



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 354 600**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06742603 .1**

96 Fecha de presentación : **12.04.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1874912**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.01.2008**

54 Título: **Polímeros para aplicaciones de lavandería.**

30 Prioridad: **29.04.2005 GB 0508883**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2011

73 Titular/es: **UNILEVER plc.**
Unilever House 100 Victoria Embankment
London EC4Y 0DY, GB
UNILEVER N.V.

72 Inventor/es: **Gibbs, Christopher D.;**
Rogers, Susanne H. y
Parry, Alyn James

74 Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 354 600 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

CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere al uso de ciertos derivados alquílicos aniónicos biodegradables de polisacáridos para potenciar la antirredeposición durante el tratamiento de lavandería de un material textil.

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El lavado de tejidos sucios con una composición detergente de lavandería es esencialmente un procedimiento de dos etapas. En la primera fase, el detergente debe eliminar las partículas de suciedad del tejido y debe suspenderlas en la disolución de suciedad. En la segunda fase, la composición detergente debe impedir que las partículas de suciedad y otras insolubles vuelvan a depositarse en la tela antes y después de extraer el tejido de la disolución de suciedad o de la disolución de aclarado. Se conoce que los polímeros ayudan en ambos procesos, los polímeros de eliminación de suciedad mejoran la eliminación de suciedad del tejido mientras que los polímeros de antirredeposición impiden que la suciedad limpiada se deposite en el tejido.

15 Las composiciones detergentes de lavandería contienen tradicionalmente, entre otros compuestos químicos, carboximetilcelulosa de sodio (CMCS) como agente de antirredeposición. El documento US 4235735 (Macro *et al* Miliken) da a conocer acetatos de celulosa con un grado de sustitución definido como agentes de antirredeposición en composiciones detergentes de lavandería.

También se han usado otros materiales celulósicos en composiciones detergentes de lavandería con una variedad de beneficios, por ejemplo beneficios de cuidado de tejidos y de eliminación de suciedad.

20 Los documentos WO 00/18861 A (Unilever) y WO 00/18862 A (Unilever) dan a conocer compuestos celulósicos que tienen un agente beneficioso unido de manera que el agente beneficioso se depositará en las fibras de los materiales textiles lavados durante el proceso de lavandería.

25 El documento GB-A-846217 da a conocer sulfometilcelulosa como un agente de antirredeposición, con un grado de sustitución a modo de ejemplo de 0,24 ó 0,34. No se da a conocer la biodegradabilidad. El documento WO-A-03040279 da a conocer composiciones detergentes de lavandería que comprenden tensioactivos y sulfoetil-gomas de semilla de algarrobo, que tienen un grado de sustitución inferior a 1, como agente de eliminación de suciedad.

30 Con el fin de establecer propiedades de antirredeposición eficaces, se requiere un alto grado de sustitución con el fin de hacer solubles estas moléculas, por ejemplo la CMCS con un grado de sustitución de 0,2 no se disuelve en agua. Se conoce en la técnica que la CMCS con un grado de sustitución de aproximadamente 0,5 y superior se disuelve y funciona como un agente de antirredeposición. Sin embargo, debido al grado de sustitución superior no es biodegradable de manera inmediata.

35 Ahora se ha encontrado que el uso de derivados alquílicos aniónicos de polisacáridos con un bajo grado de sustitución, es decir, de desde 0,005 hasta 1, asegura un polímero biodegradable de manera inmediata. Además, como tales polímeros también son solubles, se han encontrado que proporcionan la potenciación de la antirredeposición durante el tratamiento de lavandería de un material textil. Sin embargo, el bajo grado de sustitución significa que esta antirredeposición se logra con la ventaja añadida de que el propio compuesto es más biodegradable que los equivalentes funcionales.

DEFINICIÓN DE LA INVENCION

40 La presente invención proporciona el uso de un compuesto para potenciar la antirredeposición durante el tratamiento de lavandería de un material textil, en el que el compuesto es un polímero que comprende una estructura principal de polisacárido sustituido por uno o más grupos $-L-R^1$, en los que L representa un enlace éster, amida o éter y R^1 representa un grupo sulfoalquilo o una sal del mismo, que tiene un grado de sustitución de desde 0,005 hasta 1 y un grado de biodegradación de al menos el 60% en 28 días y en el que la estructura principal de polisacárido se selecciona del grupo que consiste en xiloglucanos, glucomanos, galactomananos, quitosano y sales de quitosano.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En el contexto de esta memoria descriptiva, los términos "limpieza" o "lavandería" significan "lavado y/o aclarado".

50 Definiciones

Las siguientes definiciones están relacionadas con estructuras químicas, segmentos moleculares y

sustituyentes:

El término “alquilo”, tal como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo hidrocarbonado saturado ramificado o no ramificado que puede contener desde 1 hasta 12 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, octilo, decilo, etc. Más preferiblemente, un grupo alquilo contiene desde 1 hasta 6, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono. Se prefieren especialmente los grupos etilo y propilo. “Alquilo sustituido” se refiere a un alquilo sustituido con uno o más grupos sustituyentes. Preferiblemente, los grupos alquilo y alquilo sustituido no están ramificados. Un grupo “alquenilo” es un hidrocarburo insaturado ramificado o no ramificado que contiene de 1 a 12, preferiblemente de 1 a 6 y especialmente de 1 a 4 átomos de carbono. Preferiblemente, los grupos alquenilo y alquenilo sustituido no están ramificados.

Un átomo de halógeno puede ser un átomo de flúor, cloro, bromo o yodo y cualquier grupo que contenga un resto de halógeno, tal como un grupo haloalquilo, por tanto puede contener uno cualquiera o más de estos átomos de halógeno.

Como reconocen los expertos en la técnica de polímeros de polisacárido, la expresión “grado de sustitución” (o GS) se refiere a la sustitución de los grupos funcionales en la unidad de azúcar de repetición. En el caso de los polímeros de polisacárido, el GS se refiere a la sustitución de los tres grupos hidroxilo en la unidad de azúcar de repetición. Por tanto, el grado de sustitución máximo es 3. Los valores de GS generalmente no están relacionados con la uniformidad de la sustitución de los grupos químicos a lo largo de la molécula de polisacárido y están relacionados con el peso molecular de la estructura principal de polisacárido. Por ejemplo, el grado de sustitución (GS) puede determinarse usando espectroscopía de RMN tras la degradación ácida de la estructura principal de polisacárido.

El polisacárido antes de la sustitución

Tal como se usa en el presente documento, el término “polisacáridos” incluye polisacáridos naturales, polisacáridos sintéticos, derivados de polisacáridos y polisacáridos modificados tal como se define en la reivindicación 1. Sin embargo, se prefieren polisacáridos no modificados.

Los polisacáridos adecuados tal como se define en la reivindicación 1 que son útiles en la presente invención incluyen polisacáridos con un grado de polimerización (GP) superior a 10, preferiblemente desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 100.000, más preferiblemente desde aproximadamente 500 hasta aproximadamente 50.000.

Los polisacáridos pueden extraerse de plantas, producirse por microorganismos, tales como bacterias, hongos, procariotas, eucariotas, extraerse de animales y/o seres humanos. Por ejemplo, la goma xantana puede producirse por *Xanthomonas campestris*, la goma gellan por *Sphingomonas paucimobilis*, el xiloglucano puede extraerse de la semilla de tamarindo.

Es deseable que los polisacáridos de la presente invención tengan un peso molecular en el intervalo de desde aproximadamente 5.000 hasta aproximadamente 10.000.00, más preferiblemente desde aproximadamente 50.000 hasta aproximadamente 1.000.000, lo más preferiblemente desde aproximadamente 50.000 hasta aproximadamente 500.000.

El polisacárido unido mediante enlaces β -1,4 se selecciona de xiloglucano, particularmente uno derivado de goma de semilla de tamarindo; un glucomanano, particularmente glucomanano de Konjac; un galactomanano, particularmente goma de semilla de algarrobo y goma guar; un galactomanano ramificado con cadenas laterales, particularmente goma xantana; quitosano o una sal de quitosano.

Los polisacáridos especialmente preferidos incluyen xiloglucanos y galactomananos, particularmente goma de semilla de algarrobo.

Se prefiere que el polisacárido tenga un número total de unidades de azúcar desde 10 hasta 7000, aunque esta cifra dependerá del tipo de polisacárido elegido, al menos hasta cierto punto.

En el caso de la goma de semilla de algarrobo, el número total de unidades de azúcar es preferiblemente desde 50 hasta 7000. El peso molecular preferido es desde 10.000 hasta 1.000.000.

En el caso del xiloglucano, el número total de unidades de azúcar es preferiblemente desde 1000 hasta 3000. El peso molecular preferido es desde 250.000 hasta 600.000.

El polisacárido puede ser lineal, puede tener una repetición alterna como en los carragenanos, puede tener una repetición interrumpida como en la pectina, puede ser un copolímero de bloque como en el alginato, puede estar ramificado como en el dextrano, o puede tener una repetición compleja como en el xantano. Descripciones de los polisacáridos se facilitan en “An introduction to Polysaccharide Biotechnology”,

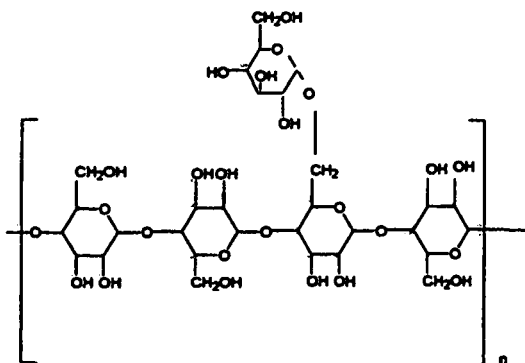
por M. Tombs y S. E. Harding, T.J. Press 1998.

En una realización particularmente preferida, los polisacáridos son solubles en agua.

5 Los polisacáridos unidos mediante enlaces β -1,4 ramificados tales como galactomananos, glucomananos o xiloglucanos son solubles en agua o se hinchan en agua dando dispersiones o disoluciones coloidales altamente viscosas. Las propiedades de solubilidad de estos materiales dependen de factores tales como la frecuencia de sitios de ramificación y la longitud de la cadena lateral.

Se prefiere especialmente que la estructura principal de polisacárido sea un xiloglucano o goma de semilla de algarrobo.

Estructura de una unidad de repetición de la goma de semilla de algarrobo:

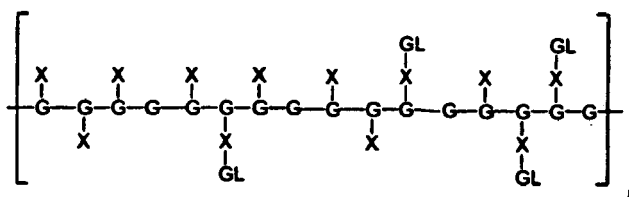


10

La goma de semilla de algarrobo es un copolímero con una estructura principal de unidades de β -D-manosa unidas mediante enlace (1-4) que tienen ramificaciones laterales de grupos de α -D-galactosa unidas mediante enlace (1,6) en una razón de manosa con respecto a la galactosa = 4:1

15

Estructura de una unidad de repetición de xiloglucano de semilla de tamarindo



El xiloglucano es un copolímero con una estructura principal de β -D-glucosa-(1,9)- β -D-glucosa que contiene cadenas laterales de β -D-galactosa-(1,2)- α -D-xilosa-(1,6)- β -D-glucosa.

20

Si la solubilidad del polisacárido es alta, entonces significa que el polisacárido puede tener un grado de sustitución menor que a su vez da como resultado una biodegradabilidad mejorada.

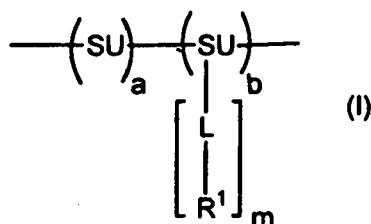
Esta definición también incluye otros polisacáridos que tienen una solubilidad similar.

Los polímeros

25

Los polímeros utilizados en la invención son polisacáridos en los que al menos una unidad de azúcar del polisacárido se ha sustituido por un grupo de fórmula general $-L-R^1$ en la que L y R^1 son tal como se definieron anteriormente.

De este modo, los polímeros preferidos tienen la fórmula general:



en la que:

cada SU representa una unidad de azúcar en una estructura principal de polisacárido;

5 a representa el número de unidades de azúcar no sustituidas como un porcentaje del número total de unidades de azúcar y está en el intervalo desde el 0 hasta el 99.9%, preferiblemente del 65 al 99%;

b representa el número de unidades de azúcar sustituidas como un porcentaje del número total de unidades de azúcar y está en el intervalo desde el 0,1 hasta el 100%, preferiblemente del 1 al 35%;

m representa el grado de sustitución por unidad de azúcar y es desde 0,005 hasta 1;

L representa un enlace éster, amida o éter; y

10 R¹ representa un grupo sulfoalquilo o una sal del mismo.

Preferiblemente, L representa un grupo -O-CO- u -O-.

15 Preferiblemente, el grupo alquilo es un alquilo C₁₋₆, más preferiblemente un grupo alquilo C₁₋₄. Se prefiere que R¹ sea un grupo alquilo sustituido por un grupo de fórmula -SO₃-R² en la que R² representa un átomo de hidrógeno o un metal alcalino, preferiblemente un átomo de sodio o potasio. Más preferiblemente, R¹ representa un sulfoalquilo C₂₋₄, preferiblemente un grupo sulfoetilo o sulfopropilo o una sal de sodio del mismo. En realizaciones particularmente preferidas, -L-R¹ representa un grupo seleccionado de -OCH₂CH₂SO₃H, -O-CH₂CH₂CH₂SO₃H, y sales de sodio de los mismos.

En realizaciones particularmente preferidas, $-L-R^1$ representa el grupo $-O-CH_2CH_2SO_3H$ o una sal de sodio del mismo.

20 Se apreciará que el grupo L-R^1 es un sustituyente relativamente pequeño de un peso molecular relativamente pequeño en comparación con muchos de los grupos que se han usado como sustituyentes para polisacáridos en la técnica anterior.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, se proporciona el uso de un compuesto, en el que el grado de sustitución es desde 0,005 hasta 0,5, preferiblemente desde 0,01 hasta 0,4.

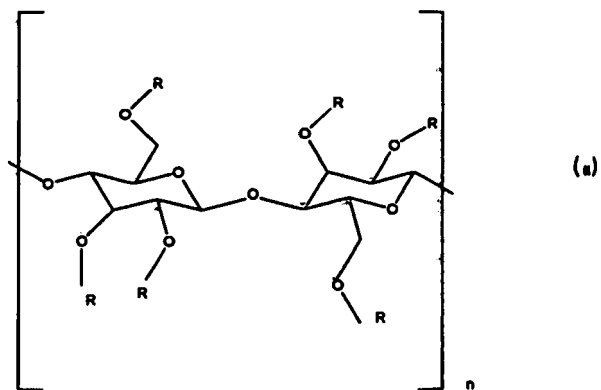
25 Esto tiene la ventaja añadida de que estos compuestos tienen mejor biodegradabilidad como resultado de su grado de sustitución inferior.

Los compuestos útiles en la presente invención tienen un grado de biodegradación de al menos el 60% en 28 días cuando se mide según el protocolo de prueba establecido en el ejemplo 4 más adelante (referencia de prueba nº OECD 301B).

30 Se prefiere que la estructura principal de polisacárido en los polímeros sea mediante enlaces β , preferiblemente mediante enlaces β -1,4.

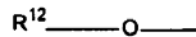
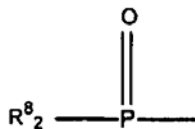
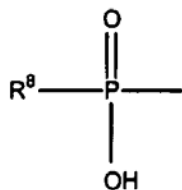
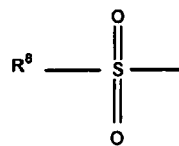
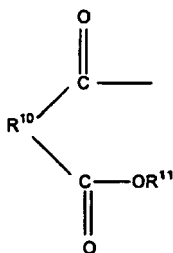
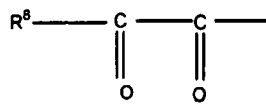
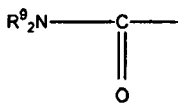
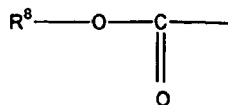
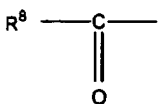
Preferiblemente, la estructura principal de polisacárido se selecciona del grupo que consiste en xiloglucanos (preferiblemente los derivados de goma de semilla de tamarindo), glucomananos (preferiblemente el glucomanano de Konjac), galactomananos (preferiblemente goma de semilla de algarrobo, goma guar y goma xantana), quitosano y sales de quitosano. Se prefiere especialmente que la estructura principal de polisacárido sea un xiloglucano o goma de semilla de algarrobo.

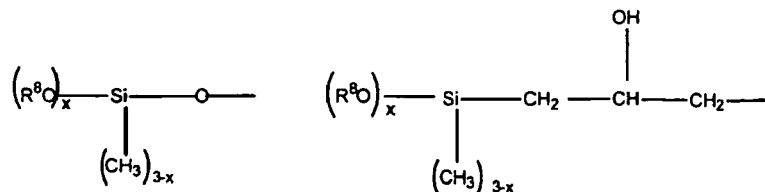
En una realización preferida, los polímeros tienen la fórmula general:



en la que:

- 5 al menos uno o más grupos -OR del polímero están reemplazados independientemente por un grupo -L-R¹, en el que L y R¹ son tal como se definieron anteriormente y al menos uno o más grupos R se seleccionan independientemente de átomos de hidrógeno y los grupos de fórmulas:





en las que:

5 cada R⁸ se selecciona independientemente de alquilo C₁₋₂₀ (preferiblemente C₁₋₆), alquenilo C₂₋₂₀ (preferiblemente C₂₋₆) (por ejemplo vinilo) y arilo C₅₋₇ (por ejemplo fenilo) cualquiera de los cuales está sustituido opcionalmente por uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de grupos alquilo C₁₋₄, alcoxilo C₁₋₁₂ (preferiblemente C₁₋₄), hidroxilo, vinilo y fenilo;

cada R⁹ se selecciona independientemente de hidrógeno y grupos R⁸ tal como se definió anteriormente en el presente documento;

10 R¹⁰ es un enlace o se selecciona de grupos alquileo C₁₋₄, alquileo C₂₋₄ y arileno C₅₋₇ (por ejemplo fenileno), estando opcionalmente sustituidos los átomos de carbono en cualquiera de ellos por uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de grupos alcoxilo C₁₋₁₂ (preferiblemente C₁₋₄), vinilo, hidroxilo, halógeno y amino;

15 cada R¹¹ se selecciona independientemente de hidrógeno, contracciones tales como metales alcalinos (preferiblemente Na) o ½Ca o ½Mg y grupos R⁸ tal como se definieron anteriormente en el presente documento;

20 R¹² se selecciona de alquilo C₁₋₂₀ (preferiblemente C₁₋₆), alquenilo C₂₋₂₀ (preferiblemente C₂₋₆) (por ejemplo vinilo) y arilo C₅₋₇ (por ejemplo fenilo), estando opcionalmente sustituidos cualquiera de ellos por uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de grupos alquilo C₁₋₄, alcoxilo C₁₋₁₂ (preferiblemente C₁₋₄), hidroxilo, carboxilo, ciano, sulfonato, vinilo y fenilo;

x es desde 1 hasta 3; y

grupos R que junto con el átomo de oxígeno que forma el enlace con el anillo de sacárido respectivo forma un grupo éster o hemiéster de un ácido tricarbónico o policarbónico superior, u otro ácido complejo tal como el ácido cítrico, un aminoácido, un análogo de aminoácido sintético o una proteína;

seleccionándose cualquier grupo R restante de sustituyentes hidrógeno y éter.

25 Se prefiere particularmente que R¹² sea un grupo metilo, etilo, fenilo, hidroxietilo, hidroxipropilo, carboximetilo, sulfoetilo o cianoetilo.

Para evitar dudas, como ya se mencionó, en la fórmula (II), algunos de los grupos R pueden tener opcionalmente una o más estructuras, por ejemplo tal como se mencionó anteriormente en el presente documento. Por ejemplo, uno o más grupos R pueden ser simplemente un hidrógeno o un grupo alquilo.

30 Los grupos preferidos por ejemplo pueden seleccionarse independientemente de uno o más de los grupos acetato, propanoato, trifluoroacetato, 2-(2-hidroxi-1-oxopropoxi)propanoato, lactato, glicolato, piruvato, crotonato, isovalerato, cinamato, formiato, salicilato, carbamato, metilcarbamato, benzoato, gluconato, metanosulfonato, tolueno, sulfonato y grupos hemiéster de ácidos fumárico, malónico, itacónico, oxálico, maleico, succínico, tartárico, aspártico, glutámico y málico.

35 Tales grupos particularmente preferidos son el monoacetato, hemisuccinato, y 2-(2-hidroxi-1-oxopropoxi)propanoato. El término "monoacetato" se usa en el presente documento para indicar los acetatos con un grado de sustitución de aproximadamente 1 o menor en una estructura principal de polisacárido unido mediante enlace β-1,4.

Síntesis de los polímeros

40 Los polímeros usados en la presente invención pueden sintetizarse mediante una variedad de rutas que conocen bien los expertos en la técnica de la química de polímeros. Por ejemplo, pueden obtenerse polímeros con enlaces sulfoalquiléter haciendo reaccionar un polisacárido con un ácido alquénilsulfónico adecuado en una reacción de adición de Michael o haciendo reaccionar un polisacárido con un alquilsulfonato de cloro adecuado.

Composiciones

5 El polisacárido sustituido según la invención puede incorporarse en composiciones que contienen solamente un diluyente (que puede comprender sólido y/o líquido) y/o también que comprenden un componente activo. El compuesto está incluido normalmente en dichas composiciones a niveles de desde el 0,01% hasta el 50%, particularmente desde el 0,01% hasta el 25% en peso, preferiblemente desde el 0,05% hasta el 15%, más preferiblemente desde el 0,1% hasta el 10%, especialmente desde el 0,1% hasta el 5% y lo más preferiblemente desde el 0,2% hasta el 1,5%.

10 El componente activo en las composiciones es preferiblemente un agente tensioactivo o un agente de acondicionamiento de tejidos. Puede incluirse más de un componente activo. Para algunas aplicaciones puede usarse una mezcla de componentes activos.

Las composiciones pueden estar en cualquier forma física, por ejemplo un sólido tal como un polvo o gránulos, una pastilla, una barra sólida, una pasta, gel o líquido, especialmente, un líquido de base acuosa. En particular, las composiciones pueden usarse en composiciones de lavandería, especialmente en una composición líquida, en polvo o en pastillas de lavandería.

15 Las composiciones son preferiblemente composiciones de lavandería, especialmente composiciones de lavado principal (lavado de tejidos) o composiciones de suavizado añadidas en el aclarado. Las composiciones de lavado principal pueden incluir un agente de suavizado de tejidos y las composiciones de suavizado de tejidos añadidas en el aclarado pueden incluir compuestos tensioactivos, particularmente compuestos tensioactivos no iónicos, si resulta apropiado.

20 El surfactante detergente orgánico

25 Las composiciones detergentes pueden contener un compuesto tensioactivo (surfactante) que puede elegirse de compuestos tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros y zwitteriónicos, no jabonosos y jabonosos, y mezclas de los mismos. Muchos compuestos tensioactivos adecuados están disponibles y se describen en detalle en la bibliografía, por ejemplo, en "Surface-Active Agents and Detergents", volúmenes I y II, por Schwartz, Perry y Berth.

Los compuestos detergente-activos preferidos que pueden usarse son compuestos no iónicos y aniónicos no jabonosos sintéticos y jabonosos. La cantidad total de tensioactivo presente está adecuadamente dentro del intervalo del 5 al 60% en peso, preferiblemente desde el 5 hasta el 40% en peso.

30 Las composiciones de la invención pueden contener tensioactivos aniónicos. Ejemplos incluyen alquilbencenosulfonatos, tales como alquilbencenosulfonatos lineales, particularmente alquilbencenosulfonatos lineales que tienen una longitud de cadena alquílica de C₈-C₁₅. Se prefiere que el nivel de alquilbencenosulfonato lineal sea desde el 0% en peso hasta el 30% en peso, más preferiblemente del 1% en peso al 25% en peso, lo más preferiblemente desde el 2% en peso hasta el 15% en peso.

35 Las composiciones pueden contener otros tensioactivos aniónicos en cantidades adicionales a los porcentajes indicados anteriormente. Los tensioactivos aniónicos adecuados son bien conocidos por los expertos en la técnica. Ejemplos incluyen alquilsulfatos primarios y secundarios, particularmente alquilsulfatos primarios de C₈-C₂₀; alquil éter sulfatos; olefinasulfonatos; alquixilenosulfonatos; dialquilsulfosuccinatos y sulfonatos de éster de ácido graso. Generalmente se prefieren las sales de sodio.

40 Las composiciones también pueden contener un tensioactivo no iónico. Los tensioactivos no iónicos que pueden usarse incluyen los etoxilatos de alcohol primario y secundario, especialmente los alcoholes alifáticos C₈-C₂₀ 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 C₁₀-C₁₅ 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 alquilpoliglucósidos, monoéteres de glicerol y polihidroxiamidas (glucamida).

45 Se prefiere que el nivel de tensioactivo no iónico sea desde el 0% en peso hasta el 30% en peso, preferiblemente desde el 1% en peso hasta el 25% en peso, lo más preferiblemente desde el 2% en peso hasta el 15% en peso.

50 También es posible incluir ciertos tensioactivos catiónicos monoalquílicos que pueden usarse en composiciones de lavado principal para tejidos. Los tensioactivos catiónicos que pueden usarse incluyen sales de amonio cuaternario de la fórmula general R₁R₂R₃R₄N⁺ X⁻ en la que los grupos R son cadenas hidrocarbonadas largas o cortas, normalmente grupos alquilo, hidroxialquilo o alquilo etoxilado y X es un contraión (por ejemplo, compuestos en los que R₁ es un grupo alquilo C₈-C₂₂, preferiblemente un grupo alquilo C₈-C₁₀ o C₁₂-C₁₄, R₂ es un grupo metilo, y R₃ y R₄, que pueden ser iguales o diferentes, son grupos metilo o hidroxietilo; y ésteres catiónicos (por ejemplo, ésteres de colina).

5 Los tensioactivos anfóteros y zwitteriónicos que pueden usarse incluyen óxidos de alquilamina, betaínas y sulfobetaínas. El tensioactivo detergente (a) comprende lo más preferiblemente un tensioactivo de sulfonato o de sulfonato aniónico opcionalmente en mezcla con uno o más co-tensioactivos seleccionados de tensioactivos no iónicos etoxilados, tensioactivos no iónicos no etoxilados, tensioactivos aniónicos de sulfato etoxilados, tensioactivos catiónicos, óxidos de amina, alcanolamidas y combinaciones de los mismos.

La elección del compuesto tensioactivo (surfactante), y la cantidad presente, dependerá del uso destinado de la composición detergente. En composiciones de lavado de tejidos, pueden elegirse diferentes sistemas tensioactivos, como conoce bien el formulador experto, para productos de lavado a mano y para productos destinados para su uso en diferentes tipos de lavadoras.

10 La cantidad total de tensioactivo presente también dependerá del uso final destinado y puede ser de hasta el 60% en peso, por ejemplo, en una composición para el lavado a mano de tejidos. En composiciones para el lavado a máquina de tejidos, generalmente resulta apropiada una cantidad de desde el 5 hasta el 40% en peso. Normalmente, las composiciones comprenderán al menos el 2% en peso de tensioactivo, por ejemplo el 2-60%, preferiblemente el 15-40%, lo más preferiblemente el 25-35%.

15 Las composiciones detergentes adecuadas para su uso en la mayoría de lavadoras automáticas de tejidos contienen generalmente un tensioactivo aniónico no jabonoso o un tensioactivo no iónico o combinaciones de los dos en cualquier razón adecuada, opcionalmente junto con jabón.

20 Puede usarse en las composiciones cualquier agente de acondicionamiento de tejidos convencional. Los agentes de acondicionamiento pueden ser catiónicos o no iónicos. Si el compuesto de acondicionamiento de tejidos va a emplearse en una composición detergente de lavado principal, el compuesto normalmente será no iónico. Para su uso en la fase de aclarado, normalmente será catiónico. Pueden usarse, por ejemplo, en cantidades desde el 0,5% hasta el 35%, preferiblemente desde el 1% hasta el 30%, más preferiblemente desde el 3% hasta el 25% en peso de la composición.

25 Preferiblemente, el o los agentes de acondicionamiento de tejidos tienen dos cadenas de alquilo o alquenilo de cadena larga, que tienen, cada una, una longitud de cadena promedio superior o igual a C_{16} . Lo más preferiblemente, al menos el 50% de los grupos alquilo o alquenilo de cadena larga tienen una longitud de cadena de C_{18} o superior. Se prefiere que los grupos alquilo o alquenilo de cadena larga de los agentes de acondicionamiento de tejidos sean predominantemente lineales.

30 Los agentes de acondicionamiento de tejidos son preferiblemente compuestos que proporcionan excelente suavizado y se caracterizan por una temperatura de transición de fusión de cadenas de $L\beta$ a $L\alpha$ superior a 25°C , preferiblemente superior a 35°C , lo más preferiblemente superior a 45°C . Esta transición de $L\beta$ a $L\alpha$ puede medirse mediante DSC (calorimetría diferencial de barrido), tal como se define en el "Handbook of Lipid Bilayers", D Marsh, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1990 (páginas 137 y 337).

35 Los compuestos de acondicionamiento de tejidos sustancialmente insolubles en el contexto de esta invención se definen como compuestos de acondicionamiento de tejidos que tienen una solubilidad inferior al 1×10^{-3} % en peso en agua desmineralizada a 20°C . Preferiblemente, los compuestos de suavizado de tejidos tienen una solubilidad menor del 1×10^{-4} % en peso, lo más preferiblemente menor del 1×10^{-8} al 1×10^{-6} . Los agentes de suavizado de tejidos catiónicos preferidos comprenden un material de amonio cuaternario sustancialmente insoluble en agua que comprende una única cadena larga de alquilo o alquenilo que tiene una longitud de cadena promedio superior a o igual a C_{20} o, más preferiblemente, un compuesto que comprende un grupo de cabeza polar y dos cadenas de alquilo o alquenilo que tienen una longitud de cadena promedio superior a o igual a C_{14} .

45 Preferiblemente, el agente de suavizado de tejidos catiónico es un material de amonio cuaternario o un material de amonio cuaternario que contiene al menos un grupo éster. Los compuestos de amonio cuaternario que contienen al menos un grupo éster se denominan en el presente documento compuestos de amonio cuaternario con enlaces éster.

50 Tal como se usa en el contexto de los agentes de suavizado de tejidos catiónicos de amonio cuaternario, la expresión "grupo éster", incluye un grupo éster que es un grupo de unión en la molécula. Se prefiere que los compuestos de amonio cuaternario con enlaces éster contengan dos o más grupos éster. En los compuestos de amonio cuaternario tanto monoésteres y diésteres se prefiere que el(los) grupo(s) éster sea(n) un grupo de unión entre el átomo de nitrógeno y un grupo alquilo. El(los) grupo(s) éster se unen preferiblemente al átomo de nitrógeno mediante otro grupo hidrocarbilo.

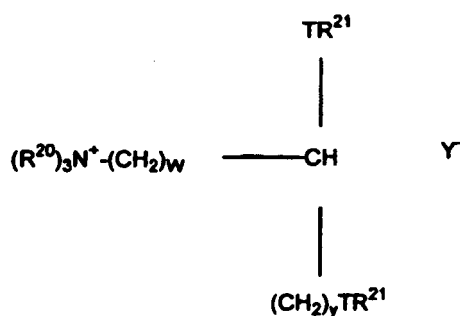
55 También se prefieren compuestos de amonio cuaternario que contengan al menos un grupo éster, preferiblemente dos, en los que al menos un grupo de peso molecular superior que contiene al menos uno grupo éster y dos o tres grupos de peso molecular inferior estén unidos a un átomo de nitrógeno común para producir un catión y en los que el anión de equilibrio eléctrico es un ión haluro, acetato o alcosulfato inferior,

5 tal como cloruro o metosulfato. El sustituyente de peso molecular superior en el nitrógeno es preferiblemente un grupo alquilo superior, que contiene de 12 a 28, preferiblemente de 12 a 22, por ejemplo de 12 a 20 átomos de carbono, tales como coco-alquilo, sebo-alquilo, sebo-alquilo hidrogenado o alquilo superior sustituido y los sustituyentes de peso molecular inferior son preferiblemente alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono, tales como metilo o etilo, o alquilo inferior sustituido. Uno o más de dichos sustituyentes de peso molecular inferior pueden incluir un resto arilo o pueden reemplazarse por un arilo, tal como bencilo, fenilo u otros sustituyentes adecuados.

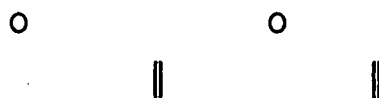
10 Preferiblemente, el material de amonio cuaternario es un compuesto que tiene dos grupos alquilo o alquenilo $C_{12}-C_{22}$ conectados a un grupo de cabeza de amonio cuaternario mediante al menos un enlace éster, preferiblemente dos enlaces éster o un compuesto que comprende una única cadena larga con una longitud de cadena promedio igual o superior a C_{20} .

15 Más preferiblemente, el material de amonio cuaternario comprende un compuesto que tiene dos cadenas de alquilo o alquenilo de cadena larga con una longitud de cadena promedio igual o superior a C_{14} . Incluso más preferiblemente, cada cadena tiene una longitud de cadena promedio igual o superior a C_{16} . Lo más preferiblemente, al menos el 50% de cada grupo alquilo o alquenilo de cadena larga tiene una longitud de cadena de C_{18} . Se prefiere si los grupos alquilo o alquenilo de cadena larga son predominantemente lineales.

El tipo más preferido de material de amonio cuaternario con enlaces éster que puede usarse en composiciones de aclarado de lavandería según la invención se representa por la fórmula (A):



20



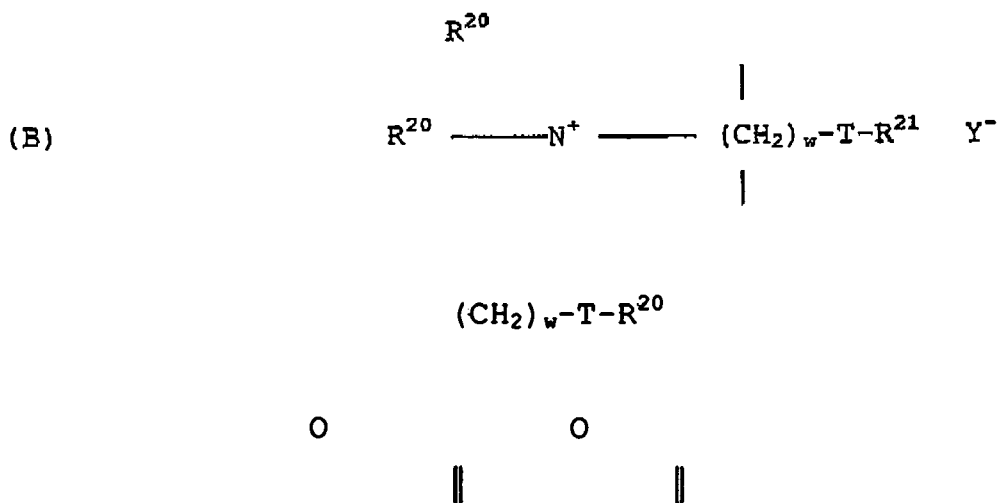
25 en la que: T es -O-C- o -C-O-; cada grupo R^{20} se selecciona independientemente de grupos alquilo C_{1-4} , hidroxialquilo o alquenilo C_{2-4} ; y en la que cada grupo R^{21} se selecciona independientemente de grupos alquilo o alquenilo C_{8-28} ; Y es cualquier contraión adecuado, es decir un ión haluro, acetato o alcosulfato inferior, tal como cloruro o metosulfato; w es un número entero desde 1 hasta 5 o es 0; e y es un número entero desde 1 hasta 5.

Se prefiere especialmente que cada grupo R^{20} sea metilo y que w sea 1 ó 2.

Es ventajoso por razones medioambientales si el material de amonio cuaternario es biológicamente degradable.

30 Materiales preferidos de esta clase tales como cloruro de 1,2-bis[sebo endurecido-iloxi]-3-trimetilamoniopropano y su métodos de preparación se describen, por ejemplo, en el documento US-A-4137180. Preferiblemente, estos materiales comprenden pequeñas cantidades del monoéster correspondiente tal como se describe en el documento US-A-4137180, por ejemplo cloruro de 1-(sebo endurecido)iloxi-2-hidroxi-3-trimetilamoniopropano.

Otra clase de materiales de amonio cuaternario con enlaces éster preferidos para su uso en composiciones de aclarado de lavandería pueden representarse por la fórmula:

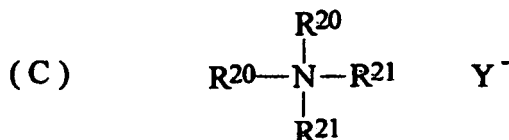


5 en la que T es -O-C- o -C-O-; y

en la que R^{20} , R^{21} , w, e Y^- son tal como se definieron anteriormente.

De los compuestos de fórmula (B), el cloruro de di-(seboiloxietil)-dimetilamonio, disponible de Hoechst, es el más preferido. También son preferidos el cloruro de di-(seboiloxietil endurecido)dimetilamonio, de Hoechst y el metosulfato de di-(seboiloxietil)-metilhidroxietilo.

10 Otra clase preferida de agente de suavizado de tejidos catiónico de amonio cuaternario se define por la fórmula (C):-



en la que R^{20} , R^{21} e Y^- son tal como se definieron anteriormente en el presente documento.

15 Un material de fórmula (C) preferido es el cloruro de di-(sebo endurecido)dimetilamonio, que se vende con la marca comercial Arquad 2HT.

El material de amonio cuaternario opcionalmente con enlaces éster puede contener componentes adicionales opcionales, tal como se conoce en la técnica, en particular, disolventes de bajo peso molecular, por ejemplo isopropanol y/o etanol, y agentes co-activos tales como suavizantes no iónicos, por ejemplo ésteres de sorbitano o ácidos grasos.

20 El adyuvante de detergencia

Las composiciones, cuando se usan como composiciones principales de lavado de tejidos de lavado, también contendrán generalmente uno o más adyuvantes de detergencia. La cantidad total de adyuvantes de detergencia en las composiciones oscilará normalmente desde el 0 hasta el 80% en peso, preferiblemente desde el 0 hasta el 60% en peso.

25 Adyuvantes inorgánicos que pueden estar presentes incluyen carbonato de sodio, si se desea en combinación con una simiente de cristalización para carbonato de calcio, tal como se da a conocer en el documento GB 1437950 (Unilever); aluminosilicatos cristalinos y amorfos, por ejemplo zeolitas tal como se da a conocer en el documento GB 1473201 (Henkel), aluminosilicatos amorfos tal como se da a conocer en el documento GB 1473202 (Henkel) y aluminosilicatos mixtos cristalinos/amorfos tal como se da a conocer en el documento GB 1470250 (Procter & Gamble); y silicatos estratificados tal como se da a conocer en el

documento EP 164514 B (Hoechst). También son adecuados los adyuvantes de fosfato inorgánicos, por ejemplo, ortofosfato, pirofosfato y tripolifosfato de sodio, para su uso en esta invención.

5 Las composiciones contienen preferiblemente un adyuvante de aluminosilicato de metal alcalino, preferiblemente sodio. Los aluminosilicatos de sodio pueden incorporarse generalmente en cantidades de desde el 5 hasta el 60% en peso (base anhidra), preferiblemente desde el 10 hasta el 50% en peso, especialmente desde el 25 hasta el 50% en peso.

El aluminosilicato de metal alcalino puede ser o bien cristalino o bien amorfo o mezclas de los mismos, teniendo la fórmula general: $0,8-1,5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,8-6 \text{ SiO}_2$.

10 Estos materiales contienen cierta cantidad de agua unida y se requiere que tengan una capacidad de intercambio del ion calcio de al menos 50 mg CaO/g. Los aluminosilicatos de sodio preferidos contienen 1,5-3,5 unidades de SiO_2 (en la fórmula anterior). Tanto los materiales amorfos como los cristalinos pueden prepararse fácilmente mediante la reacción entre el silicato de sodio y el aluminato de sodio, tal como se describe ampliamente en la bibliografía. Los adyuvantes de detergencia de intercambio iónico de aluminosilicato de sodio cristalinos adecuados se describen, por ejemplo, en el documento GB 1429143 (Procter & Gamble). Los aluminosilicatos de sodio preferidos de este tipo son las zeolitas A y X bien conocidas comercialmente disponibles y mezclas de las mismas.

20 La zeolita puede ser la zeolita 4A comercialmente disponible usada ahora ampliamente en polvos detergentes de lavandería. En una realización alternativa, el adyuvante de zeolita es la zeolita P con un máximo de aluminio (zeolita MAP) tal como se describe y se reivindica en el documento EP 384070 A (Unilever). La zeolita MAP se define como un aluminosilicato de metal alcalino del tipo de zeolita P que tiene una razón de silicio con respecto a aluminio que no excede de 1,33, preferiblemente dentro del intervalo de desde 0,90 hasta 1,33, y más preferiblemente dentro del intervalo de desde 0,90 hasta 1,20.

25 En el caso de la zeolita MAP, se prefiere la zeolita MAP que tiene una razón de silicio con respecto a aluminio que no excede de 1,07, más preferiblemente de aproximadamente 1,00. La capacidad de unión a calcio de la zeolita MAP es generalmente de al menos 150 mg de CaO por g de material anhidro.

Las zeolitas pueden complementarse con otros adyuvantes inorgánicos, por ejemplo, aluminosilicatos amorfos o silicatos estratificados tales como SKS-6 de Clariant.

30 La zeolita puede complementarse con adyuvantes orgánicos. Los adyuvantes orgánicos que pueden estar presentes incluyen polímeros de policarboxilato tales como poliácridatos, copolímeros acrílicos/maleicos y fosfinatos acrílicos; policarboxilatos monoméricos tales como citratos, gluconatos, oxidisuccinatos, mono, di y trisuccinatos de glicerol, carboximetiloxisuccinatos, carboximetiloximalonatos, dipicolinatos, hidroxietiliminodiacetatos, alquil y alquenilmalonatos y succinatos; y sales sulfonadas de ácidos grasos. Esta lista no pretende ser exhaustiva.

35 Los adyuvantes orgánicos especialmente preferidos son citratos, usados adecuadamente en cantidades de desde el 1 hasta el 30% en peso, preferiblemente desde el 5 hasta el 30% en peso, más preferiblemente desde el 10 hasta el 25% en peso; y polímeros acrílicos, más especialmente copolímeros acrílicos/maleicos, usados adecuadamente en cantidades de desde el 0,5 hasta el 15% en peso, preferiblemente desde el 1 hasta el 10% en peso.

40 Los adyuvantes, tanto inorgánicos como orgánicos, están preferiblemente presentes en forma de sales de metales alcalinos, especialmente de sal de sodio.

Los adyuvantes están presentes adecuadamente en cantidades totales de desde el 10 hasta el 80% en peso, más preferiblemente desde el 20 hasta el 60% en peso. Los adyuvantes pueden ser inorgánicos u orgánicos.

45 Una composición adyuvante puede comprender lo más preferiblemente desde el 10 hasta el 80% en peso de un adyuvante de detergencia (b) seleccionado de zeolitas, fosfatos y citratos.

Otros componentes detergentes

50 La composición detergente de lavandería comprenderá generalmente otros componentes detergentes bien conocidos en la técnica. Estos pueden seleccionarse adecuadamente de componentes blanqueadores, enzimas, carbonato de sodio, silicato de sodio, sulfato de sodio, controladores de espuma, reforzadores de espuma, perfumes, acondicionadores de tejidos, polímeros de eliminación de suciedad, inhibidores de la transferencia de tinta, fotoblanqueadores, agentes que fluorescen y partículas coloreadas.

Las composiciones también pueden contener adecuadamente un sistema de blanqueo. Las composiciones de lavado de tejidos pueden contener deseablemente compuestos de blanqueo de peróxido,

por ejemplo, persales inorgánicas o peroxiácidos orgánicos, que pueden producir peróxido de hidrógeno en disolución acuosa.

5 Los compuestos de blanqueo de peróxido adecuados incluyen peróxidos orgánicos tales como peróxido de urea y persales inorgánicas tales como perboratos, percarbonatos, perfosfatos, persilicatos y persulfatos de metales alcalinos. Las persales inorgánicas preferidas son perborato de sodio monohidratado y tetrahidratado y percarbonato de sodio.

Especialmente preferido es el percarbonato de sodio que tiene un recubrimiento protector frente a la desestabilización por la humedad. En el documento GB 2123044 B (Kao) se da a conocer percarbonato de sodio que tiene un recubrimiento protector que comprende metaborato de sodio y silicato de sodio.

10 El compuesto de blanqueo de peróxido está presente adecuadamente en una cantidad de desde el 0,1 hasta el 35% en peso, preferiblemente desde el 0,5 hasta el 25% en peso. El compuesto de blanqueo de peróxido puede usarse conjuntamente con un activador de blanqueo (precursor de blanqueo) para mejorar la acción blanqueadora a bajas temperaturas de lavado. El precursor de blanqueo está presente
15 adecuadamente en una cantidad de desde el 0,1 hasta el 8% en peso, preferiblemente desde el 0,5 hasta el 5% en peso.

Los precursores de blanqueo preferidos son precursores de ácido peroxicarboxílico, más especialmente precursores de ácido peracético y precursores de ácido pernonanoico. Los precursores de blanqueo especialmente preferido adecuados para su uso en la presente invención son N,N,N',N'-
20 tetracetiletildiamina (TAED) y nonanoiloxibencenosulfonato de sodio (SNOBS). También son de interés los precursores de blanqueo de fosfonio y amonio cuaternario novedosos dados a conocer en los documentos US 4751015 y US 4818426 (Lever Brothers Company) y EP 402971 A (Unilever) y los precursores de blanqueo catiónicos dados a conocer en los documentos EP 284292 A y EP 303520 A (Kao).

El sistema de blanqueo puede o bien complementarse con o bien reemplazarse por un peroxiácido. Ejemplos de tales perácidos pueden encontrarse en los documentos US 4686063 y US 5397501
25 (Unilever). Un ejemplo preferido es la clase de perácidos de imido-peroxicarboxílicos descritos en los documentos EP A 325288, EP A 349940, DE 3823172 y EP 325289. Un ejemplo particularmente preferido es el ácido ftalimidoperoxicaiproico (PAP). Tales perácidos están presentes adecuadamente en el 0,1-12%, preferiblemente en el 0,5-10%.

También puede estar presente un estabilizador de blanqueo (secuestrante de metales de transición). Los estabilizadores de blanqueo adecuados incluyen etilendiaminotetraacetato (EDTA),
30 dietilentriaminopentaacetato (DTPA), los polifosfonatos tales como Dequest (marca comercial), etilendiaminotetrametilfosfonato (EDTMP) y dietilentriaminopentametilenfosfato (DETPMP) y estabilizadores no fosfatados tales como EDDS (etilendiaminodisuccinato). Estos estabilizadores de blanqueo son también útiles para la eliminación de manchas especialmente en productos que contienen bajos niveles
35 de especies de blanqueo o ninguna especie de blanqueo.

Un sistema de blanqueo especialmente preferido comprende un compuesto de blanqueo de peróxido (preferiblemente percarbonato de sodio opcionalmente junto con un activador de blanqueo) y un catalizador de blanqueo de metales de transición tal como se describe y se reivindica en los documentos EP
40 458397 A, EP 458398 A y EP 509787 A (Unilever).

40 Las composiciones también pueden contener una o más enzima(s).

Las enzimas adecuadas incluyen las proteasas, amilasas, celulasas, oxidasas, peroxidasas y lipasas que pueden usarse para su incorporación en composiciones detergentes. Las enzimas proteolíticas
45 preferidas (proteasas) son materiales proteicos catalíticamente activos que degradan o alteran los tipos de proteínas de las manchas cuando están presentes como en manchas de tejidos en una reacción de hidrólisis. Pueden ser de cualquier origen adecuado, tal como origen vegetal, animal, bacteriano o de levaduras.

Están disponibles y pueden usarse en la presente invención enzimas proteolíticas o proteasas de diversas calidades y orígenes y que tienen actividad en diversos intervalos de pH de 4-12. Ejemplos de
50 enzimas proteolíticas adecuadas son las subtilinas que se obtienen a partir de cepas particulares de *B. Subtilis*, *B. licheniformis*, tales como las subtilisinas comercialmente disponibles Maxatase (marca comercial), tal como se suministra por Gist Brocades N.V., Delft, Holanda, y Alcalase (marca comercial), tal como se suministra por Novo Industri A/S, Copenhague, Dinamarca.

Particularmente adecuada es una proteasa obtenida a partir de una cepa de *Bacillus* que tienen actividad máxima en todo el intervalo de pH de 8-12, estando comercialmente disponible, por ejemplo de
55 Novo Industri A/S con los nombres comerciales registrados Esperase (marca comercial) y Savinase (marca comercial). La preparación de estas enzimas y otras análogas se describe en el documento GB 1243785.

Otras proteasas comerciales son Kazusase (marca comercial que puede obtenerse de Showa-Denko de Japón), Optimase (marca comercial de Miles Kali-Chemie, Hannover, oeste de Alemania), y Superase (marca comercial que puede obtenerse de Pfizer de EE. UU.).

5 Las enzimas de detergencia se emplean comúnmente en forma granular en cantidades de desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 3,0% en peso. Sin embargo, puede usarse cualquier forma física adecuada de enzima.

10 Las composiciones pueden contener metales alcalinos, preferiblemente sodio, carbonato, con el fin de aumentar la detergencia y el fácil tratamiento. El carbonato de sodio puede estar presente adecuadamente en cantidades que oscilan desde el 1 hasta el 60% en peso, preferiblemente desde el 2 hasta el 40% en peso.

15 El flujo del polvo puede mejorarse mediante la incorporación de una pequeña cantidad de un estructurante de polvo, por ejemplo, un ácido graso (o jabón de ácido graso), un azúcar, un acrilato o copolímero de acrilato/maleato, o silicato de sodio. Un estructurante de polvo preferido es el jabón de ácido graso, adecuadamente presente en una cantidad de desde el 1 hasta el 5% en peso. La cantidad de silicato de sodio puede oscilar adecuadamente desde el 0,1 hasta el 5% en peso.

20 Otros materiales que pueden estar presentes en las composiciones detergentes incluyen silicato de sodio; agentes de antirredeposición tales como polímeros celulósicos; polímeros de eliminación de suciedad; sales inorgánicas tales como sulfato de sodio; agentes de control de espuma o reforzadores de espuma según sea apropiado; enzimas proteolíticas y lipolíticas; colorantes; partículas coloreadas; perfumes; controladores de espuma; agentes que fluorescen y polímeros de desacoplamiento. Esta lista no pretende ser exhaustiva. Sin embargo, muchos de estos componentes se suministrarán mejor como grupos de agentes beneficiosos en materiales según la invención.

25 En una composición de limpieza de lavandería particularmente preferida, la composición comprende:

- (a) desde el 5 hasta el 60% en peso de un tensioactivo detergente orgánico seleccionado de tensioactivos aniónicos, no aniónicos, catiónicos, zwitteriónicos y anfóteros y combinaciones de los mismos,
- (b) desde el 0 hasta el 80% en peso de un adyuvante detergente,
- (c) desde el 0,1 hasta el 10% en peso del polímero, y
- (d) opcionalmente otros componentes detergentes hasta el 100% en peso.

30 La composición detergente cuando se diluye en el líquido de lavado (durante un ciclo de lavado típico) proporcionará normalmente un pH del líquido de lavado desde 7 hasta 10,5 para un detergente de lavado principal.

Preparación de la composición detergente particulada

35 Las composiciones detergentes particuladas se preparan adecuadamente secando por pulverización una suspensión de componentes insensibles al calor compatibles y pulverizando después en o tras de la dosificación de aquellos componentes no adecuados para el tratamiento por medio de la suspensión. El formulador de detergente experto no tendrá ninguna dificultad en decidir qué componentes deben incluirse en la suspensión y cuáles no.

40 Las composiciones detergentes particuladas tienen preferiblemente una densidad aparente de al menos 400 g/litro, más preferiblemente de al menos 500 g/litro. Las composiciones especialmente preferidas tienen densidades aparentes de al menos 650 g/litro, más preferiblemente de al menos 700 g/litro.

45 Tales polvos pueden prepararse o bien mediante densificación posterior al atomizador de polvo secado por pulverización o bien mediante métodos totalmente sin atomizador tales como granulación y mezclado en seco; en ambos casos puede usarse ventajosamente un mezclador/granulador de alta velocidad. Los procedimientos que usan mezcladores/granuladores de alta velocidad se dan a conocer, por ejemplo, en los documentos EP 340013 A, EP 367339 A, EP 390251 A y EP 420317 A (Unilever).

50 Las composiciones detergentes líquidas pueden prepararse mezclando los componentes esenciales y opcionales de los mismos en cualquier orden deseable para proporcionar composiciones que contienen componentes en las concentraciones necesarias. Las composiciones líquidas también pueden estar en forma compacta, lo que significa que contendrán un nivel de agua inferior en comparación con un detergente líquido convencional.

Ahora se explicará la presente invención en más detalle con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos:

5 EJEMPLOS

Ejemplo 1: Preparación de goma de semilla de algarrobo sulfoetilada ($L = -O-$; $R^1 = -CH_2CH_2SO_3Na$)

Se maceraron meticulosamente 5 partes de goma de semilla de algarrobo (Meyprodyn 200, de Rhodia) (5 g, 0,003086 moles) con 24,6 partes de una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 30% p/p. Los gránulos de la goma de semilla de algarrobo con álcali así formados se suspendieron entonces en 100 partes de 2-isopropanol. Se agitó y se calentó la suspensión hasta 70°C durante 1 hora. A esta mezcla se añadió entonces una disolución de 2 partes de ácido vinilsulfónico sólido disuelto en 20 cm³ de 2-isopropanol. Se continuó el calentamiento durante 3 horas a 70°C. Se aisló el producto filtrándolo de la disolución de reacción y después se purificó lavándolo meticulosamente con metanol acuoso al 80%, seguido por lavado con metanol. Se purificó adicionalmente el producto mediante diálisis en agua desmineralizada usando tubos de punto de corte 6-8 K durante 1 semana. Se liofilizó entonces el polímero produciendo 5,37 g de polvo de color crema.

IR: 1079 cm⁻¹, 1155 cm⁻¹ (s, sales de ácido sulfónico).

Espectroscopia de ¹H-RMN:

Se realizaron experimentos cuantitativos y cualitativos convencionales usando un espectrómetro Bruker de 500 MHz. Antes del análisis, se despolimerizó la muestra mediante hidrólisis ácida usando una disolución de DCl al 20% en D₂O calentada durante 1,25 horas a 70°C. La disolución de D₂O contenía ácido 3-(trimetilsilil)propiónico, sal de sodio (TSP) como patrón interno. Las señales se indican en partes por millón (ppm) en relación con TSP:

3,3 ppm (s, CH₂SO₃Na, 0,575 H); 3,4 – 4,4 ppm (m, anillo de LBG Hs + 2H para LBG-OCH₂CH₂SO₃Na, 6,747 Hs); 4,6 – 5,6 ppm (m, H anomérico, 1 H). Estos valores de integración corresponden a un grado de sustitución promedio del grupo sulfoetilo de 0,28.

Ejemplo 2: Preparación de derivados de carboximetil-goma de semilla de algarrobo ($L = -O-$; $R^1 = -CH_2CO_2Na$)

Se dispersó la goma de semilla de algarrobo (5 g, 30,84 mmoles de unidades azúcar anhidro) en una mezcla de agua desmineralizada (12 ml) y 2-propanol (30 ml) con agitación vigorosa en un matraz de fondo redondo de 100 ml de 2 cuellos dotado con un agitador mecánico. Tras calentar la disolución hasta 70°C, se añadió hidróxido de sodio (0,625 g, 15,6 mmoles) y se agitó la mezcla durante 15 minutos a la temperatura de reacción. Entonces se añadió cloroacetato de sodio (1,8 g, 15 mmoles) como una disolución en agua desmineralizada (2 ml) y se agitó la mezcla de reacción vigorosamente durante 15 minutos a 70°C. Se repitió tres veces el mismo protocolo de adición de ambos reactivos y se agitó la mezcla de reacción durante 6 horas mientras que se mantenía la temperatura a 70°C. Entonces se vertió la mezcla de reacción en metanol (200 ml) y se recogió el precipitado blanco resultante en un embudo sinterizado. Se lavó el producto repetidamente con metanol para eliminar el ácido glicólico. Entonces se volvió a dispersar el producto en agua desmineralizada caliente, dando como resultado una disolución altamente viscosa. Ésta se liofilizó dando como resultado 4,75 g de material blanco.

IR: 1598 cm⁻¹ (s, ión carboxilato)

¹H- RMN:

Antes del análisis se despolimerizó la muestra mediante hidrólisis ácida usando una disolución de DCl al 20% en D₂O calentada durante 1 hora a 80°C. La disolución de D₂O contenía ácido 3-(trimetilsilil)propiónico al 0,05%, sal de sodio (TSP) como patrón interno. Las señales se indican en partes por millón (ppm) en relación con TSP.

4-4,8 ppm (6 H, H del azúcar); 4,94 ppm (0,32 H, CH₂ del glicolato); 5,25-5,95 ppm (1 H, H anomérico). Esto corresponde a un grado de sustitución por grupos éster de glicolato de 0,15.

Ejemplo 3: Beneficios de la antirredeposición

50 Método de medición de la redeposición

El método implica el uso de un tergotómetro y lavados múltiples con el fin de simular el proceso de redeposición que se produce con el lavado repetido o bien en condiciones de lavado difíciles o bien con productos de lavado de baja eficacia.

5 Se usaron formulaciones de prueba para lavar “telas de prueba” ensuciadas previamente junto con tejidos limpios (monitores de redeposición) en condiciones convencionales. Se usaron los tejidos sucios para suministrar suciedad al sistema y también para medir la eficacia de la limpieza de las formulaciones. Se usaron los tejidos limpios para “recoger” suciedad del líquido y se usaron para cuantificar el nivel de redeposición de la suciedad. Tras el lavado, se secaron las telas de prueba y los monitores de redeposición y se midió su reflectancia. Entonces se lavó un nuevo lote de telas de prueba junto con los monitores de redeposición desde el ciclo de lavado original y se repitió el proceso dando información sobre el nivel de redeposición tras dos ciclos de lavado. Entonces se repitió este proceso en un tercer, cuarto (etc.) ciclos de lavado:

Ciclo 1: telas de prueba, monitores de antirredeposición limpios

Ciclo 2: telas de prueba, monitores de antirredeposición del ciclo 1

15 Ciclo 3: telas de prueba, monitores de antirredeposición del ciclo 2

Ciclo 4: telas de prueba, monitores de antirredeposición del ciclo 3...

Ciclo n: telas de prueba, monitores de antirredeposición del ciclo n-1

20 Este protocolo permite que se siga tanto el proceso de detergencia como el de redeposición como una función del número de ciclo. El valor de reflectancia cae con ciclos sucesivos a medida que está presente más suciedad en el sistema: cuanto menor sea la disminución de la reflectancia, mejor serán las propiedades de antirredeposición de la formulación.

Formulaciones de prueba

25 Se preparó una disolución madre, usando agua de 40 grados de dureza francesa, que contenía 2 g/l de la siguiente formulación teórica (equivalente a 1,77 g/l de los componentes especificados, comprendiendo el resto otros componentes detergentes tales como agua, enzima, agente que fluoresce, perfume etc.)

Componente	% en peso
Alquilbencenosulfonato de sodio lineal LAS (100%)	26,00
Tripolifosfato de sodio	24,02
Sulfato de sodio	18,14
Carbonato de sodio	10,85
Silicato alcalino de sodio (48%) para el 100% en peso	4,66
Agua	hasta 100

Se sometieron a prueba las siguientes formulaciones:

Ejemplo	
Ejemplo comparativo A	Formulación como disolución madre (es decir, sin polímero)
Ejemplo comparativo B	Formulación como disolución madre más el 1,5% en peso de carragenano*
Ejemplo comparativo C	Formulación como disolución madre más el 1,5% en peso de CMCS**

Ejemplo 3A	Formulación como disolución madre más el 1,5% en peso de etilsulfonato de goma de semilla de algarrobo 5 con un grado de sustitución de 0,2
Ejemplo 3B	Formulación como disolución madre más el 1,5% en peso de etilsulfonato de goma de semilla de algarrobo 75 con un grado de sustitución de 0,01

*El carragenano es un polisacárido sustituido en β 1,3 sulfatado (que no se absorbe en algodón)

**CMCS es una carboximetilcelulosa de sodio con un grado de sustitución de 0,87.

5 Se prepararon los compuestos de prueba usando un método sintético análogo al dado a conocer en el ejemplo 1 anterior.

El etilsulfonato de goma de semilla de algarrobo 5 con un grado de sustitución de 0,2 tiene un etilsulfonato por 5 azúcares.

El etilsulfonato de goma de semilla de algarrobo 75 con un grado de sustitución de 0,01 tiene un etilsulfonato por 75 anillos de azúcar.

10 Se seleccionó carboximetilcelulosa de sodio como compuesto comparativo apropiado dado que es un agente de antirredeposición que se utiliza comúnmente en composiciones detergentes de lavandería.

Para cada producto sometido a prueba se llevaron a cabo un mínimo de 3 lavados por duplicado.

Telas de prueba

15 Las telas de prueba sucias (monitores de detergencia) eran cuadrados de 7,5 cm x 7,5 cm como sigue:

Material textil	Suciedad
Poliéster-algodón	Tinta china y aceite de oliva
Algodón	Caolín y sebo
Poliéster	Caolín y sebo
Algodón	Negro carbón y aceite de parafina

Se incluyeron tres telas de prueba sucias de cada tipo en cada lavado por duplicado.

Las telas de prueba limpias (monitores de antirredeposición) eran cuadrados de 10 cm x 10 cm de los siguientes materiales textiles:

20 Tejido de poliéster-algodón (50:50)

Tejido de algodón

Poliéster

Se incluyeron tres telas de prueba limpias de cada tipo en cada lavado por duplicado.

Procedimiento de lavado de prueba

25 Los recipientes del tergotómetro que contenían las formulaciones de prueba, las telas de prueba limpias y sucias a 25°C se agitaron a 90 rpm durante 15 minutos. Entonces se eliminaron los fardos de tejidos de los recipientes y se aclararon dos veces en agua (40 grados de dureza francesa). Entonces se secaron los tejidos en la oscuridad durante al menos 12 horas.

30 Se midieron los valores de reflectancia de los monitores de redeposición (espectro completo con ultravioleta excluido) antes y después del lavado.

Se repitió el procedimiento durante 3 ciclos y se midió la reflectancia al final de cada ciclo.

Resultados de la redeposición

La siguiente tabla muestra valores de reflectancia medios tras 3 ciclos de lavado:

Ejemplo	Agente de antirredeposición	Número de telas medidas	Cambio de reflectancia medio R460
A	Ninguno	9	-11,21
B	Carragenano	9	-10,96
C	CMCS	18	-5,66
3A	Formulación como disolución madre más el 1,5% en peso de etilsulfonato de goma de semilla de algarrobo 5 con un grado de sustitución de 0,2	9	-6,42
3B	Formulación como disolución madre más el 1,5% en peso de sulfato de etilo de goma de semilla de algarrobo 75 con un grado de sustitución de 0,01	9	-9,91

5 Este ejemplo demuestra que el etilsulfonato-LBG con un grado de sustitución bajo actúa como un agente de antirredeposición eficaz cuando se compara con una celulosa carboxilada, concretamente carboximetilcelulosa de sodio, con un grado de sustitución superior. Los controles son la base sin ningún polímero en absoluto y carragenano, que no se absorbe en algodón. Se logra este beneficio junto a la ventaja de biodegradabilidad inmediata tal como se muestra en el ejemplo 4 a continuación.

10 Ejemplo 4: Datos de biodegradación para etilsulfonato de goma de semilla de algarrobo

El protocolo que se ha usado para la evaluación de la biodegradabilidad aeróbica final en compuestos orgánicos en un medio acuoso es un método que usa el análisis de carbono inorgánico en recipientes sellados (Prueba de espacio de cabeza de dióxido de carbono), con un control de benzoato de sodio.

15 El método estima el grado de biodegradación final e inmediata de una sustancia orgánica en condiciones aeróbicas. Se basa en la medición de la producción de dióxido de carbono y por tanto proporciona evidencia inequívoca de la biodegradación.

20 Los microorganismos aeróbicos que utilizan un sustrato orgánico como fuente de energía y carbono convierten la molécula en células nuevas, dióxido de carbono y agua. Además, cuando se agota el sustrato disponible algunas bacterias mueren y se metabolizan posteriormente por las células supervivientes. Midiendo la cantidad de dióxido de carbono producido en exceso por los recipientes de prueba dosificados de controles no dosificados y comparando esta cantidad con la producción teórica (calculada a partir del contenido en carbono del sustrato), puede realizarse una medición de la biodegradabilidad final de la muestra de prueba.

25 Se disolvió el compuesto de prueba en un medio de sales minerales que contenía un inóculo de microorganismos y con un contenido en carbono inorgánico bajo (normalmente inferior a 1 mg por litro). Se añadió el medio a una serie de recipientes sellados que se destruyen para el análisis en intervalos durante la prueba. El análisis consiste en determinar la concentración de carbono inorgánico tanto en el espacio de cabeza (fase gaseosa) como en la fase líquida usando un analizador de carbono adecuado.

30 El medio de prueba contenía por litro de agua ultrapura 1 ml de cloruro de calcio dihidratado (36,4 g disueltos en 1 litro de agua ultrapura), 1 ml de sulfato de magnesio heptahidratado (22,5 g disueltos en 1 litro de agua ultrapura), 1 ml de cloruro férrico hexahidratado (0,25 g y 0,4 g de sal de disodio de EDTA disueltos en 1 litro de agua ultrapura) y 10 ml de tampón fosfato, de modo que la disolución tuvo un pH de 7,4. La concentración de la sustancia de prueba en el medio de prueba final estaba en el intervalo de 2 a 20

mg por litro de carbono.

Después se realizaron mediciones del porcentaje de biodegradación frente al tiempo. Se consideró que las sustancias de prueba que muestran un grado de biodegradación de al menos el 60% en 28 días pasaron esta prueba de biodegradabilidad.

5

Puede obtenerse información adicional acerca de esta prueba de Birch, R.R. y Fletcher, R.J. (1991), The application of Dissolved Inorganic Carbon Measurements to the study of Aerobic Biodegradability, Chemosphere, 23, 507-524 y su referencia es OECD 301B.

Datos de la prueba de biodegradabilidad inmediata para etilsulfonato de goma de semilla de algarrobo con un grado de sustitución de 0,2:

Nº de día	Etilsulfonato-goma de semilla de algarrobo (porcentaje de biodegradación)	Benzoato de sodio (porcentaje de biodegradación)
0	0	0
3	25,6	77,1
9	43,7	95,1
14	58,0	94,6
17	61,6	94,4
28	72,9	97,7

10

El etilsulfonato de goma de semilla de algarrobo con un grado de sustitución de 0,2 es biodegradable de manera inmediata, es decir no requiere adaptación bacteriana. La carboximetilcelulosa de sodio se biodegrada mínimamente con bacterias no adaptadas, es decir, se degrada menos fácilmente que el etilsulfonato de goma de semilla de algarrobo, véase Environmental Toxicology and Chemistry, 1996, 15(3), 27 y van Ginkel & Gayton, 1996 en los que sólo se notificó el 25% de biodegradación de CMCS en una prueba de biodegradabilidad inmediata (botella cerrada) tras 28 días.

15

Ejemplo 5: Datos de biodegradación para carboximetil-goma de semilla de algarrobo

Se repitió la prueba del ejemplo 4 usando derivados de carboximetil-goma de semilla de algarrobo con diversos grados de sustitución dando los siguientes resultados.

20

% de biodegradación de derivados de carboximetil-(goma de semilla de algarrobo) con diversos grados de sustitución en la prueba de recipientes sellados:

Nº de día	Carboximetil-goma de semilla de algarrobo (GS 0,19)	Carboximetil-goma de semilla de algarrobo (GS 0,34)	Benzoato de sodio Control
0	0	0	0
4	39,52	26,88	77,80
7	42,57	19,02	77,96
11	64,71	41,18	84,24
14	72,09	45,2	83,71

18	90,49	63,71	86,73
21	79,12	52,47	87,33
25	87,88	70,69	87,42
28	94,48	69,61	88,01

Estos datos demuestran que los derivados de carboximetil-goma de semilla de algarrobo con un grado de sustitución de 0,19 ó 0,34 también son biodegradables de manera inmediata, es decir, no requieren adaptación bacteriana.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Uso de un compuesto para potenciar la antirredeposición durante el tratamiento de lavandería de un material textil, en el que el compuesto es un polímero que comprende una estructura principal de polisacárido sustituido por uno o más grupos $-L-R^1$, en los que L representa un enlace éster, amida o éter y R^1 representa un grupo sulfoalquilo o una sal del mismo, que tiene un grado de sustitución de desde 0,005 hasta 1 y un grado de biodegradación de al menos el 60% en 28 días y en el que la estructura principal de polisacárido se selecciona del grupo que consiste en xiloglucanos, glucomananos, galactomananos, quitosano y sales de quitosano.
- 10 2.- Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que L representa un grupo $-O-CO-$ u $-O-$.
- 3.- Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el grupo alquilo es un grupo alquilo C_{1-6} , preferiblemente un grupo alquilo C_{1-4} .
- 4.- Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que R^1 representa un grupo alquilo sustituido por un grupo de fórmula $-SO_3-R^2$ en la que R^2 representa un átomo de hidrógeno o un átomo de sodio o potasio.
- 15 5.- Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que R^1 representa un grupo sulfoetilo o sulfopropilo o una sal de sodio del mismo.
- 6.- Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el grado de sustitución es desde 0,005 hasta 0,5, preferiblemente desde 0,01 hasta 0,4.
- 20 7.- Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la estructura principal de polisacárido está unida mediante enlaces β -1,4.
- 8.- Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la estructura principal de polisacárido es un galactomanano, preferiblemente una goma de semilla de algarrobo.
- 25 9.- Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la estructura principal de polisacárido tiene un peso molecular promedio en número desde 5.000 hasta 10.000.000, preferiblemente desde 50.000 hasta 1.000.000, lo más preferiblemente desde 50.000 hasta 500.000.
- 10.- Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero es soluble en agua.