso de metil éter metacrilato de polietilenglicol-2000) y DMEAMA (metacrilato de dimetilaminoetilo de Aldrich) y/o DMAEMA\*CH<sub>3</sub>Cl (solución acuosa al 70% en peso de cloruro de metil metacrilato de dimetilaminoetilo (de Polysciences Inc.)). Se usó PEGMA-2000 para dosificar el PEGMA. A continuación, se agregó isopropanol con el fin de que la solución resultante contuviera un 30% en peso de concentración total de monómeros y 0,3% en peso de iniciador. A continuación, a la mezcla de reacción se insufló un flujo moderado de gas nitrógeno durante 15 minutos. A continuación, la ampolla se selló y se introdujo dentro de un baño de agua (60°C). Usualmente, el iniciador se disuelve completamente durante el flujo de nitrógeno, sin embargo, cuando fue necesario, la ampolla se sacudió cuidadosamente hasta que el iniciador se disolvió completamente. La copolimerización se llevó a cabo durante 20 horas.

Después de la copolimerización, la ampolla se abrió y los contenidos se transfirieron (cuantitativamente) dentro de tuberías de diálisis usando cantidades tan pequeñas de agua destilada como fue posible. Para la purificación de los copolímeros se usó la tubería de diálisis 27/32 de Visking (tamaño de poro 24 A, límites de exclusión 8.000-15.000 D). Usualmente, se vertieron dentro de la tubería de diálisis aproximadamente 100 ml de solución de copolímero, en tanto que el volumen del agua destilada exterior fue de cerca de 1 litro. El procedimiento de diálisis se realizó a lo largo de un período de cuatro días bajo mezclado constante del agua destilada exterior, la cual se cambió dos veces cada día.

La solución de copolímero procedente de la tubería de diálisis se transfirió cuantitativamente dentro de matraz de fondo redondo de 0,5-1 litro. Usando un evaporador rotatorio al vacío, la solución se concentró hasta un jarabe viscoso. A continuación, el jarabe viscoso (copolímero con pequeña cantidad de agua) se transfirió cuantitativamente dentro de una cápsula de Petri y se secó a temperatura ambiente durante 2-3 días hasta un estado sólido. Finalmente, el copolímero se secó bien en una estufa de vacío a 60°C durante 24 horas.

### *Caracterización de los copolímeros*

La composición química de cada copolímero se determinó por medio de espectroscopía de NMR de protón. La Tabla 2 reproduce la composición molar relativa de los diversos monómeros en los copolímeros finales. Las composiciones determinadas estuvieron en íntimo acuerdo con las relaciones suministradas a la reacción.

Los pesos moleculares de los materiales se determinaron mediante cromatografía de permeación de gel. El eluyente usado fue una solución de NaNO<sub>3</sub> 0,3 M + 2 ml/l de NaOH. Se usaron detectores de difusión de luz y de índice de refracción para determinar el peso molecular promedio en número (Mn) y promedio en peso (Mw) de cada polímero. Estos pesos moleculares se recogen en la Tabla 2.

## ES 2 287 530 T3

TABLA 2

Ej.	Composición del polímero, % en moles	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Polidispersión (Mw/Mn)
1	PEGMA : DMAEMA = 95:5	119.700	310.350	2,6
2	PEGMA : DMAEMA = 90:10	156.750	491.100	3,1
3	PEGMA : DMAEMA = 75:25	158.200	554.650	3,5
4	PEGMA : DMAEMA*CH <sub>3</sub> Cl = 98:2	151.400	423.000	2,8
5	PEGMA : DMAEMA*CH <sub>3</sub> Cl = 95:5	826.400	1.785.500	2,2
6	PEGMA : DMAEMA*CH <sub>3</sub> Cl = 90:10	182.950	566.200	3,1
7	PEGMA : DMAEMA*CH <sub>3</sub> Cl = 75:25	131.550	234.950	1,8
8	PEGMA:DMAEMA:DMAEMA*CH <sub>3</sub> Cl = 95:5:5	142.900	540.850	3,9

### 25 Preparación del polímero del Ejemplo 8

El polímero del Ejemplo 8 se sintetizó usando 24,96 g de PEGMA (6 mmol), 0,0524 g de DMAEMA (0,333 mmol) y 0,0989 g de DMAEMA\*CH<sub>3</sub>Cl (0,333 mmol), 0,1314 g de AIBN y 16,89 g de isopropanol.

### 30 Evaluación de la liberación de suciedad

La liberación de suciedad aceitosa (aceite de motor sucio) del algodón se evaluó usando una composición detergente de lavado de ropa estructurada con la formulación siguiente:

	% en peso
Alquilbenceno sulfonato lineal	23,00
Tensioactivo catiónico (cloruro de alquilo de C <sub>12-14</sub> dimetil hidroxietil amonio)	0,80
Tripolifosfato sódico	14,50
Carbonato sódico	17,50
Silicato sódico	7,00
Sulfato sódico	28,52
Carboximetil celulosa sódica	0,37
Fluorescedores	0,19
Enzimas (proteasa, lipasa, amilasa)	0,94
Color azul, perfume	0,44
Humedad, etc.	6,92

### 60 Metodología

Los polímeros de los Ejemplos 1 a 8 se ensayaron para determinar la liberación de suciedad de tejido de algodón blanco usando un aparato para la simulación de un procedimiento de pretratamiento/ensuciamiento/lavado a pequeña escala. Usando este aparato, el tejido se pretrató con licores de lavado con y sin polímeros de acuerdo con la invención; a continuación, se ensució el tejido, y se sometió a un procedimiento de lavado a mano simulado usando licores de lavado con y sin polímeros de acuerdo con la invención.

## ES 2 287 530 T3

### El aparato

El aparato de lavado usado permite poner en contacto simultáneamente diferentes líquidos con diferentes regiones de una única sábana de tejido. La sábana de tejido se sujetó con mordazas entre un bloque superior y otro inferior. La sábana de tejido se colocó en forma de sándwich entre dos precintos de goma. Tanto los bloques como los precintos contenían una disposición de 8x12 cavidades cuadradas, las cuales estaban alineadas. Cuando los bloques y los tejidos se sujetaron juntos con las mordazas, los líquidos colocados en las cavidades individuales no se escaparon ni pasaron a las otras cavidades, debido a la presión aplicada por los bloques en las regiones que separan las cavidades. Los líquidos se forzaron a fluir fuera y a través del tejido mediante una membrana de goma fina accionada neumáticamente, que estaba situada entre los tejidos y el bloque inferior. El flexionado repetido de la membrana separándose y acercándose a los tejidos produjo el movimiento del fluido a través de los tejidos.

### Pretratamiento

Se prelavó en el aparato anterior un tejido de algodón blanco. Se colocaron dosis de 200  $\mu$ l de cada solución de lavado en las cavidades adecuadas en el aparato de lavado. Los líquidos fluyeron a través de los tejidos durante 20 minutos, a 30°C, con un tiempo de ciclo de flujo de 1,5 segundos. Después de 20 minutos, se vertió fuera el líquido libre de las células. A continuación, los bloques se separaron y se retiró el tejido, lavándose intensamente durante 1 minuto en 200 ml de agua desmineralizada. Los tejidos se dejaron secar durante 24 horas.

### Ensuciamiento

El tejido seco se colocó sobre la parte superior de una placa de microvaloración de polipropileno de 96 pocillos. A partir de una pipeta, se dispensaron 5  $\mu$ l de aceite de motor sucio (al 15% en peso en tolueno) sobre el centro de cada uno de los 96 pocillos sobre el tejido. Los tejidos manchados se dejaron secar a temperatura ambiente durante 24 horas. A continuación, se midió la reflectancia usando un escáner de lecho plano.

### Lavado principal

A continuación, el tejido de ensayo se volvió a sujetar con mordazas en el aparato de lavado, aplicándose en las cavidades adecuadas dosis de 200  $\mu$ l de cada solución de ensayo. Los líquidos fluyeron a través de los tejidos durante 20 minutos, a 30°C, con un tiempo de ciclo de flujo de 1,5 segundos. Después de 20 minutos, se vertió fuera el líquido libre de las células. A continuación, los bloques se separaron y se retiró el tejido, lavándose intensamente durante 1 minuto en 200 ml de agua desmineralizada. Los tejidos se dejaron secar durante 24 horas. A continuación, se midió la reflectancia usando un escáner de lecho plano.

### Condiciones experimentales

Los experimentos se llevaron a cabo a dosis de producto de 1,3 y 4 g/l, en agua de 0, 6 y 12°F de dureza, obteniéndose la dureza con hasta tres partes de calcio por 1 parte de magnesio.

Para el prelavado, los polímeros se dosificaron a niveles de 4 veces el nivel usado en el lavado principal (véase más adelante), e igualmente hubo un control libre de polímero para cada conjunto de condiciones.

Para el lavado principal, los polímeros se dosificaron a niveles de 10, 20, 50 y 200 ppm, e igualmente hubo un control libre de polímero para cada conjunto de condiciones.

Los resultados se expresaron como el incremento en reflectancia sobre el lavado ( $\Delta R$ ) a 460 nm.

### Polímero del Ejemplo 1

Dureza del agua (°F)	Dosis de producto g/l	$\Delta R$ a 460 nm para concentraciones de polímero de				
		0	10 ppm	20 ppm	50 ppm	200 ppm
0	1,3	8,94	11,82	14,27	11,45	9,27
6	1,3	9,31	12,92	15,11	13,23	11,20
12	1,3	9,47	12,47	15,58	14,36	12,83
0	4	22,89	32,85	32,75	29,32	25,36
6	4	22,81	33,04	34,42	29,22	25,53
12	4	20,59	32,36	33,91	29,69	26,00

## ES 2 287 530 T3

### Polímero del Ejemplo 4

Dureza del agua (°F)	Dosis de producto g/l	$\Delta R$ a 460 nm para concentraciones de polímero de				
		0	10 ppm	20 ppm	50 ppm	200 ppm
0	1,3	8,94	12,63	13,79	10,15	9,85
6	1,3	9,31	13,64	13,16	12,53	11,50
12	1,3	9,47	15,41	15,52	11,96	13,66
0	4	22,89	33,33	33,25	27,30	24,98
6	4	22,81	33,02	33,32	28,25	26,13
12	4	20,59	32,39	32,62	27,39	25,46

Se observará que el nivel más alto de polímero no da los mejores resultados. El beneficio óptimo se encontró a niveles de 10-20 ppm en el licor de lavado, tanto a altas como a bajas dosificaciones de producto.

La tabla siguiente muestra los resultados para los 8 polímeros promediados sobre todos los niveles (10-20 ppm), y muestra que todos fueron mejor que el control sin polímero. Como un control adicional, se usó carboximetil celulosa sódica (SCMC).

Polímero de Ejemplo	0°F	6°F	12°F	0°F	6°F	12°F
	1,3 g/l de dosis de producto			4 g/l de dosis de producto		
1	10,02	12,34	12,97	27,53	28,17	28,60
2	10,67	12,23	14,04	27,07	27,47	27,43
3	11,52	12,97	14,30	27,85	26,59	26,37
4	10,99	12,56	13,68	26,92	27,88	27,45
5	9,42	11,65	11,63	26,29	26,32	25,76
6	8,96	11,89	13,42	26,50	26,48	25,35
7	8,03	10,92	10,67	24,36	23,28	23,50
8	9,42	11,54	13,27	27,29	27,10	26,65
Sin polímero	8,22	9,90	10,15	25,21	24,69	23,26
SCMC	8,11	10,34	11,89	25,66	24,61	24,21

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un copolímero de injerto que tiene un peso molecular promedio en número de al menos 10.000, que comprende:
- (a) unidades de cadena principal derivadas a partir de un monómero etilénicamente insaturado,
  - (b) cadenas laterales no cargadas hidrófilas, y
  - 10 (c) cadenas laterales cargadas o cargables catiónicamente que contienen un átomo de nitrógeno terciario o cuaternario.
- 15 2. Un copolímero de injerto tal como se reivindica en la reivindicación 1, **caracterizado** porque las unidades de cadena principal (a) son unidades derivadas a partir de un carboxilato etilénicamente insaturado.
3. Un copolímero de injerto tal como se reivindica en la reivindicación 2, **caracterizado** porque las unidades de cadena principal (a) son unidades de metacrilato.
- 20 4. Un copolímero de injerto tal como se reivindica en cualquier reivindicación precedente, **caracterizado** porque las unidades (b) tienen una longitud de cadena de al menos 6 átomos de carbono, preferiblemente al menos 10 átomos de carbono.
- 25 5. Un copolímero de injerto tal como se reivindica en cualquier reivindicación precedente, **caracterizado** porque las cadenas laterales no cargadas hidrófilas (b) son cadenas de óxido de polietileno.
6. Un copolímero de injerto tal como se reivindica en la reivindicación 5, **caracterizado** porque las cadenas de óxido de polietileno comprenden al menos 3, preferiblemente al menos 6, unidades de óxido de polietileno.
- 30 7. Un copolímero de injerto tal como se reivindica en la reivindicación 6, **caracterizado** porque las cadenas de óxido de polietileno comprenden al menos 10, preferiblemente al menos 30, unidades de óxido de polietileno.
8. Un copolímero de injerto tal como se reivindica en cualquier reivindicación precedente, **caracterizado** porque las unidades (c) son unidades de un monómero etilénicamente insaturado que contiene una parte alifática o aromática que contiene un átomo de nitrógeno terciario o cuaternario.
- 35 9. Un copolímero de injerto tal como se reivindica en la reivindicación 8, **caracterizado** porque las unidades (c) son unidades de un acrilato o metacrilato de amina terciaria que opcionalmente pueden estar total o parcialmente cuaternizadas.
- 40 10. Un copolímero de injerto tal como se reivindica en la reivindicación 9, **caracterizado** porque las unidades (c) son unidades de metacrilato de 2-dimetil-aminoetilo (DMAEMA) que opcionalmente pueden estar total o parcialmente cuaternizadas.
- 45 11. Un copolímero de injerto tal como se reivindica en cualquier reivindicación precedente, **caracterizado** porque comprende:
- (a) unidades de cadena principal de metacrilato,
  - (b) cadenas laterales de óxido de polietileno, y
  - 50 (c) cadenas laterales de metacrilato de 2-dimetilaminoetilo (DMAEMA) que opcionalmente pueden estar total o parcialmente cuaternizadas.
- 55 12. Un copolímero de injerto tal como se reivindica en cualquier reivindicación precedente, **caracterizado** porque comprende desde 70 hasta 99% en moles, en total, de las unidades (a) y (b), y desde 1 hasta 30% en moles de las unidades (c).
- 60 13. Un copolímero de injerto tal como se reivindica en cualquier reivindicación precedente, **caracterizado** porque tiene un peso molecular promedio en número de al menos 10.000, preferiblemente desde 50.000 hasta 1.000.000, más preferiblemente desde 100.000 hasta 500.000, y un peso molecular promedio en peso de al menos 20.000, preferiblemente desde 100.000 hasta 2.000.000, más preferiblemente desde 200.000 hasta 1.000.000.
- 65 14. Un procedimiento para la preparación de un copolímero de injerto tal como se reivindica en la reivindicación 1, **caracterizado** porque comprende la reacción de:
- (i) un copolímero que tiene unidades de cadena principal derivadas a partir de un monómero etilénicamente insaturado y cadenas laterales no cargadas hidrófilas con

## ES 2 287 530 T3

(ii) un monómero que contiene cadenas laterales cargables o cargadas catiónicamente que contienen un átomo de nitrógeno terciario o cuaternario,

en la presencia de un iniciador de radical libre.

5

15. Un procedimiento tal como se reivindica en la reivindicación 14, **caracterizado** porque comprende la reacción de metacrilato de polietileno glicol metil éter (PEGMA) con un acrilato o metacrilato de amina terciaria que puede estar opcionalmente total o parcialmente cuaternizado.

10

16. Un procedimiento tal como se reivindica en la reivindicación 15, **caracterizado** porque comprende la reacción de PEGMA con metacrilato de 2-dimetilaminoetilo (DMAEMA), opcionalmente en forma total o parcialmente cuaternizada.

15

17. Una composición detergente de lavado de ropa que comprende un tensioactivo detergente orgánico, y un copolímero de injerto tal como se reivindica en una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado** porque está en una cantidad que es eficaz para mejorar la liberación de suciedad.

20

18. Una composición detergente tal como se reivindica en la reivindicación 17, **caracterizada** porque contiene desde 0,1 hasta 10% en peso, preferiblemente desde 0,25 hasta 5% en peso, del copolímero de injerto.

19. Una composición detergente tal como se reivindica en la reivindicación 17 o la reivindicación 18, **caracterizada** porque comprende:

25

(a) desde 5 hasta 60% en peso, preferiblemente desde 10 hasta 40% en peso, de tensioactivo detergente orgánico;

(b) opcionalmente, desde 5 hasta 80% en peso, preferiblemente desde 10 hasta 60% en peso, de coadyuvante de la detergencia,

30

(c) desde 0,1 hasta 10% en peso, preferiblemente desde 0,25 hasta 5% en peso, del copolímero de injerto, y

(d) opcionalmente, otros ingredientes detergentes hasta 100% en peso.

35

20. Un procedimiento para promover la liberación de suciedad durante el lavado de un tejido textil, **caracterizado** porque el procedimiento comprende la puesta en contacto del tejido con un copolímero de injerto tal como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 y posteriormente el lavado del tejido después de llevar o usar el tejido.

40

21. Uso de un copolímero de injerto tal como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 en una composición detergente de lavado de ropa para promover la liberación de suciedad de tejidos textiles durante el lavado.

45

50

55

60

65