



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 281 686**

51 Int. Cl.:
C11D 3/37 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03789151 .2**

86 Fecha de presentación : **26.11.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1567629**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **31.08.2005**

54 Título: **Composiciones para el tratamiento de la colada y componentes para las mismas.**

30 Prioridad: **03.12.2002 GB 0228216**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.10.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.10.2007

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

72 Inventor/es: **Carvell, Melvin;**
Hunter, Robert Alan;
Jones, Christopher C. y
Unali, Giovanni F.

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 281 686 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

Composiciones para el tratamiento de la colada y componentes para las mismas.

5 Campo técnico

La presente invención se relaciona con composiciones para suavizar tejidos textiles y que también contienen un perfume y un coadyuvante de deposición.

10 Antecedentes de la invención

Las siliconas de diversas estructuras se conocen bien como ingredientes de suavizantes de aclarado para dotar de suavidad a los tejidos.

15 El documento WO 03/015736 describe una composición para el cuidado de la piel, cuidado capilar o cuidado de tejidos que comprende un tensioactivo, una silicona que es insoluble en agua, y un perfume que tiene un parámetro de solubilidad que no supera aproximadamente 20. La composición incluye preferiblemente un coadyuvante de deposición, por ejemplo, un coadyuvante de deposición catiónico, para aumentar la deposición. Una clase preferida de materiales son los derivados catiónicos de goma de guar tales como el cloruro de hidroxipropiltrimonio de guar
20 (que está disponible comercialmente en Rhodia bajo la Marca Comercial Jaguar). Se prefiere particularmente Jaguar C13S, que tiene un bajo grado de sustitución de los grupos catiónicos y viscosidad alta, y éste es el único compuesto identificado como coadyuvante de deposición en los ejemplos específicos del documento WO 03/015736.

25 El documento WO 02/18528 describe sistemas, composiciones y procedimientos para lavado doméstico que comprenden polímeros de silicona catiónicos seleccionados formulados para un cuidado mejorado del tejido. En un procedimiento preferido para preparar las composiciones, se revela que el polímero catiónico de silicona se puede mezclar con ingredientes de perfumes fundamentales de tejidos para formar una premezcla de polímero catiónico de silicona.

30 Nuestra solicitud de patente del Reino Unido N° 0121148.1, no publicada en la fecha de prioridad de esta invención (ver también el documento WO 03/020819A), describe y reivindica un polisacárido sustituido de uniones β_{1-4} unidas covalentemente sobre el resto polisacárido del mismo, al menos un grupo mejorante de la deposición que sufre un cambio químico en el agua a una temperatura de uso para aumentar la afinidad del polisacárido sustituido por un sustrato, polisacárido sustituido que además comprende una o más cadenas de silicona seleccionadas independientemente. El polisacárido actúa como vehículo para depositar las cadenas de silicona unidas a él, sobre el tejido, desde
35 un alcohol de lavado.

Además, nuestra solicitud de patente del Reino Unido N° 0123380.8, también no publicada en la fecha de prioridad de esta invención describe también que tales polisacáridos sustituidos se pueden incorporar en composiciones que contengan una silicona *per se* para aumentar la deposición de la silicona libre.
40

Cuando se libera una silicona como agente suavizante de tejidos en un suavizante de tejidos en el ciclo de aclarado, los consumidores valoran enormemente la deposición de un perfume del suavizante de tejidos ya que da una sensación agradable en combinación con la suavidad y sensación suave resultantes del tejido. Sin embargo, en principio, una silicona no tiene por qué administrarse estrictamente a partir de un suavizante de tejidos en el ciclo de aclarado y
45 podría liberarse por ejemplo en un producto de lavado principal. Esto reduce la cantidad de perfume que se emplearía para el tejido seco después de aclarar y secar. No obstante, ahora hemos descubierto que este problema se puede superar incorporando un componente de perfume en la silicona. Esto es especialmente (pero no exclusivamente) beneficioso cuando se libera la silicona en el tejido usando un coadyuvante de deposición tal como el polisacárido sustituido referido anteriormente, que está pensado ante todo para liberar un beneficio suavizante de los materiales de silicona
50 en el lavado.

Definición de la invención

55 Un primer aspecto de la presente invención proporciona una composición (por ejemplo, una composición química o una composición de tratamiento de la colada) que comprende una silicona y un coadyuvante de deposición en el que el coadyuvante de deposición es un polisacárido sustituido, por ejemplo un polisacárido sustituido que comprende uniones β_{1-4} unidas covalentemente sobre el resto polisacárido del mismo, al menos un grupo mejorante de la deposición que sufre un cambio químico en el agua a una temperatura de uso para aumentar la afinidad del polisacárido sustituido por un sustrato, polisacárido sustituido que además comprende una o más cadenas de silicona seleccionadas independientemente, composición que además comprende un componente de perfume disuelto o disperso en la silicona.
60

Un segundo aspecto de la presente invención proporciona un procedimiento para depositar una silicona sobre un sustrato, procedimiento que comprende, poner en contacto en un medio acuoso, el sustrato y una composición de acuerdo con el primer aspecto de la invención.
65

Un tercer aspecto de la invención proporciona el uso de una composición de acuerdo con el primer aspecto de la invención para aumentar el beneficio suavizante de una composición de tratamiento de la colada sobre un sustrato.

Descripción detallada de la invención

La silicona

5 Usada aquí la referencia a una silicona en la que se dispersa o disuelve un componente de perfume incluye un único compuesto líquido de silicona o una mezcla de dos o más compuestos líquidos de silicona distintos.

Las siliconas se incorporan tradicionalmente en composiciones de tratamiento de colada (por ejemplo, lavado o aclarado) para dotar de antiespumado, suavizado de tejidos, facilidad de planchado, anti-arrugado y otras ventajas. Se puede usar cualquier tipo de silicona para conferir la propiedad lubricante de la presente invención, no obstante, se prefieren más algunas siliconas y mezclas de siliconas.

Los niveles de inclusión típicos están entre el 0,01% y el 25%, preferiblemente entre el 0,1% y el 5% de silicona en peso de toda la composición.

15 Las siliconas adecuadas incluyen:

- fluidos de silicona no volátiles, tales como siloxanos de poli(di) alquilo, especialmente siloxanos de polidimetilo y variantes carboxiladas o etoxiladas. Pueden ser ramificados, parcialmente de uniones transversales o preferiblemente lineales.
- aminosiliconas, que comprenden cualquier organosilicona que tenga funcionalidad amino como se describe por ejemplo en los documentos EP-A-459 821, EP-A-459 822 y WO 02/29152. Pueden ser ramificadas, parcialmente reticuladas o preferiblemente lineales.
- cualquier organosilicona de fórmula H-SXC donde SXC es cualquier grupo definido de aquí en adelante, y derivados del mismo.
- siliconas reactivas y siliconas de fenilo.

30 La elección del peso molecular de las siliconas viene determinada principalmente por factores de procesabilidad. Sin embargo, el peso molecular de las siliconas se indica normalmente mediante referencia a la viscosidad del material. Preferiblemente, las siliconas son líquidas y tienen típicamente una viscosidad en el intervalo de 20 mPas a 300.000 mPas. Las siliconas adecuadas incluyen dimetil siloxano de metilo (aminoetilaminoisobutilo), que tiene típicamente una viscosidad desde 100 mPas hasta 200 mPas con un contenido medio en amino de alrededor del 2% molar y, por ejemplo, Aceite Rhodorsil 21645, Aceite Rhodorsil Extrasuave y Wacker Finish 1300. Estas viscosidades se miden típicamente a 21 s⁻¹, como otras viscosidades aquí referidas, a menos que se indique específicamente lo contrario.

40 En general, no obstante, se prefiere usar un aceite de silicona o mezcla de aceites de silicona con una viscosidad baja, por ejemplo en el intervalo desde 200 hasta 5.500 mPas, por ejemplo desde 200 hasta 5.000 mPas. Esto hace que la silicona sea más fácil de emulsionar y además facilita la penetración de la parte de silicona del polisacárido sustituido en las gotitas de silicona de la emulsión.

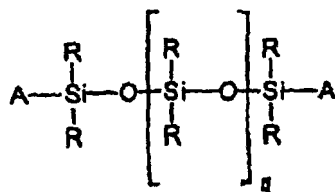
45 Por ejemplo, cuando una silicona tenga una viscosidad por encima de 5.000 mPas o sobre 5.500 mPas, se prefiere incorporar algo de silicona más volátil o de baja viscosidad, tal como DC245 de Dow Corning. Esta silicona volátil o de baja viscosidad no tiene por qué ser una que confiera un beneficio suavizante. Un resultado típico de tal incorporación es como sigue.

<u>%Pt de Silicona Comercial</u>	<u>DC245</u>	<u>Viscosidad en mPas</u>
100	0	6.127
91	9	4.176
80	20	2.726
66	34	1.181
50	50	502
34	66	223

65 La cantidad de silicona de baja viscosidad/volátil, especialmente una silicona no suavizante, es preferiblemente de entre el 5% y el 40%, más preferiblemente entre el 10% y el 30% en peso de toda la silicona.

ES 2 281 686 T3

Más específicamente, se pueden usar materiales tales como siliconas de polialquilo o poliario con la siguiente estructura:



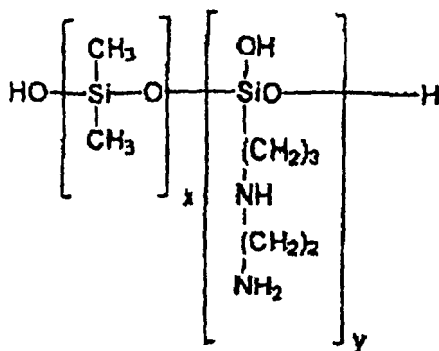
Los grupos alquilo o arilo sustituidos sobre la cadena de siloxano (R) o en los extremos de las cadenas de siloxano (A) pueden tener cualquier estructura siempre que las siliconas resultantes permanezcan fluidas a temperatura ambiente.

R representa preferiblemente un fenilo, un hidroxilo, un alquilo o un grupo arilo. Los dos grupos R sobre el átomo de silicona pueden representar el mismo o grupos distintos. Más preferiblemente, los dos grupos R representan preferiblemente el mismo grupo, un metilo, un etilo, un propilo, un fenilo o un grupo hidroxilo. "q" preferiblemente es un número entero desde aproximadamente 7 hasta aproximadamente 8.000. "A" representa grupos que bloquean los extremos de las cadenas de silicona. Los grupos A adecuados incluyen hidrógeno, metilo, metoxi, etoxi, hidroxilo, propoxi, y ariloxi.

Los alquilsiloxanos preferidos incluyen siloxanos de polidimetilo que tienen una viscosidad mayor de aproximadamente 10.000 centistokes (cst) a 25°C; y una silicona más preferida es una silicona reactiva, es decir, en la que A es un grupo OH.

Los procedimientos adecuados para preparar estos materiales de silicona se describen en los documentos US-A-2.826.551 y US-A-3.964.500.

Otros materiales de silicona útiles incluyen materiales de la fórmula:

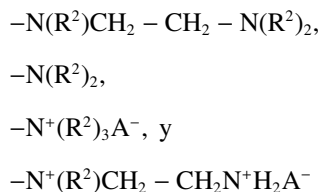


en la que x e y son números enteros que dependen del peso molecular de la silicona, siendo la viscosidad desde aproximadamente 10.000 (cst) hasta aproximadamente 500.000 (cst) a 25°C. Este material también se conoce como "amodimeticona".

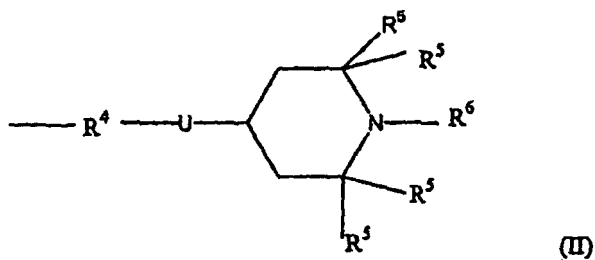
Otros materiales de silicona que pueden usarse, corresponden a la fórmula:



en la que G se selecciona del grupo constituido por hidrógeno, fenilo, OH, y/o alquilo C₁₋₈; a simboliza 0 ó un número entero de 1 a 3; b significa 0 ó 1; la suma de n + m es un número de 1 a aproximadamente 2.000; R¹ es un radical monovalente de fórmula CpH₂pL en la que p es un número entero de 2 a 8 y L se selecciona entre el grupo constituido por

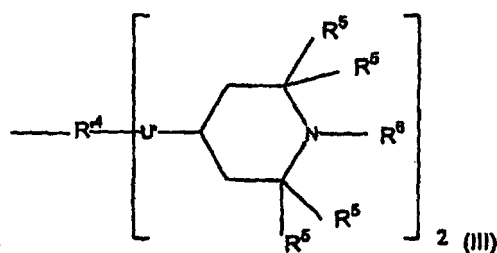


(3) los símbolos V representan un grupo de funciones piperidinilo estéricamente impedidas elegido entre



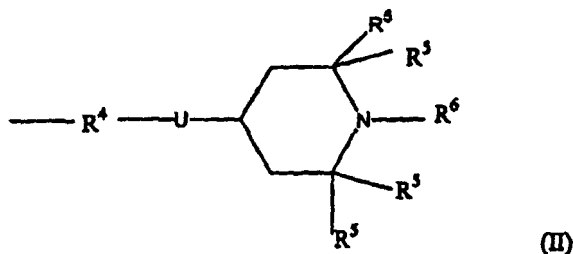
15

ó



30

Para los grupos de fórmula II



45

R^4 es un radical hidrocarbonoso divalente elegido entre

- radical alquileo lineal o ramificado, que tiene de 2 a 18 átomos de carbono;

50 - radical alquileo-carbonilo lineal o ramificado en el que la parte alquileo es lineal o ramificada, que comprende de 2 a 20 átomos de carbono;

55 - alquileo-ciclohexileno lineal o ramificado en el que la parte alquileo es lineal o ramificada, que comprende de 2 a 12 átomos de carbono y el ciclohexileno comprende un grupo OH y posiblemente 1 ó 2 radicales alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono;

- los radicales de la fórmula $-R^7-O-R^7$ en la que el radical R^7 es idéntico o distinto, representa un radical alquileo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono;

60 - los radicales de la fórmula $-R^7-O-R^7$ en la que el radical R^7 es como se indicó previamente y se sustituye uno o ambos por uno o dos grupos OH;

- los radicales de la fórmula $-R^7-COO-R^7$ en la que los radicales $-R^7$ son como se indicó previamente;

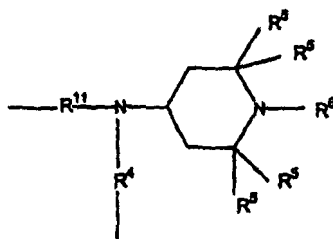
65 - los radicales de la fórmula $-R^8-O-R^9-O-CO-R^8$ en la que los radicales $-R^8$ y R^9 son idénticos o distintos, representan radicales alquileo que tienen de 2 a 12 átomos de carbono y el radical R^9 se sustituye posiblemente con un radical hidroxilo;

ES 2 281 686 T3

- U representa -O- ó -NR¹⁰-, R¹⁰ es un radical elegido entre un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono y un radical divalente de la fórmula:

5

10



15

en la que R⁴ es como se indicó previamente, R⁵ y R⁶ tienen el significado indicado más abajo y R¹¹ representa un radical alquileo divalente, lineal o ramificado, que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, uno de los enlaces valentes (uno de R¹¹) está conectado a un átomo de -NR¹⁰-, el otro (uno de R⁴) está conectado a un átomo de silicón;

20

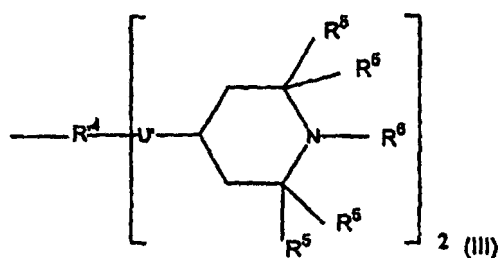
- el radical R⁵ es idéntico o distinto, elegido entre los radicales alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 3 átomos de carbono y el radical fenilo;

- el radical R⁶ representa un radical de hidrógeno del radical R⁵ ó O.

25

Para los grupos de la fórmula (III):

30

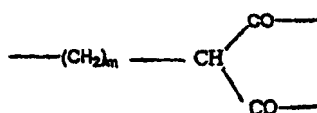


35

40

R⁴ se elige a partir de un radical trivalente de la fórmula:

45

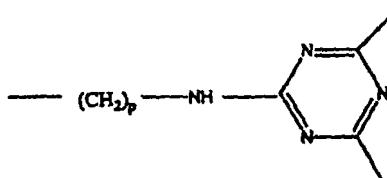


en la que m representa un número entre 2 y 20.

50

Y un radical trivalente de la fórmula:

55



60

en la que p representa un número entre 2 y 20;

- U representa -O- ó -NR¹²-, R¹² es un radical elegido entre un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono;

65

- R⁵ y R⁶ tienen el mismo significado que el propuesto para la fórmula (II); y

ES 2 281 686 T3

(4) - el número de unidades nSi sin grupo V comprende entre 10 y 450

- el número de unidades nSi con grupo V comprende entre 1 y 5,

5 - $0 \leq w \leq 10$ y $8 \leq y \leq 448$.

El componente de perfume

10 Los perfumes, especialmente aquellos usados en productos de tratamiento de la colada se componen de al menos una pero normalmente, una mezcla de una multitud de fragancias de origen natural y/o sintético dispersas, o más habitualmente disueltas en un vehículo o transportador. El vehículo o transportador puede ser acuoso (es decir, agua o agua más uno o más disolventes miscibles en agua) o puede estar constituido únicamente por uno o más disolventes orgánicos que pueden ser o no ser miscibles en agua, aún cuando el agua esté sustancialmente ausente.

15 En el caso de la presente invención, un componente de perfume que comprende una o más fragancias se debe dispersar o disolver en la silicona. Preferiblemente, se disuelve. Opcionalmente, otro componente de perfume que comprende una o más fragancias diferentes puede no ser soluble o dispersable en la silicona, aunque aquello se prefiera menos. También se prefiere que el vehículo o transportador se disuelva o disperse en la silicona.

20 El componente de perfume disuelto y/o disperso aparece preferiblemente en una relación de peso de 1:10.000 a 1:5, preferiblemente de 1:1.000 a 1:10 en relación a la silicona. Cuando todo o una parte del vehículo o transportador y el componente de perfume disuelto o disperso del perfume se disuelven o dispersan en la silicona, la relación de peso del total de todas las partes disueltas y dispersas del perfume sobre la cantidad de la silicona es preferiblemente de 1:1.000 a 2:1, más preferiblemente de 1:100 a 1:5, especialmente de 1:50 a 1:10.

Procesado del Perfume

25 Se puede mezclar el perfume con toda o parte de la silicona antes de su incorporación en la composición como un todo (si esa composición es un componente de una composición de tratamiento de la colada *per se*). La etapa de mezcla puede llevarse a cabo en cualquier aparato adecuado tal como un mezclador de alta tensión. La cantidad de perfume se incorpora preferiblemente en una relación de peso sobre el contenido final de silicona de la composición de 1:1.000 a 2:1, más preferiblemente de 1:100 a 1:5, especialmente de 1:50 a 1:10.

Composiciones

35 Las composiciones de la invención que comprenden la silicona y al menos el componente de perfume disperso o disuelto pueden incorporarse por sí mismas en una composición que sea una composición de tratamiento de la colada. La expresión "composición de tratamiento de la colada" se propone referirse a una composición vendida a, y dosificada por el consumidor por ejemplo en el lavado o aclarado. Sin embargo, las composiciones de la invención también pueden constituir un componente para una composición de tratamiento de la colada. Una composición que es un componente para una composición de tratamiento de la colada es la que se incorpora en la composición de tratamiento de la colada durante la fabricación de la última.

Componentes para Composiciones de Tratamiento de la Colada

45 Se pueden incorporar composiciones constituidas solamente por, o principalmente por (por ejemplo hasta el 95% en peso de esa composición) la silicona y componente de perfume disuelto o disperso y opcionalmente también, vehículo y transportador de perfume, en una composición de tratamiento de la colada. Sin embargo, estas composiciones generalmente también comprenden un coadyuvante de deposición para la silicona y el componente de perfume disuelto o disperso. Como alternativa, o adicionalmente, tal coadyuvante de deposición puede incorporarse por separado en la composición de tratamiento de la colada.

50 Los coadyuvantes de deposición son polisacáridos sustituidos. Éstos se describen más a fondo en lo que sigue. Un coadyuvante de deposición preferido es un polisacárido sustituido que comprende uno o más restos para aumentar la afinidad por un tejido, especialmente por el algodón o un tejido que contenga algodón y uno o más restos de silicona.

55 Preferiblemente, el coadyuvante de deposición no es un coadyuvante de deposición catiónico. Se prefiere especialmente que el coadyuvante de deposición no sea un derivado catiónico de la goma de guar tal como el cloruro de hidroxipropiltriimonio de guar. En particular, se prefiere que el coadyuvante de deposición no sea Jaguar C13S.

Emulsiones

60 Se puede proporcionar la silicona con componente de perfume disperso o disuelto y coadyuvante de deposición en forma de una emulsión para uso en composiciones de tratamiento de la colada.

65 Una emulsión preferida de acuerdo con la invención comprende una silicona que comprende un componente de perfume disperso o disuelto y un polisacárido sustituido que comprende uniones β_{1-4} unidas covalentemente sobre el resto polisacárido del mismo, al menos un grupo mejorante de la deposición que sufre un cambio químico en el agua

ES 2 281 686 T3

a una temperatura de uso para aumentar la afinidad del polisacárido sustituido por un sustrato, polisacárido sustituido que además comprende una o más cadenas de silicona seleccionadas independientemente.

La emulsión debe contener otro componente líquido así como la silicona con componente de perfume disperso o disuelto, preferiblemente un disolvente polar, tal como agua. La emulsión típicamente tiene del 30 al 99,9%, preferiblemente del 40 al 99% del otro componente líquido (por ejemplo agua). Las emulsiones bajas en agua pueden tener por ejemplo del 30 al 60% de agua, preferiblemente del 40 al 55% de agua. Las emulsiones altas en agua pueden tener por ejemplo del 60 al 99,9% de agua, preferiblemente del 80 al 99% de agua. Las emulsiones moderadas en agua pueden tener por ejemplo del 55 al 80% de agua.

La emulsión puede contener un agente emulsificante, preferiblemente un tensioactivo emulsificante para la silicona con el componente de perfume disperso o disuelto y el polisacárido. El agente emulsificante es especialmente uno o más tensioactivos, por ejemplo, seleccionados entre cualquier clase, subclase o tensioactivo(s) específico(s) aquí descrito en cualquier contexto. El agente emulsificante más preferiblemente comprende o está constituido por un tensioactivo no iónico. Además o como alternativa, se pueden incorporar o usarse como agente emulsificante uno o más tensioactivos adicionales seleccionados entre tensioactivos aniónicos, catiónicos, zwitterónicos y anfotéricos.

Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen los análogos (poli)alcoxilados de alcoholes grasos saturados o insaturados que tengan, por ejemplo, de 8 a 22, preferiblemente de 9 a 18, más preferiblemente de 10 a 15 átomos de carbono de promedio en la cadena hidrocarbonosa de los mismos y preferiblemente de promedio de 3 a 11, más preferiblemente de 4 a 9 grupos alquilenoxi. Más preferiblemente, los grupos alquilenoxi se seleccionan independientemente entre etilenoxi, propilenoxi y butilenoxi, especialmente etilenoxi y propilenoxi, o únicamente grupos etilenoxi o poliglucósidos de alquilo como se describe en el documento EP 0 495 176.

Preferiblemente, los análogos (poli)alcoxilados de alcoholes grasos saturados o insaturados tienen un equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de entre 8 y 18. El HLB de un tensioactivo no iónico de alcohol primario polietoxilado puede calcularse mediante

$$HLB = \frac{MW(EO)}{MW(TOT) \times 5} \times 100$$

donde

MW(EO) = el peso molecular de la parte hidrófila (en base al número medio de grupos EO)

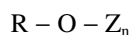
MW(TOT) = el peso molecular de todo el tensioactivo (en base a la longitud media de cadena de la cadena hidrocarbonosa)

Éste es el cálculo clásico de HLB de acuerdo con Griffin (J. Soc. Cosmetic Chemists, 5 (1954) 249-256).

Para no iónicos análogos con una mezcla de grupos hidrófilos etilenoxi (EO), propilenoxi (PO) y/o butilenoxi (BO), se puede usar la siguiente fórmula;

$$HLB = \frac{MW(EO) + 0,57 MW(PO) + 0,4 MW(BO)}{MW(TOT) \times 5}$$

Preferiblemente, los poliglucósidos de alquilo pueden tener la siguiente fórmula;



en la que R es un radical alquilo alifático lineal o ramificado, saturado o insaturado, que tiene de 8 a 18 átomos de carbono o mezclas de los mismos, y Z_n es un radical poliglucosilo con $n = 1,0$ a 1,4 unidades de hexosa o pentosa o mezclas. Los ejemplos preferidos de poliglucósidos de alquilo incluyen GlucoPON^{MC}.

Se incorpora una composición de un componente (especialmente una emulsión) en una composición de tratamiento de la colada o en una composición de tratamiento de la colada como un todo, la relación en peso de silicona sobre el coadyuvante de deposición es preferiblemente de 1:1 a 100:1, más preferiblemente de 5:1 a 20:1. La relación en peso del coadyuvante de deposición sobre el agente emulsificante es de 1:2 a 100:1, preferiblemente de 2:1 a 10:1. Además, en cualquiera de tales composiciones (especialmente componentes de la emulsión) la relación en peso de silicona con componente de perfume disuelto o disperso sobre el agente emulsificante es de 100:1 a 2:1, preferiblemente de 100:3 a 5:1, más preferiblemente de 15:1 a 7:1.

Preferiblemente, la cantidad total de silicona con componente de perfume disuelto o disperso es del 50 al 95%, preferiblemente del 60 al 90%, más preferiblemente del 70 al 85% en peso de la silicona con componente de perfume disuelto o disperso más coadyuvante de deposición más cualquier agente emulsificante.

ES 2 281 686 T3

Procesado de la Emulsión

5 Cuando es en forma de una emulsión, la emulsión se prepara mezclando la silicona con componente de perfume disuelto o disperso, coadyuvante de deposición, otro componente líquido, por ejemplo agua y preferiblemente, también un agente emulsificante, tal como un tensioactivo, especialmente un tensioactivo no iónico, por ejemplo en un mezclador de alta tensión.

10 Sea o no preemulsionada, se puede incorporar la silicona con componente de perfume disuelto o disperso y el coadyuvante de deposición mezclada con otros componentes de una composición de tratamiento de la colada. Preferiblemente, la emulsión aparece en un nivel del 0,0001 al 40%, más preferiblemente del 0,001 al 30%, aún más preferiblemente del 0,1 al 20%, especialmente del 1 al 15% y por ejemplo del 5 al 10% en peso de toda la composición.

15 Cuando se va a incorporar la silicona con componente de perfume disuelto o disperso en una emulsión tal como la descrita anteriormente, la adición de perfume a toda o parte de la silicona se lleva a cabo preferiblemente como un paso de procesado anterior, especial e inmediatamente antes de la formación de la emulsión.

Polisacáridos Sustituídos

20 El coadyuvante de deposición, sea una composición de tratamiento de la colada o un componente, es un polisacárido sustituido.

25 El polisacárido sustituido preferiblemente es soluble en agua o dispersable en agua en la naturaleza y comprende un polisacárido sustituido con al menos un resto de silicona sujeto al material polisacárido mediante un enlace hidrolíticamente estable.

30 En tal polisacárido sustituido, la cadena de silicona se sujeta preferiblemente al polisacárido mediante un enlace covalente estable. Eso significa que la unión de la silicona debería ser suficientemente estable para no sufrir hidrólisis en el entorno del proceso de tratamiento durante la duración de ese proceso. Por ejemplo, en aplicaciones de limpieza de la colada, el polisacárido sustituido debería ser suficientemente estable para que la unión entre la silicona y el polisacárido no sufra hidrólisis en el alcohol de lavado, a la temperatura de lavado, antes de que se haya depositado la silicona sobre el tejido.

35 Preferiblemente, la unión entre la silicona y el polisacárido es tal que la constante de la velocidad de descomposición (K_d) del material en una solución acuosa al 0,01% en peso total del material junto con el 0,1% en peso total de tensioactivo aniónico a una temperatura de 40°C a un pH de 10,5 es tal que $K_d < 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

40 Por soluble en agua, como se usa aquí, lo que se quiere decir es que el material forma una solución isotrópica en adición al agua u otra solución acuosa.

45 Por dispersable en agua, como se usa aquí, lo que se quiere decir es que el material forma una suspensión finamente dividida en adición al agua u otra solución acuosa.

50 Por un aumento en la afinidad del polisacárido sustituido por un sustrato tal como un tejido textil tras un cambio químico, lo que se quiere decir es que en algún momento durante el proceso de tratamiento, la cantidad de material que se ha depositado es mayor cuando el cambio químico está teniendo lugar o ha tenido lugar, en comparación a cuando el cambio químico no ha tenido lugar y no está teniendo lugar, o está teniendo lugar más lentamente, comparación que se hace con todas las condiciones iguales excepto por ese cambio en las condiciones que afecta necesariamente a la velocidad de cambio químico.

55 La deposición sobre un sustrato incluye la deposición por adsorción, co-cristalización, captura y/o adhesión.

La Parte del Polisacárido

55 El polisacárido tiene preferiblemente enlaces β_{1-4} y es una celulosa, un derivado de celulosa, u otro polisacárido de enlaces β_{1-4} que tiene afinidad por la celulosa, tal como el manano y glucomanano.

60 Preferiblemente, el polisacárido solamente tiene enlaces β_{1-4} . Opcionalmente, el polisacárido tiene enlaces además de los enlaces β_{1-4} , tal como enlaces β_{1-3} . Por tanto, aparecen opcionalmente algunos otros enlaces. Los armazones de polisacáridos que incluyen algún material que no es un anillo sacárido también están dentro del ámbito de la presente invención (sea terminal o esté dentro de la cadena del polisacárido).

65 El polisacárido puede ser lineal o ramificado. Muchos polisacáridos que aparecen de forma natural tienen al menos algún grado de ramificación, o en todo caso al menos algunos anillos sacáridos están en forma de grupos laterales suspendidos (que por lo tanto no se recuentan en sí mismos al determinar el grado de sustitución) sobre un armazón de polisacárido.

Un polisacárido comprende una multitud de anillos sacáridos que tienen grupos hidroxilo suspendidos. En los polisacáridos sustituidos de la presente invención, al menos algunos de estos grupos hidroxilo se sustituyen indepen-

dientemente por, o se cambian con, uno o más sustituyentes diferentes, siendo al menos uno una cadena de silicona. El “grado medio de sustitución” para una clase dada de sustituyente significa el número medio de sustituyentes de esa clase por anillo sacárido para la totalidad de las moléculas de polisacárido de la muestra y se determina para todos los anillos de sacárido.

5

El/los Grupo(s) Mejorante(s) de la Deposición

Un grupo mejorante de la deposición es un grupo que sufre un cambio químico en uso, y está sujeto al grupo del agente polisacárido por medio de un enlace covalente estable. Este cambio químico desemboca en un aumento de la afinidad del material por el sustrato y se le hace referencia más a fondo en lo que sigue.

El cambio químico que provoca la afinidad incrementada del sustrato viene causada preferiblemente mediante hidrólisis, perhidrólisis o ruptura de enlaces, catalizada opcionalmente por una enzima u otro catalizador. Es típica la hidrólisis de los grupos sustituyentes unidos a éster.

15

Por enlace éster se quiere significar que el hidrógeno de un grupo -OH se ha sustituido por un sustituyente tal como R'-CO-, R'SO₂- etc para formar un éster de ácido carboxílico, éster de ácido sulfónico (según convenga) etc junto con el oxígeno restante fijado al anillo sacárido. En algunos casos, el grupo R' puede contener por ejemplo un heteroátomo, por ejemplo como un grupo -NH- sujeto al grupo carbonilo, sulfonilo, etc, para que el enlace en su conjunto pueda considerarse como un enlace de uretano, etc. Sin embargo, todavía se interpreta el término enlace éster abarca estas estructuras.

El grado medio de sustitución de estos grupos suspendidos que sufren el cambio químico es preferiblemente de 0,1 a 3 (por ejemplo de 0,3 a 3), más preferiblemente de 0,1 a 1 (por ejemplo de 0,3 a 1).

25

La(s) Cadena(s) de Silicona

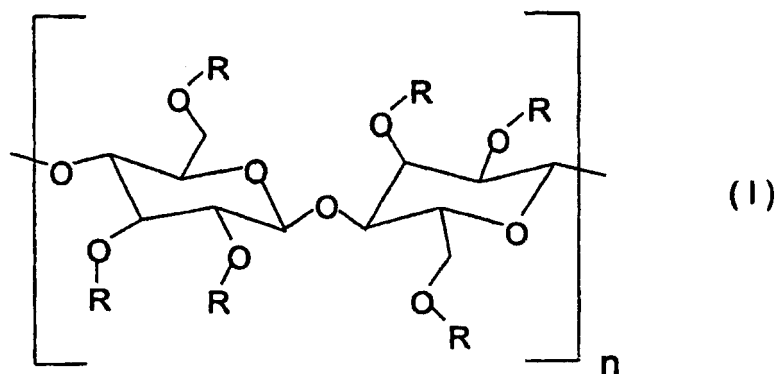
Como se usa aquí la expresión “cadena de silicona” significa un polisiloxano o derivado del mismo. En la sección “Estructura General Preferida” de aquí en adelante, se enumeran diversas cadenas de silicona preferidas y éstas son típicamente adecuadas, se ajuste o no el polisacárido sustituido a la estructura global preferida.

30

Estructuras Generales Preferidas

Los polisacáridos sustituidos preferidos de la invención son polímeros celulósicos de la fórmula (I):

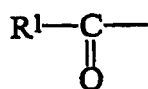
35



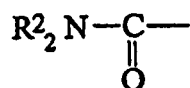
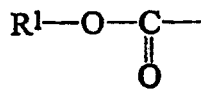
50

(se permiten enlaces β_{1-3} y/u otros enlaces y/u otros grupos en la fórmula anterior (I)) en la que al menos uno o más grupos -OR del polímero se sustituyen o se cambian por cadenas de silicona seleccionadas independientemente y al menos uno o más grupos R se seleccionan independientemente entre los grupos de formulas:

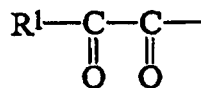
55

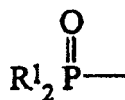
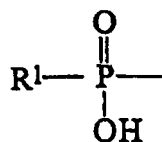
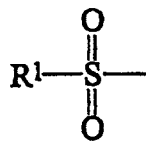
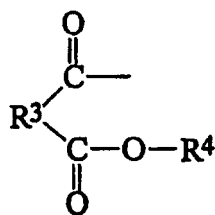


60



65





en las que cada R¹ se selecciona independientemente entre 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 se sustituye opcionalmente por uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre alquilo C₁₋₄, alcoxi C₁₋₁₂ (preferiblemente C₁₋₄), hidroxilo, vinilo y grupos fenilo;

cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno y grupos R¹ como se definen anteriormente;

R³ es un enlace o se selecciona entre grupos alquileo C₁₋₄, alquenileno C₂₋₄ y amileno C₅₋₇ (por ejemplo fenileno), sustituyéndose opcionalmente los átomos de carbono en cualquiera de éstos por uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre alcoxi C₁₋₁₂ (preferiblemente C₁₋₄), vinilo, hidroxilo, halo y grupos amino;

cada R⁴ se selecciona independientemente entre hidrógeno, contra cationes tales como metal alcalino (preferiblemente Na) o ½ Ca o ½ Mg, y grupos R¹ como se definen anteriormente; y

grupos R que junto con el átomo de oxígeno que forma el enlace al respectivo anillo sacárido forma un grupo éster o hemi-éster de un ácido tricarbóxico o policarbóxico mayor u otro ácido complejo tal como ácido cítrico, un aminoácido, un análogo de aminoácido sintético o una proteína;

seleccionándose cualesquiera grupos R entre hidrógeno y otros sustituyentes.

Para despejar cualquier duda, como ya se ha mencionado, en la fórmula (I), algunos de los grupos R pueden tener opcionalmente una o más estructuras, por ejemplo como se ha descrito anteriormente. Por ejemplo, uno o más grupos R pueden ser sencillamente hidrógeno o un grupo alquilo.

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

Se prefieren particularmente de tales grupos el monoacetato, hemisuccinato, y 2-(2-hidroxi-1-oxopropoxi) propanoato. El término "monoacetato" se usa aquí para designar aquellos acetatos, con el grado de sustitución de 1 o menos en una celulosa u otro armazón polisacárido β-1,4.

Se obtienen ésteres de celulosa de hidroxiaácidos usando el anhídrido ácido en solución de ácido acético a 20-30°C y en cualquier caso por debajo de 50°C. Cuando se ha disuelto el producto, se vierte el líquido en agua (316.160 p.e.). Se pueden transformar los tri-ésteres en productos secundarios como con el triacetato. El éster glicólico y el láctico son más comunes.

También puede obtenerse glicolato de celulosa a partir de cloroacetato de celulosa (documento GB-A-320 842) tratando 100 partes con 32 partes de NaOH en alcohol añadido en pequeñas fracciones.

Un procedimiento alternativo para preparar ésteres de celulosa consiste en el desplazamiento parcial del radical ácido en un éster de celulosa mediante tratamiento con otro ácido de constante de ionización mayor (documento FR-A-702 116). El éster se calienta a aproximadamente 100°C con el ácido que, preferiblemente, debería ser un disolvente para el éster. Por este medio se ha obtenido acetato-oxalato de celulosa, tartrato, maleato, piruvato, salicilato y fenilglicolato, y un benzoato-piruvato de celulosa a partir de tribenzoato de celulosa. También se podría hacer de esta forma un acetato-lactato o acetato-glicolato de celulosa. Como ejemplo se calienta acetato de celulosa (10 g) en dioxano (75 ml) que contiene ácido oxálico (10 g) a 100°C durante 2 horas bajo reflujo.

ES 2 281 686 T3

Se preparan múltiples ésteres mediante variaciones de este proceso. Un único éster de celulosa, por ejemplo el acetato, se disuelve en una mezcla de dos (o tres) ácidos orgánicos, cada uno de los cuales tiene una constante de ionización mayor que la del ácido acético ($1,82 \times 10^{-5}$). Se usan disolventes adecuados tal como el ácido propiónico, dioxano y bicloruro de etileno con ácidos sólidos. Si se trata un éster de celulosa mezclado con un ácido éste debería tener una constante de ionización mayor que la de cualquiera de los ácidos que ya están en combinación.

Un acetato-lactato-piruvato de celulosa se prepara a partir de acetato de celulosa, acetilo al 40 por ciento (100 g), en un baño de 125 ml de ácido pirúvico y 125 ml de ácido láctico al 85 por ciento calentando a 100°C durante 18 horas. El producto es soluble en agua y se precipita y se lava con éter-acetona. M.p. $230\text{-}250^{\circ}\text{C}$.

En el caso de aquellos materiales que tienen un armazón de celulosa y grupos éster suspendidos, sin estar ligados a ninguna teoría o explicación particular, los inventores han conjeturado que el mecanismo de deposición es como sigue.

La celulosa es fundamentalmente insoluble en agua. La sujeción de los grupos éster para fabricar un derivado de celulosa provoca la ruptura de los puentes de hidrógeno entre anillos de la cadena o cadenas de celulosa, aumentando así la solubilidad o dispersividad en agua. En el alcohol de tratamiento, los grupos éster se hidrolizan, haciendo que el derivado de celulosa aumente su afinidad por el sustrato, por ejemplo el tejido.

En el caso en que los grupos solubilizadores se sujetan al polisacárido, esto es típicamente mediante enlace covalente y, pueden quedar colgando del armazón o incorporarse a él. El tipo de grupo solubilizador puede cambiar según donde se disponga el grupo con respecto al armazón.

En esta memoria el subíndice "n" usado en las fórmulas generales del polisacárido sustituido es una referencia genérica a un polímero. Aunque "n" puede significar también el número real (medio) de unidades repetidas presentes en el polisacárido, es más significativo hacer referencia a "n" mediante el peso molecular medio numérico.

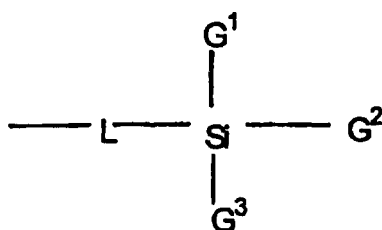
El peso molecular medio numérico (M_n) de la parte del polisacárido sustituido puede estar típicamente en el intervalo de 1.000 a 200.000, por ejemplo de 2.000 a 100.000, por ejemplo, como se midió usando GPC con detección por dispersión de láser en ángulo múltiple.

Las cadenas de silicona preferidas para uso para sustituir o cambiar (dependiendo de la ruta sintética usada para preparar los polisacáridos sustituidos de la invención) al menos un grupo -OR en los compuestos de la fórmula (I) son representativas de cadenas de silicona preferidas para uso en polisacáridos sustituidos usados en la invención en su conjunto, es decir, se ajuste o no la estructura general a la fórmula (I).

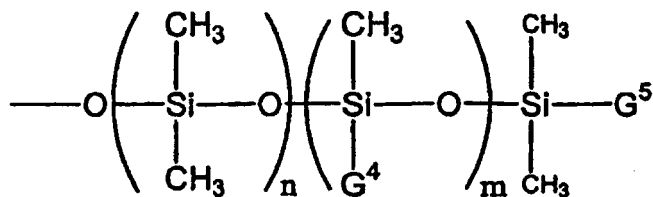
Preferiblemente, el grado medio de sustitución para las cadenas de silicona es de 0,001 a 0,5, preferiblemente de 0,01 a 0,5, más preferiblemente de 0,01 a 0,1, aún más preferiblemente de 0,01 a 0,05.

Incluso más preferiblemente el grado medio de sustitución para las cadenas de silicona es de 0,00001 a 0,1, preferiblemente de 0,001 a 0,04, aún más preferiblemente de 0,001 a 0,01.

Son cadenas de silicona preferidas adecuadas para este uso aquellas de fórmula:



en la que L está ausente o es un grupo de unión y uno o dos de los sustituyentes $\text{G}^1\text{-G}^3$ es un grupo metilo, seleccionándose el resto entre grupos de fórmula



disponiéndose los grupos $\text{-Si(CH}_3)_2\text{O-}$ y los grupos $\text{Si(CH}_3\text{O)(G}^4\text{-)}$ al azar o a modo de bloque, pero preferiblemente al azar.

en la que n está entre 5 y 1.000, preferiblemente entre 10 y 200 y m está entre 0 y 100, preferiblemente entre 0 y 20, por ejemplo entre 1 y 20.

ES 2 281 686 T3

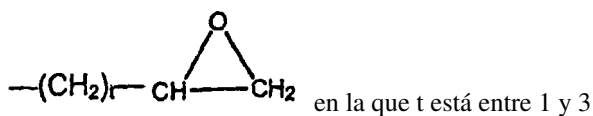
G⁴ se selecciona entre grupos de fórmula:

-(CH₂)_p-CH₃, en la que p está entre 1 y 18

5 -(CH₂)_q-NH-(CH₂)_n-NH₂ en la que q y r están independientemente entre 1 y 3

-(CH₂)_s-NH₂, en la que s está entre 1 y 3

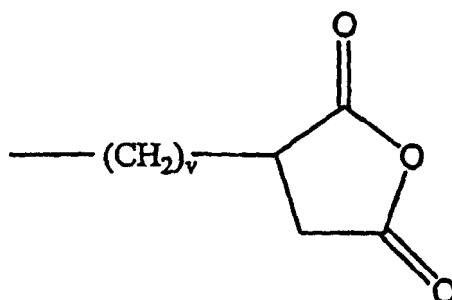
10



-(CH₂)_u-COOH, en la que u está entre 1 y 10

15

20



30

en la que v está entre 1 y 10

-(CH₂ CH₂O)_w-(CH₂)_x H, en la que w está entre 1 y 150, preferiblemente entre 10 y 20 y x está entre 0 y 10;

35

y G⁵ se selecciona independientemente entre hidrógeno, grupos anteriormente definidos por G⁴, -OH, -CH₃ y -C(CH₃)₃.

Otros sustituyentes

40

Además de la(s) cadena(s) de silicona y del/de los grupo(s) suspendido(s) que sufren un cambio químico para aumentar la deposición, opcionalmente también pueden aparecer grupos suspendidos de otros tipos, es decir, grupos que no otorgan un beneficio y que no sufren cambio químico para aumentar la afinidad por el sustrato. Dentro de esa clase de otros grupos está la subclase de grupos para aumentar la solubilidad del material (por ejemplo grupos que son, o contienen uno o más ácido/sal carboxílico libre y/o ácido/sal sulfónico y/o grupos fosfato).

45

Los ejemplos de sustituyentes que aumentan la solubilidad incluyen grupos que contienen carboxilo, sulfonilo, hidroxilo, oxipolietileno y/o oxipolipropileno, así como grupos amino.

50

Los otros grupos suspendidos comprenden preferiblemente del 0% al 65%, más preferiblemente del 0% al 10% del número total de grupos suspendidos. Los grupos que se solubilizan en agua comprenden del 0% al 100% de aquellos otros grupos pero preferiblemente del 0% al 20%, más preferiblemente del 0% al 10%, aún más preferiblemente del 0% al 5% del número total de otros grupos suspendidos.

Rutas sintéticas

55

Como se describe anteriormente, los polisacáridos sustituidos de la presente invención son aquellos de fórmula (I). Además, las cadenas de silicona preferidas, sean para los compuestos de fórmula (I) u otros polisacáridos sustituidos de la invención se sujetan preferiblemente por medio de un grupo ligante "-L-". Este grupo ligante es el residuo de los reactivos usados para formar el polisacárido sustituido.

60

Los polisacáridos sustituidos de la invención pueden fabricarse de este modo:

(a) primero se sustituye un polisacárido con uno o más grupos mejorantes de la deposición; y

65

(b) después se sujetan uno o más grupos de silicona.

Si van a aparecer otros sustituyentes, estos pueden presentarse ya en el polisacárido disponible comercialmente, o sujetarse antes o después del paso (a) y/o (b).

ES 2 281 686 T3

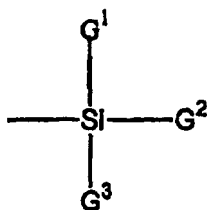
Aunque se pueden invertir los pasos (a) y (b), se prefiere llevar a cabo la reacción primero por medio del paso (a).

El/los grupo(s) mejorante(s) de la deposición se sujeta(n) en el paso (a) de acuerdo con la metodología descrita en el documento WO-A-00/18861.

5

En el paso (b), se hace reaccionar uno o más grupos hidroxilo sobre el polisacárido con un grupo reactivo sujeto a la cadena de silicona, o se transforma(n) el/los grupo(s) hidroxilo en cuestión e otro grupo capaz de reaccionar con un grupo reactivo sujeto a la cadena de silicona. Enumerados más abajo aparecen grupos mutuamente reactivos adecuados. En el caso de grupos hidroxilo, estos deben ser el grupo hidroxilo original del polisacárido. Sin embargo, cualquiera de un par de estos grupos mutuamente reactivos puede aparecer sobre el polisacárido y el otro sujeto a la cadena de silicona, o vice versa, eligiéndose la química de la reacción apropiadamente. En la siguiente descripción, por conveniencia, "PSC" hace referencia a la cadena de polisacárido con o sin grupo(s) mejorante(s) de la deposición y/u otro(s) sustituyente(s) ya sujetos. "SXC" hace referencia al grupo

15



20

25

como se define anteriormente.

Los grupos ligantes -L- preferidos se seleccionan entre los siguientes, en los que preferiblemente, el extremo izquierdo del grupo representado se conecta al anillo sacárido directamente o por medio del oxígeno residual de uno de los grupos -del sacárido original y el extremo derecho se conecta al resto -Si(G¹G²G³). Por tanto, la configuración escrita queda PSC-L-SXC. Sin embargo, la configuración inversa SXC-L-PSC también está dentro del ámbito de esta definición y esto también se menciona cuando sea apropiado.

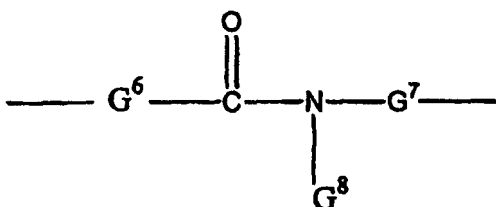
30

Los grupos ligantes -L- preferidos se seleccionan entre amido, éster, éter, uretano, triazina, carbonato, amino y enlaces éster-alquileo.

35

Un enlace amido preferido es:

40



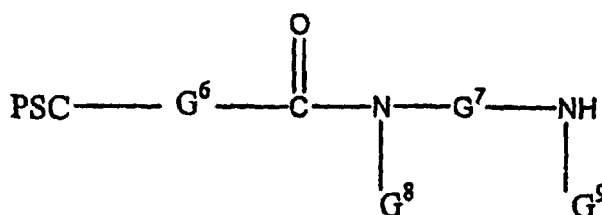
45

donde G⁶ y G⁷ aparecen cada uno opcionalmente y son grupos separadores seleccionados independientemente, por ejemplo seleccionados entre grupos alquileo C₁₋₁₄, arileno, alcoxileno C₁₋₄, un residuo de un resto de óxido de oligo- o poli-etileno, alquilamina C₁₋₄ o grupos poliamino y G⁸ es hidrógeno o alquilo C₁₋₄.

50

El enlace se puede formar haciendo reaccionar

55



60

65

en la que G⁷ y G⁸ son como se definen anteriormente y G⁹ es hidrógeno o alquilo C₁₋₄;

ES 2 281 686 T3

con un compuesto de fórmula:

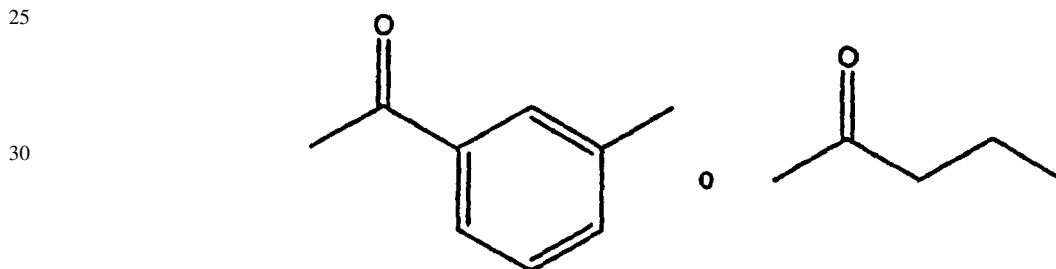


10 en la que G^{11} es hidroxilo, un grupo halo con funcionalidad éster activa, o un grupo saliente adecuado para el desplazamiento nucleófilo tal como imidazol o un grupo que contiene imidazol y en el que G^6 se define aquí anteriormente, o se sustituye $-\text{CO}-\text{G}^{11}$ por un anhídrido ácido. La síntesis de éster activo se describe en M. Bodanszky, "Los Péptidos", Vol.1, Academic Press Inc., 1975, pp 105 ff.

15 El enlace de configuración inversa se puede formar haciendo reaccionar

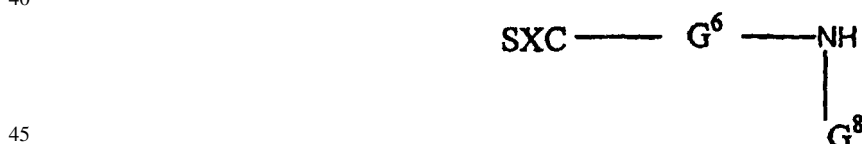


donde G^{12} es un anhídrido ácido carboxílico de anillo abierto, fenileno, o un grupo de fórmula



35 y G^{11} es como se define anteriormente;

con el grupo de fórmula



en la que G^6 y G^8 son como se definen anteriormente.

50 Un enlace éster preferido tiene la fórmula



en la que G^6 y G^7 son como se definen anteriormente, estando G^8 opcionalmente ausente.

60 Éste se puede formar haciendo reaccionar



ES 2 281 686 T3

donde G^{11} y G^{12} son como se definen anteriormente con



5

donde G^6 es como se define anteriormente.

La formación del enlace éster inverso se puede formar haciendo reaccionar

10

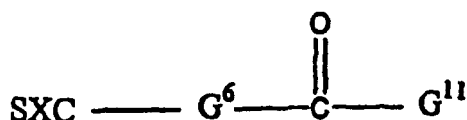


(es decir, el polisacárido modificado opcionalmente con al menos un grupo -OH residual).

15

con

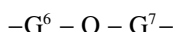
20



en la que G^6 y G^{11} son como se definen anteriormente, o $-\text{CO}-G^{11}$ puede sustituirse por un anhídrido cíclico.

25

Los enlaces éter preferidos tienen la fórmula

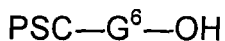


30

en la que G^6 y G^7 son como se definen anteriormente, estando uno opcionalmente ausente.

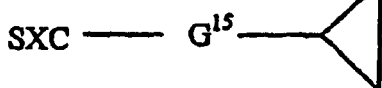
Este enlace puede formarse haciendo reaccionar

35



40

con

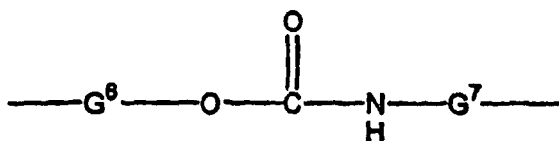


donde G^{15} es alquileo C_{1-4} y G^6 está ausente opcionalmente y es como se define anteriormente.

45

Un enlace uretano preferido es

50



en el que G^6 y G^7 son como se definen anteriormente, estando G^6 opcionalmente ausente (ausente preferiblemente en la configuración PSC-L-SXC).

55

Este enlace puede formarse haciendo reaccionar



60

con



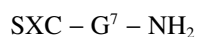
donde G^6 y G^7 son como se definen anteriormente, estando G^6 opcionalmente ausente (ausente preferiblemente en la configuración PSC-L-SXC).

65

También es posible la configuración inversa pero la disposición más sencilla es PSC-L-SXC y donde G^6 está ausente. También es más común cuando G^7 es alquileo.

ES 2 281 686 T3

El último compuesto se fabrica haciendo reaccionar

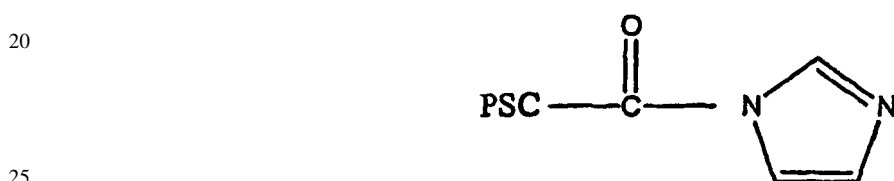


5 donde G^7 es como se define anteriormente,
con fosgeno.

10 Otra vía es hacer reaccionar



15 donde G^6 es como se define anteriormente
con dimidazol de carbonilo para formar

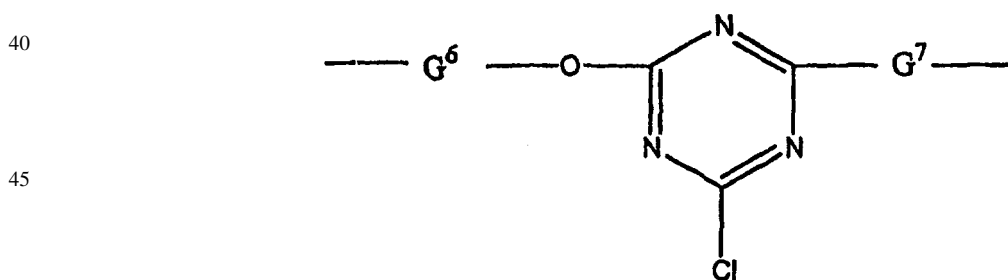


y hacer reaccionar ese producto con



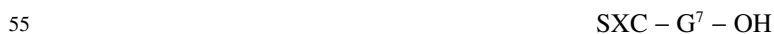
donde G^7 es como se define anteriormente.

35 Los enlaces triazina preferidos tienen la fórmula



50 donde G^6 y G^7 son como se definen anteriormente, estando G^6 opcionalmente ausente.

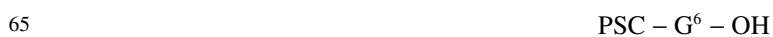
Estos enlaces pueden formarse haciendo reaccionar



ó



donde G^7 es como se define anteriormente con cloruro cianúrico y después con



donde G^6 es como se define anteriormente pero puede estar ausente;

ES 2 281 686 T3

o (-L- inverso) haciendo reaccionar



5

con cloruro cianúrico (cuando G^7 es como se define anteriormente) y después con



10

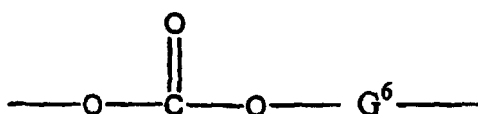
ó



15

Los enlaces carbonato preferidos tienen la fórmula

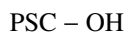
20



25

en la que G^6 es como se define anteriormente.

Este enlace se puede formar haciendo reaccionar



30

con

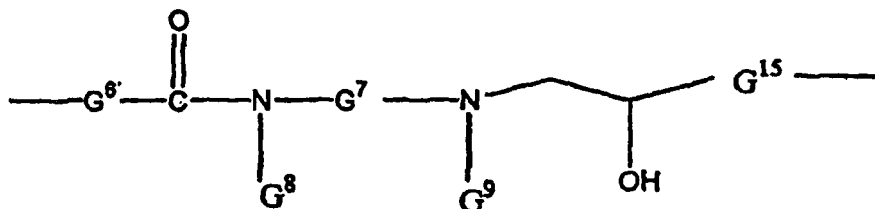


en presencia de dimidazol de carbonilo o fosgeno

35

Los enlaces amino preferidos tienen la fórmula

40

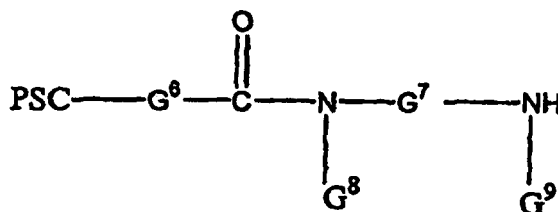


45

en la que G^6 , G^7 , G^8 , G^9 y G^{15} son como se definen anteriormente.

Este enlace se puede formar haciendo reaccionar

50

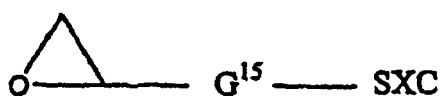


55

60 donde G^6 - G^9 se definen anteriormente;

65

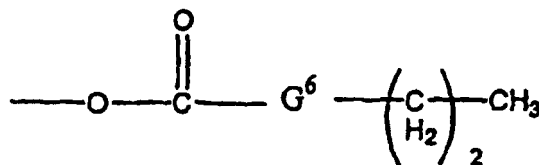
con



donde G^{15} es como se define anteriormente.

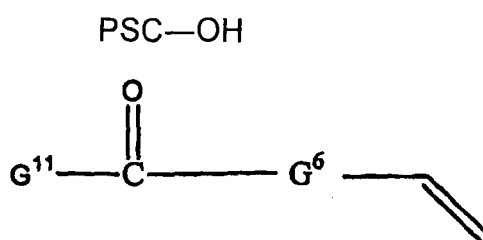
ES 2 281 686 T3

Los enlaces éster-alquileo preferidos tienen la fórmula



en la que G⁶ es como se definen anteriormente.

Estos enlaces pueden prepararse haciendo reaccionar



con

y después hacerlo reaccionar con un compuesto de cadena de silicona terminado en hidrógeno (es decir G⁵ = H) sobre un catalizador de platino.

Composiciones de tratamiento de la colada

Se incorpora la silicona con componente de perfume disuelto o disperso y opcionalmente también, con algún coadyuvante de deposición, en composiciones de la colada, como ingredientes individuales o una composición que es un ingrediente que va a incorporarse en la composición de tratamiento de la colada, especialmente como emulsión. Por ejemplo, tal composición puede también comprender opcionalmente sólo un diluyente (que puede constar de sólido y/o de líquido) y/o además puede comprender un ingrediente activo. Cualquier coadyuvante de deposición se incluye típicamente en dichas composiciones en niveles desde el 0,001% al 10% en peso, preferiblemente desde el 0,005% al 5%, más preferiblemente desde el 0,01% al 3%.

Si el componente está en forma de emulsión, los niveles típicos de inclusión de la emulsión en la composición de tratamiento de la colada son del 0,0001 al 40%, más preferiblemente del 0,001 al 30%, incluso más preferiblemente desde el 0,1 al 20%, especialmente del 1 al 15% y por ejemplo del 5 al 10% en peso de la composición total.

El ingrediente activo de las composiciones preferiblemente es un agente activo de superficie o un agente suavizante de tejidos. Se puede incluir más de un ingrediente activo. Para algunas aplicaciones se puede usar una mezcla de ingredientes activos.

Las composiciones de la invención pueden estar en cualquier forma física, por ejemplo un sólido tal como un polvo o gránulos, un comprimido, una barra sólida, una pasta, gel o líquido, especialmente, un líquido basado en agua. En particular las composiciones se pueden usar en composiciones de la colada, especialmente en composición de la colada líquida, en polvo o comprimido.

Las composiciones de la presente invención preferiblemente son composiciones de la colada, especialmente composiciones de lavado principal (lavado de tejidos) o composiciones suavizantes con aclarado añadido. Las composiciones principales pueden incluir un agente suavizante de tejidos y las composiciones suavizantes de tejidos con aclarado añadido pueden incluir compuestos activos de superficie, particularmente compuestos activos de superficie no iónicos, si es conveniente.

Las composiciones de detergente de la invención pueden contener un compuesto activo de superficie (tensoactivo) que puede elegirse entre compuestos activos de superficie aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfotéricos y zwitteriónicos jabonosos y no jabonosos y mezclas de los mismos. Muchos compuestos activos de superficie adecuados están disponibles y se describen completamente en la literatura, por ejemplo, en "Agentes Activos de Superficie y Detergentes", Volúmenes I y II, por Schwartz, Perry y Berch.

ES 2 281 686 T3

Los compuestos activos detergentes que se pueden usar son jabones y compuestos aniónicos y no iónicos sintéticos no jabonosos.

5 Las composiciones de la invención pueden contener sulfonato de alquilbenceno, particularmente sulfonatos de alquilbenceno lineales que tienen una longitud de cadena de C_8 - C_{15} . Se prefiere si el nivel de sulfonato de alquilbenceno lineal es del 0% en peso total al 30% en peso total, más preferiblemente del 1% en peso total al 25% en peso total, aún más preferiblemente del 2% en peso total al 15% en peso total.

10 Las composiciones de la invención pueden contener otros tensioactivos aniónicos en cantidades adicionales a los porcentajes citados anteriormente. Los expertos en la técnica conocen bien los tensioactivos aniónicos adecuados. Los ejemplos incluyen sulfatos de alquilo primarios, y secundarios, particularmente sulfatos de alquilo primarios C_8 - C_{15} ; éter sulfatos de alquilo; sulfonatos de olefina; xileno sulfonatos de alquilo; sulfosuccinatos de dialquilo; y éster sulfonatos de ácido graso. Se prefieren generalmente las sales sódicas.

15 Las composiciones de la invención pueden contener también tensioactivo no iónico. Los tensioactivos no iónicos que pueden usarse incluyen los etoxilatos de alcohol primarios y secundarios, especialmente los alcoholes alifáticos C_8 - C_{20} etoxilados con una media de 1 a 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol, y más específicamente los alcoholes alifáticos primarios y secundarios C_{10} - C_{15} etoxilados con una media de 1 a 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Los tensioactivos no iónicos no etoxilados incluyen alquilpoliglicósidos, monoéteres de glicerol, 20 y polihidroxiamidas (glucamida).

Se prefiere si el nivel de tensioactivo no iónico es del 0% en peso total al 30% en peso total, preferiblemente del 1% en peso total al 25% en peso total, aún más preferiblemente del 2% en peso total al 15% en peso total.

25 Se puede usar cualquier agente suavizante de tejidos convencional en las composiciones de la presente invención. Los agentes suavizantes pueden ser catiónicos o no iónicos. Si se va a emplear el compuesto suavizante del tejido en una composición de detergente de lavado principal el compuesto típicamente será no iónico. Para uso en la fase de aclarado, serán típicamente catiónicos. Se pueden usar por ejemplo en cantidades del 0,5% al 35%, preferiblemente del 1% al 30%, más preferiblemente del 3% al 25% en peso de la composición.

30 Los compuestos suavizantes de tejidos catiónicos adecuados son materiales de amonio cuaternarios sustancialmente insolubles en agua que comprenden una única cadena larga alquilo o alquenilo que tiene una longitud de cadena media mayor que o igual a C_{20} o, más preferiblemente, compuestos que comprenden un grupo polar principal y dos cadenas alquilo o alquenilo que tienen una longitud de cadena media mayor que o igual a C_{14} . Preferiblemente los 35 compuestos suavizantes de tejidos tienen dos cadenas alquilo o alquenilo de cadena larga teniendo cada una longitud de cadena media mayor que o igual a C_{16} . 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 si los grupos alquilo o alquenilo de cadena larga del compuesto suavizante de tejidos son predominantemente lineales.

40 Los compuestos de amonio cuaternarios que tienen dos grupos alifáticos de cadena larga, por ejemplo, cloruro de diestearildimetil amonio y cloruro de di(alquilo de sebo endurecido) dimetil amonio, se usan ampliamente en composiciones de suavizantes de aclarado disponibles comercialmente. Otros ejemplos de estos compuestos catiónicos se encuentran en la "Serie de Ciencia de Tensioactivos" volumen 34 ed. Richmond 1990, volumen 37 ed. Rubingh 1991 y volumen 53 eds. Cross y Singer 1994, Marcel Dekker Inc. "Nueva York".

45 Se puede usar cualquiera de los tipos convencionales de tales compuestos en las composiciones de la presente invención.

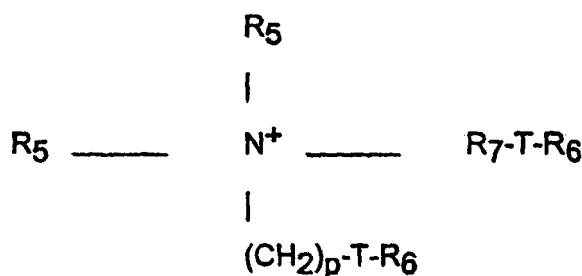
50 Los compuestos suavizantes de tejidos son preferiblemente compuestos que proporcionan un suavizado excelente, y se caracterizan por una temperatura de transición de la fusión de cadena L_β a L_α mayor de 25°C, preferiblemente mayor de 35°C, más preferiblemente mayor de 45°C. Esta transición de L_β a L_α se puede medir mediante calorimetría de análisis diferencial como se define en el "Manual de Bicapas Lipídicas", D Marsh, CRC Press, Boca Ratón, Florida, 1990 (páginas 137 y 337).

55 Los compuestos suavizantes de tejidos sustancialmente insolubles en agua se definen como compuestos suavizantes de tejidos que tienen una solubilidad de menos del $1 \times 10^{-3}\%$ en peso total en agua desmineralizada a 20°C. Los compuestos suavizantes de tejidos tienen preferiblemente una solubilidad de menos del $1 \times 10^{-4}\%$ en peso total, más preferiblemente de menos del 1×10^{-8} al $1 \times 10^{-6}\%$ en peso total.

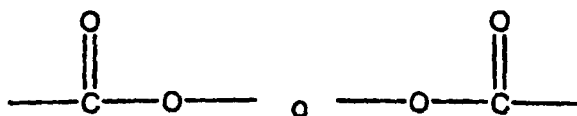
60 Se prefieren especialmente compuestos suavizantes de tejidos catiónicos que son materiales de amonio cuaternarios insolubles en agua que tienen dos grupos alquilo o alquenilo C_{12-22} conectados a la molécula por medio de al menos un enlace éster, preferiblemente dos enlaces éster. Se puede representar un material de amonio cuaternario de enlaces éster mediante la fórmula:

65

ES 2 281 686 T3



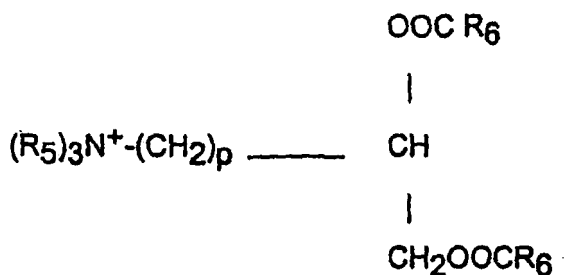
en la que cada grupo R_5 se selecciona independientemente entre grupos alquilo o hidroxialquilo C_{1-4} o grupos alquenoilo C_{2-4} ; cada grupo R_6 se selecciona independientemente entre grupos alquilo o alquenoilo C_{8-28} ; y en la que R_7 es un grupo alqueno lineal o ramificado de 1 a 5 átomos de carbono, T es



y p es 0 o un número entero de 1 a 5.

El cloruro de di(seboxiloxietil) dimetil amonio y/o su análogo de sebo endurecido es un compuesto especialmente preferido de esta fórmula.

Un segundo tipo preferido de material de amonio cuaternario se puede representar mediante la fórmula:



en la que R_5 , p y R_6 son como se definen anteriormente.

Un tercer tipo preferido de material de amonio cuaternario son los derivados de trietanolamina (en lo que sigue referidos como "quat TEA") como se describe por ejemplo en el documento US 3915867 y representado mediante la fórmula:



en la que T es H o (R_8-CO-) donde el grupo R_8 se selecciona independientemente entre grupos alquilo o alquenoilo C_{8-28} y R_9 es grupos alquilo o hidroxialquilo C_{1-4} o grupos alquenoilo C_{2-4} . Por ejemplo, disboéster de N-metil-N,N,N-trietanolamina o cloruro o metosulfato di-seboéster endurecido de amonio cuaternario. Los ejemplos de quats TEA disponibles comercialmente incluyen Rewoquat WE18 y Rewoquat WE20, ambos parcialmente insaturados (de WITCO), Tetranyl AOT-1, completamente saturado (de KAO) y Stepantex VP 85, completamente saturado (de Stepan).

Es conveniente que el material de amonio cuaternario sea biológicamente biodegradable.

Los materiales preferidos de esta clase tales como el cloruro de 1,2-bis(seboiloxi endurecido)-3-trimetilamonio propano y sus procedimientos de preparación se describen, por ejemplo, en el documento US 4 137 180 (Lever Brothers Co). Estos materiales comprenden preferiblemente pequeñas cantidades del monoéster correspondiente como se describe en el documento US 4 137 180, por ejemplo, cloruro de 1-seboiloxi endurecido-2-hidroxi-3-trimetilamonio propano.

Otros agentes suavizantes catiónicos útiles son sales de alquil piridina y especies de imidazolina sustituidas. También son útiles las aminas primarias, secundarias y terciarias y los productos de condensación de ácidos grasos con alquilpoliaminas.

ES 2 281 686 T3

Las composiciones pueden contener adicional o alternativamente suavizantes de tejidos catiónicos solubles en agua, como se describe en el documento GB 2 039 556B (Unilever).

5 Las composiciones pueden comprender un compuesto suavizante de tejidos catiónico y un aceite, por ejemplo como se describe en el documento EP-A-0829531.

Las composiciones pueden contener adicional o alternativamente suavizantes de tejidos no iónicos tales como lanolina y derivados de la misma.

10 También son compuestos suavizantes adecuados las lecitinas y otros fosfolípidos.

En las composiciones suavizantes de tejidos debe aparecer agente estabilizante no iónico. Pueden aparecer agentes estabilizantes no iónicos adecuados tales como alcoholes lineales C₈ a C₂₂ alcoxilados con 10 a 20 moles de óxido de alquileno, alcoholes C₁₀ a C₂₀, o mezclas de los mismos. Otros agentes estabilizantes incluyen los polímeros desfloclados como se describen en los documentos EP 0415698A2 y EP 0458599 B1.

20 Ventajosamente el agente estabilizante no iónico es un alcohol lineal C₈ a C₂₂ alcoxilado con 10 a 20 moles de óxido de alquileno. Preferiblemente, el nivel de estabilizante no iónico está dentro del intervalo del 0,1 al 10% en peso, más preferiblemente del 0,5 al 5% en peso, aún más preferiblemente del 1 al 4% en peso. La relación molar del compuesto de amonio cuaternario y/u otro agente suavizante catiónico sobre el agente estabilizante no iónico está apropiadamente dentro del intervalo de 40:1 a aproximadamente 1:1, preferiblemente dentro del intervalo de 18:1 a aproximadamente 3:1.

25 La composición puede contener también ácidos grasos, por ejemplo ácidos monocarboxílicos alquilo o alqueno C₈ a C₂₄ o polímeros de los mismos. Preferiblemente se usan ácidos grasos saturados, en particular, ácidos grasos C₁₆ a C₁₈ de sebo endurecido. Preferiblemente el ácido graso no está saponificado, más preferiblemente el ácido graso es libre, por ejemplo, ácido oleico, ácido láurico o ácido graso de sebo. El nivel de material de ácido graso es preferiblemente de más del 0,1% en peso, más preferiblemente de más del 0,2% en peso. Las composiciones concentradas pueden comprender del 0,5 al 20% en peso de ácido graso, más preferiblemente del 1% al 10% en peso. 30 La relación de peso del material de amonio cuaternario u otro agente suavizante catiónico sobre el material de ácido graso es preferiblemente de 10:1 a 1:10.

También es posible incluir ciertos tensioactivos catiónicos mono-alquilo que se pueden usar en composiciones de lavado principal para tejidos. Los tensioactivos catiónicos que se pueden usar incluyen sales amónicas cuaternarias de 35 la fórmula general R₁R₂R₃R₄N⁺ X en la que los grupos R son cadenas hidrocarbonosas largas o cortas, típicamente grupos alquilo, hidroxialquilo o alquilo etoxilados, y X es un contra-ión (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 distintos, son grupos metilo o hidroximetilo); y ésteres catiónicos (por ejemplo, ésteres de colina). 40

La elección del compuesto activo en superficie (tensioactivo), y la cantidad presente, dependerá del uso previsto de la composición del detergente. En composiciones de lavado de tejidos, se pueden elegir distintos sistemas tensioactivos, como sabe bien el formulador experto, para productos de lavado a mano y para productos pensados para uso en 45 distintos tipos de lavadora.

La cantidad total de tensioactivo presente también dependerá del uso final previsto y puede ser tan alto como el 60% en peso total, por ejemplo, en una composición para lavar tejidos a mano. En composiciones para lavado de tejidos a máquina, generalmente es apropiada una cantidad del 5 al 40% en peso total. Las composiciones comprenderán típicamente al menos el 2% en peso total de tensioactivo, por ejemplo el 2-60%, preferiblemente el 15-40%, más 50 preferiblemente el 25-35%.

Las composiciones de detergente adecuadas para uso en la mayoría de lavadoras automáticas de tejidos contienen generalmente tensioactivo aniónico no jabonoso, o tensioactivo no iónico, o combinaciones de los dos en cualquier 55 relación adecuada, opcionalmente junto con jabón.

Las composiciones de la invención, cuando se usan como composiciones de lavado de tejidos de lavado principal, generalmente contendrán además uno o más coadyuvantes de detergencia. La cantidad total de coadyuvante de detergencia en las composiciones oscilará típicamente del 5 al 80% en peso total, preferiblemente del 10 al 60% en peso 60 total.

Las cargas inorgánicas que pueden aparecer incluyen carbonato sódico, si se desea en combinación con una semilla de cristalización para carbonato cálcico, como se describe en el documento GB 1 437 950 (Unilever); aluminosilicatos cristalinos y amorfos, por ejemplo, zeolitas como se describe en el documento GB 1 437 201 (Henkel), aluminosilicatos amorfos como se describe en el documento GB 1 437 202 (Henkel) y aluminosilicatos mixtos cristalinos/amorfos 65 como se describe en el documento GB 1 470 250 (Procter y Gamble); y silicatos estratificados como se describe en el documento EP 164 514B (Hoechst). También son adecuados para uso con esta invención los coadyuvantes de fosfato inorgánico, por ejemplo, ortofosfato sódico, pirofosfato y tripilfosfato.

ES 2 281 686 T3

Las composiciones de la invención contienen preferiblemente un metal alcalino, preferiblemente sodio, coadyuvante de aluminosilicato. Los aluminosilicatos sódicos pueden incorporarse generalmente en cantidades desde el 10 al 70% en peso (base anhidro), preferiblemente del 25 al 50% en peso total.

5 El aluminosilicato de metal alcalino puede ser cristalino o amorfo o mezclas de los mismos, que tienen 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 algo de agua unida y se requiere que tengan una capacidad de intercambio iónico de calcio de al menos 50 mg CaO/g. Los aluminosilicatos sódicos preferidos contienen 1,5-3,5 unidades de SiO_2 (en la fórmula anterior). Ambos materiales cristalinos y amorfos pueden prepararse fácilmente mediante la reacción entre silicato sódico y aluminato sódico, como se describe ampliamente en la literatura. Se describen coadyuvantes de detergencia de intercambio iónico de aluminosilicato sódico cristalino adecuados, por ejemplo, en el documento GB 1 429 143 (Procter y Gamble). Los aluminosilicatos sódicos preferidos de este tipo son las zeolitas A y X bien conocidas disponibles comercialmente, y mezclas de las mismas.

15 La zeolita puede ser la zeolita 4A disponible comercialmente usada ahora ampliamente en detergentes en polvo de la colada. Sin embargo, según una forma de realización preferida de la presente invención, el coadyuvante de zeolita incorporado en las composiciones de la invención es una zeolita P (zeolita MAP) máxima de aluminio como se describe y reivindica en el documento EP 384 070A (Unilever). La zeolita MAP se define como un aluminosilicato de metal alcalino del tipo P de zeolita que tiene una relación de peso de sílica sobre aluminio que no supera 1,33, preferiblemente dentro del intervalo de 0,90 a 1,33, y más preferiblemente dentro del intervalo de 0,90 a 1,20.

20 Se prefiere especialmente la zeolita MAP que tiene una relación de peso de sílica sobre aluminio que no supera 1,07, más preferiblemente aproximadamente 1,00. La capacidad de unión al calcio de la zeolita MAP es generalmente de al menos 150 mg CaO por g de material anhidro.

25 Las cargas orgánicas que pueden aparecer 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, carboximetiloxi succinatos, carboximetiloxi malonatos, dipicolinatos, hidroxietiliminodiacetatos, alquil y alquencilmalonatos y succinatos; y sales de ácidos grasos sulfonados. Esta lista no pretende ser exhaustiva.

30 Son cargas orgánicas especialmente preferidas los citratos, usados adecuadamente en cantidades del 5 al 30% en peso total, preferiblemente del 10 al 25% en peso total; y polímeros acrílicos, más especialmente copolímeros acrílicos/maleicos, usados adecuadamente en cantidades del 0,5 al 15% en peso total, preferiblemente del 1 al 10% en peso total.

35 Las cargas, tanto inorgánicas como orgánicas, aparecen preferiblemente en forma de sal de metal alcalino, especialmente sal sódica.

40 Las composiciones de acuerdo con la invención pueden también contener adecuadamente un sistema de blanqueo. Las composiciones de lavado de tejidos pueden convenientemente contener compuestos de blanqueo peroxi, por ejemplo, persales inorgánicas o peroxiácidos orgánicos, capaces de producir peróxido de hidrógeno en solución acuosa.

45 Los compuestos de blanqueo peroxi adecuados incluyen peróxidos orgánicos tales como peróxido de urea, y persales inorgánicas tales como los perboratos, percarbonatos, perfosfatos, persilicatos y persulfatos de metal alcalino. Las persales inorgánicas preferidas son el perborato, monohidrato y tetrahidrato sódico, y el percarbonato sódico.

50 Se prefiere especialmente el percarbonato sódico que tiene un revestimiento protector contra la desestabilización por humedad. El percarbonato sódico que tiene un revestimiento protector que comprende metaborato sódico y silicato sódico se describe en el documento GB 2 123 044B (Kao).

55 El compuesto de blanqueo peroxi aparece convenientemente en una cantidad del 0,1 al 35% en peso total, preferiblemente del 0,5 al 25% en peso total. El compuesto de blanqueo peroxi se puede usar junto con un activador del blanqueo (precursor de blanqueo) para mejorar la acción de blanqueo a temperaturas de lavado bajas.

60 Los precursores de blanqueo preferidos son precursores del ácido peroxycarboxílico, más especialmente precursores del ácido paracético y precursores del ácido pernoanoico. Son precursores de blanqueo especialmente preferidos adecuados para uso en la presente invención la etilendiamina de N,N,N',N'-tetracetilo (TAED) y el sulfonato de nonaioxibenceno sódico (SNOBS). También son de interés los nuevos precursores de blanqueo de fosfonio y amonio cuaternarios descritos en el documento US 4 751 015 y US 4 818 426 (Lever Brothers Co) y el documento EP 402 971A (Unilever), y los precursores de blanqueo catiónicos descritos en los documentos EP 284 292A y EP 303 520A (Kao).

65 El sistema de blanqueo se puede suplementar con o sustituir por un peroxiácido. Se pueden encontrar ejemplos de tales perácidos en los documentos US 4 686 063 y US 5 397 501 (Unilever). Un ejemplo preferido es la clase de perácidos imido peroxycarboxílicos descritos en los documentos EP A 325 288, EP A 349 940, DE 382 3172 y EP

ES 2 281 686 T3

325 289. Un ejemplo particularmente preferido es el ácido ftalimido peroxi caproico (PAP). Tales peroxidados aparecen adecuadamente al 0,1-12%, preferiblemente al 0,5-10%.

5 También puede aparecer un estabilizante del blanqueo (secuestrador del metal de transición). Los estabilizantes del blanqueo adecuados incluyen tetracetato de etilendiamina (EDTA), los polifosfonatos tales como Dequest (Marca Comercial) y estabilizantes no fosfatados tales como EDDS (ácido etilen diamino di-succínico). Estos estabilizantes del blanqueo también son útiles para eliminar manchas especialmente en productos que contienen bajos niveles de especies blanqueantes o especies no blanqueantes.

10 Un sistema de blanqueo especialmente preferido comprende un compuesto de blanqueo peroxi (preferiblemente percarbonato sódico opcionalmente junto con un activador del blanqueo), y un catalizador de blanqueo del metal de transición como se describe y reivindica en los documentos EP 458 397A, EP 458 398A y EP 509 787A (Unilever).

15 Las composiciones de acuerdo con la invención también pueden contener una o más enzima(s). Las enzimas adecuadas incluyen las proteasas, amilasas, celulasas, oxidasas, peroxidadas y lipasas utilizables para la incorporación en composiciones de detergentes. Las enzimas proteolíticas (proteasas) preferidas son, materiales proteicos catalíticamente activos que degradan o alteran tipos de proteínas de manchas cuando aparecen 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.

20 En la presente invención están disponibles y se pueden usar las enzimas proteolíticas o proteasas de diversas calidades y orígenes y que tengan actividad en diversos intervalos de pH de 4-12. Son ejemplos de enzimas proteolíticas adecuadas las subtilisinas que se obtienen de cepas particulares de *B. subtilis* y *B. licheniformis*, tal como la subtilisina disponible comercialmente Maxatase (Marca Comercial), suministrada por Genencor International N.V., Delft, Holanda, y Alcalase (Marca Comercial), suministrada por Novozymes Industri A/S, Copenhagen, Dinamarca.

30 Es particularmente adecuada una proteasa obtenida de una cepa de Bacillus que tiene una actividad máxima a lo largo del intervalo de pH de 8-12, estando disponible comercialmente, por ejemplo, de Novozymes Industri A/S bajo los nombres comerciales registrados de Esperase (Marca Comercial) y Savinase (Marca Comercial). La preparación de éstas y enzimas análogas se describe en el documento GB 1 243 785. Otras proteasas comerciales son Kazusase (Marca Comercial obtenible de Showa-Denko de Japón), Optimase (Marca Comercial de Miles Kall-Chemie, Hannover, Alemania Occidental), y Superase (Marca Comercial obtenible de Pfizer de EE.UU.)

35 Las enzimas de detergencia se emplean habitualmente en forma granular en cantidades de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 3,0% en peso total. Sin embargo, se puede usar cualquier forma física adecuada de enzima.

40 Las composiciones de la invención pueden contener metal alcalino, preferiblemente carbonato sódico, para aumentar la detergencia y facilidad de procesado. El carbonato sódico puede aparecer adecuadamente en cantidades que oscilan del 1 al 60% en peso total, preferiblemente del 2 al 40% en peso total. Sin embargo, las composiciones que contienen poco o nada de carbonato sódico también están dentro del alcance de la invención.

45 Se puede mejorar el flujo de polvo mediante la incorporación de una pequeña cantidad de estructurante de polvo, por ejemplo, un ácido graso (o jabón de ácido graso), un azúcar, un acrilato o un copolímero de acrilato/maleato, o silicato sódico. Un estructurante de polvo preferido es el jabón de ácido graso, presente adecuadamente en una cantidad del 1 al 5% en peso total.

50 Otros materiales que pueden aparecer en composiciones de detergentes de la invención incluyen el silicato sódico; agentes antirredeposición tales como polímeros celulósicos; polímeros liberadores de suciedad; sales inorgánicas tales como sulfato sódico; o potenciadores de espuma cuando sea apropiado; enzimas proteolíticas y lipolíticas; colorantes; motas coloreadas; fluorescentes y polímeros desacoplantes. Esta lista no pretende ser exhaustiva. Sin embargo, muchos de estos ingredientes se liberarán mejor como grupos de agente de beneficio en materiales de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

55 Cuando se diluye la composición del detergente en el alcohol de lavado (durante un ciclo de lavado típico) dará típicamente un pH del alcohol de lavado de 7 a 10,5 para un detergente de lavado principal.

60 Las composiciones de detergentes particulados se preparan adecuadamente aplicando en seco una mezcla de ingredientes compatibles insensibles al calor, y luego rociando o dosificando después aquellos ingredientes inadecuados para procesar por medio de la mezcla. El formulador de detergentes experto no tendrá dificultad en decidir que ingredientes deberían incluirse en la mezcla y cuales no.

65 Las composiciones de detergentes particulados de la invención tienen preferiblemente una densidad volumétrica de al menos 400 g/l, más preferiblemente de al menos 500 g/l. Las composiciones especialmente preferidas tienen densidades volumétricas de al menos 650 g/litro, más preferiblemente de al menos 700 g/litro.

Tales polvos se pueden preparar mediante densificación post-tower o polvos secados por pulverización, o mediante procedimientos totalmente non-tower tales como mezclado en seco y granulación; en ambos casos se puede usar

ES 2 281 686 T3

ventajosamente un mezclador/granulador de alta velocidad. Se describen procesos que usan mezclador/granuladores de alta velocidad, por ejemplo, en los documentos EP 340 013A, EP 367 339A, EP 390 251A y EP 420 317A (Unilever).

Las composiciones de detergente líquido se pueden preparar añadiendo los ingredientes esenciales y opcionales del mismo en cualquier orden deseado para proporcionar composiciones que contengan componentes en las condiciones requeridas. Las composiciones líquidas de acuerdo con la presente invención también pueden estar en forma compacta que significa que contendrá un nivel más bajo de agua comparado con un detergente líquido convencional.

Formas del producto

Las formas del producto incluyen polvos, líquidos, geles, comprimidos, cualquiera de los cuales se incorpora opcionalmente en un sobrecito hidrosoluble o que se dispersa en agua. Los medios para fabricar cualquiera de las formas del producto se conocen bien en la técnica. Si la silicona y el polisacárido sustituido se van a incorporar en un polvo (el polvo opcionalmente en forma de comprimidos), estén o no preemulsionados, se incluyen opcionalmente en un componente granular diferente, por ejemplo, que contiene también un material orgánico o inorgánico hidrosoluble, o en forma encapsulada.

Sustrato

El sustrato puede ser cualquier sustrato sobre el que sea deseable depositar siliconas y transmitirle un perfume, y que está sujeto a tratamiento tal como un proceso de lavado o aclarado.

En particular, el sustrato puede ser un tejido textil. Se ha hallado que se logran resultados particulares buenos al usar un sustrato de tejido natural tal como algodón, o mezclas de tejidos que contengan algodón.

Tratamiento

El tratamiento del sustrato con el material de la invención puede hacerse mediante cualquier procedimiento adecuado tal como lavado, remojado o aclarado del sustrato.

El tratamiento implicará típicamente un procedimiento de lavado o aclarado tal como tratamiento en el ciclo principal de lavado o aclarado de una lavadora e implica poner en contacto el sustrato con un medio acuoso que comprenda el material de la invención.

La presente invención se explicará ahora en más detalle mediante referencia a los siguientes ejemplos no limitantes:

En los siguientes ejemplos en los que se mencionan porcentajes, esto se sobreentenderá como porcentaje en peso. En las siguientes tablas en las que los valores no acumulan 100 éstos han de entenderse como partes en peso.

Ejemplo A

Síntesis de muestra de un monoacetato de celulosa unido a éster (CMA) con silicona incrustada

Se esparció fuente de polidimetilsiloxano terminado en monocarboxidecilo (PDMS) (PM 5.000: 1,5 g, 0,23 mmoles) en dimetilacetamida (10 cm³) mediante agitación vigorosa en nitrógeno. Después se añadió carbonildimidazol (37 mg, 0,23 mmoles) y la dispersión se calentó agitando a 70°C en nitrógeno durante dos horas. Luego se añadió una solución de monoacetato de celulosa (GS 0,58; 1 g, 5,3 equivalentes mmol en base a los grupos hidroxilo primarios) en dimetilacetamida (10 cm³) y se siguió agitando y calentando durante otras 20 horas. Después de este periodo se filtró la mezcla y el filtrado se añadió a acetona agitándose vigorosamente para dar un precipitado blanco. Este precipitado se filtró, se lavó con acetona y se secó al vacío para dar un polímero blanco (1,01 g). A partir del ¹H NMR del polímero (tras la hidrólisis de DCl al 20% en D₂O durante 2 horas a 80°C) y normalizando la integración de los protones anoméricos a la unidad y el grupo acetato a 0,58 la integración del grupo Si-CH₃ (a 0,0 ppm) da un grado de sustitución global (GS) de grupos siloxano de 0,0015 (de aquí en adelante referidos como "Polímero A").

Ejemplo 1

Se hicieron lavados modelo en 200 ml, se prepararon y trataron tarros como sigue:

Por tarro

- 0,1 litro de alcohol de lavado
- suficiente composición para dar 3,0 mg de silicona por gramo de algodón
- 1 trozo de algodón mercerizado de 20 x 20 cm

ES 2 281 686 T3

- lavado a 40°C durante 30 minutos, agitador de botellas a velocidad de agitación de aproximadamente 100 batidos por minuto
 - aclarado, en 2 x 200 ml de agua corriente (dureza nominal 24°FH).
- Tejido secado o/n sobre una superficie de temperatura ambiente.

El alcohol de lavado para el ejemplo 1 y el control fue como sigue:

Ingrediente	Cantidad en g/l en agua	
	Ejemplo 1	Control
Alcohol de lavado		
NaCl	0,6	0,6
Tripolifosfato sódico	0,66	0,66
Na ₂ CO ₃	0,75	0,75
Sulfonato de alquil benceno de Na	0,6	0,6
No iónico	0,19	0,19
Emulsión preformada (2% en H₂O)		
No iónico**	0,009	0,009
PDMS***	0,18	0,18
Polímero A	0,018 (dosificado después)	-

* Alcohol graso C10 medio toxilado con una media de 6 unidades de óxido de etileno.

** Tensioactivo no iónico simperónico A7, de shell

*** El aceite de silicona de polidimetilsiloxano (PDMS) se premezcló con un perfume de detergente en polvo registrado en una relación de peso de 20:1 de PDMS:perfume.

Después se analizó la deposición de silicona de los tejidos de acuerdo con el siguiente protocolo:

- Extracción de siliconas del tejido mediante disolvente. Usar 10 ml de THF/g de algodón
- Extraer a temperatura ambiente durante 24 horas con agitación constante
- Analizar niveles de silicona en THF mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), usando un detector de dispersión de luz evaporativa.

Se usó un procedimiento análogo para detectar la deposición de perfume.

ES 2 281 686 T3

El análisis de deposición dio los siguientes resultados

Resultados dosis estimada = 3 mg/g

5

Silicona	% depósito
Control	5,49
Ejemplo 1	33,7

10

15

Perfume	% depósito (unidades)
Control	667
Ejemplo 1	1084

20

Especificación de materia prima:

25

Componente	Especificación
Polímero A	Material Especificado en el Ejemplo A.
No iónico** (como anteriormente)	Un tensioactivo no iónico.....

30

35

40

45

50

55

60

65

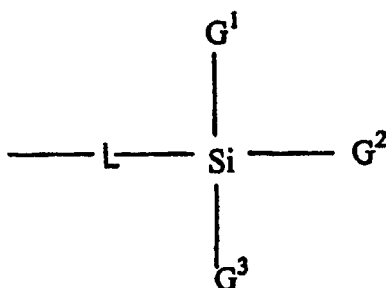
REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende una silicona que tiene un componente de perfume disuelto o disperso en ella y un coadyuvante de deposición, en la que el coadyuvante de deposición es un polisacárido sustituido.
2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la silicona tiene una viscosidad de 20 mPas a 300.000 mPas.
3. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que la relación de componente de perfume disuelto y/o disperso total respecto de la silicona es de 1:10.000 a 1:5, preferiblemente de 1:1.000 a 1:10.
4. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que comprende un perfume que comprende el componente de perfume, y un vehículo o transportador para ello, disolviéndose o dispersándose además al menos parte del vehículo o transportador en la silicona, siendo la relación de todas las partes dispersas y disueltas del perfume respecto de la silicona de 1:1.000 a 2:1, preferiblemente de 1:100 a 1:5, más preferiblemente de 1:50 a 1:10.
5. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que la silicona se selecciona entre siloxanos de polidialquilo, aminoderivados de los mismos, y mezclas de los mismos.
6. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que el coadyuvante de deposición es un polisacárido sustituido que comprende uno o más restos para aumentar la afinidad por un tejido, especialmente algodón o un tejido que contenga algodón y uno o más restos de silicona.
7. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que la silicona con componente de perfume disuelto o disperso y el coadyuvante de deposición está en forma de emulsión.
8. Una emulsión de acuerdo con la reivindicación 7, que además comprende un agente emulsionante.
9. Una emulsión de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el agente emulsionante comprende un tensioactivo no iónico.
10. Una emulsión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en la que la cantidad total de silicona con componente de perfume disuelto o disperso es del 50 al 95%, preferiblemente del 60 al 90%, más preferiblemente del 70 al 85% en peso de la silicona con componente de perfume disuelto o disperso más coadyuvante de deposición más cualquier agente emulsionante.
11. Una emulsión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en la que la emulsión comprende del 30 al 99,9%, preferiblemente del 40 al 99% de otro componente líquido, preferiblemente un disolvente polar, más preferiblemente agua.
12. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en la que la relación de peso de silicona con componente de perfume disuelto o disperso respecto del agente emulsionante es de 100:1 a 2:1, preferiblemente de 100:3 a 5:1, más preferiblemente de 15:1 a 7:1.
13. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que la relación de peso de silicona con componente de perfume disuelto o disperso respecto del coadyuvante de deposición es de 1:1 a 100:1, preferiblemente de 5:1 a 20:1.
14. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que el coadyuvante de deposición es un polisacárido sustituido que comprende de uniones β_{1-4} unidas covalentemente sobre el resto polisacárido del mismo, al menos un grupo mejorante de la deposición que sufre un cambio químico en el agua a una temperatura de uso para aumentar la afinidad del polisacárido sustituido por un sustrato, polisacárido sustituido que además comprende una o más cadenas de silicona seleccionadas independientemente.
15. Una composición como se reivindica en la reivindicación 14, en la que el polisacárido sustituido comprende solamente uniones β_{1-4} .
16. Una composición como se reivindica en la reivindicación 14 o la reivindicación 15, en la que el polisacárido sustituido comprende uniones adicionales.
17. Una composición de acuerdo con la reivindicación 16, en la que el polisacárido sustituido comprende uniones β_{1-4} y β_{1-3} .
18. Una composición de acuerdo con la reivindicación 17, en la que la relación de peso de uniones β_{1-3} a β_{1-4} es de 1:100 a 1:2.

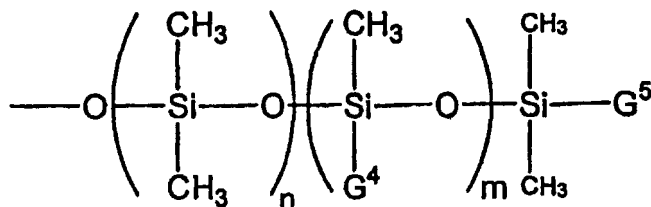
ES 2 281 686 T3

19. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18, en la que el grado medio de sustitución de la(s) cadena(s) de silicona sobre el polisacárido sustituido es de 0,001 a 0,5, preferiblemente de 0,01 a 0,5, más preferiblemente de 0,01 a 0,1, aún más preferiblemente de 0,01 a 0,05.

5 20. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14 a 19, en la que la(s) cadena(s) de silicona del polisacárido sustituido se selecciona(n) independientemente entre las de fórmula:



en la que L está ausente o es un grupo de unión y uno o dos de entre los sustituyentes G¹-G³ es un grupo metilo, seleccionándose el resto entre grupos de fórmula



disponiéndose los grupos -Si(CH₃)₂O- y los grupos Si(CH₃O)(G⁴)- al azar o a modo de bloque, pero preferiblemente al azar.

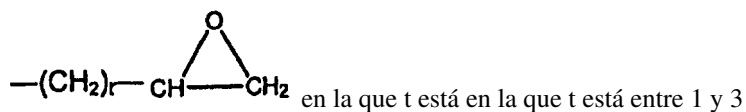
en la que n está entre 5 y 1.000, preferiblemente entre 10 y 200 y m está entre 0 y 100, preferiblemente entre 0 y 20, por ejemplo entre 1 y 20.

G⁴ se selecciona entre grupos de fórmula:

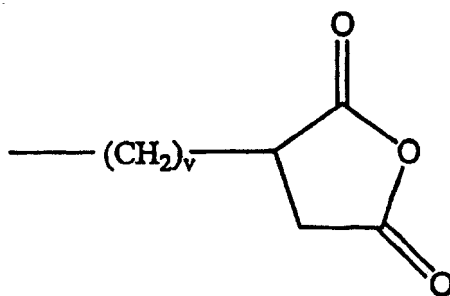
-(CH₂)_p-CH₃, en la que p está entre 1 y 18

-(CH₂)_q-NH-(CH₂)_r-NH₂ en la que q y r están independientemente entre 1 y 3

-(CH₂)_s-NH₂, en la que s está entre 1 y 3



-(CH₂)_u-COOH, en la que u está entre 1 y 10



en la que v está entre 1 y 10, y

-(CH₂ CH₂O)_w-(CH₂)_x H, en la que w está entre 1 y 150, preferiblemente entre 10 y 20 y x está entre 0 y 10;

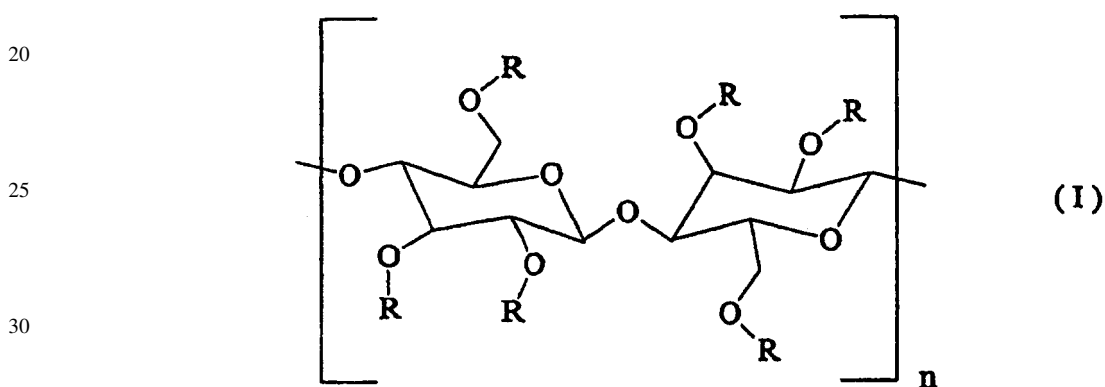
y G⁵ se selecciona independientemente entre hidrógeno, grupos anteriormente definidos para G⁴, -OH, -CH₃ y -C(CH₃)₃.

21. Una composición de acuerdo con la reivindicación 20, en la que L se selecciona entre enlaces amida, enlaces éster, enlaces éter, enlaces uretano, enlaces triazina, enlaces carbonato, enlaces amina y enlaces éster-alquileo.

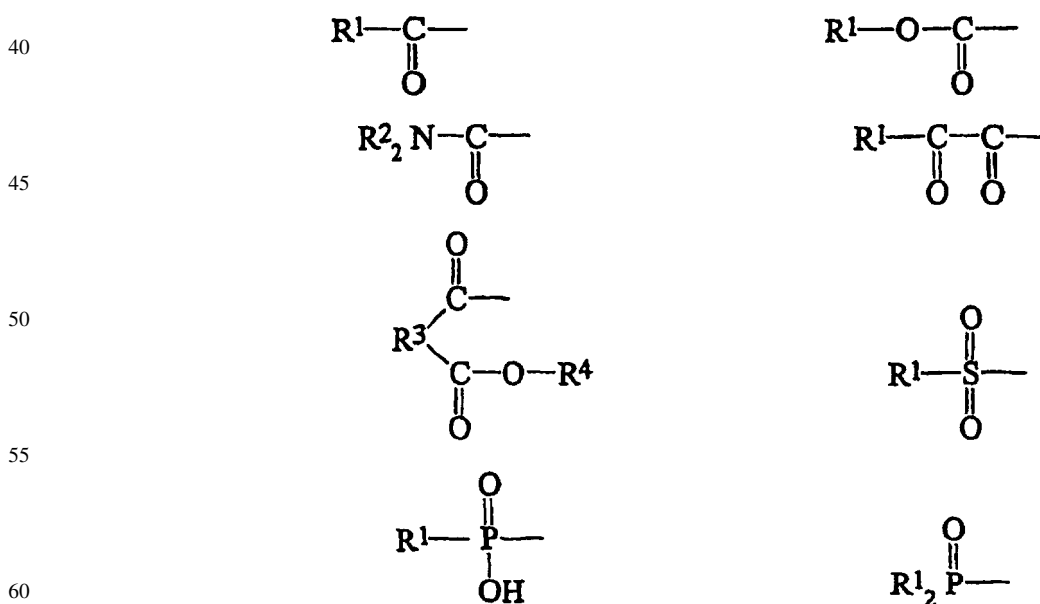
22. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14 a 21, en la que el cambio químico del grupo relevante en el polisacárido sustituido es hidrólisis, perhidrólisis o exfoliación de enlace, catalizadas opcionalmente por una enzima u otro catalizador.

23. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14 a 22, en la que el grupo o grupos del polisacárido sustituido que sufre(n) el cambio químico comprende(n) uno o más grupos sujetos por medio de un enlace éster al polisacárido.

24. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14 a 23, en la que el polisacárido sustituido tiene la fórmula general (I):



(se permiten enlaces β_{1-3} y/u otros enlaces y/u otros grupos opcionales en la fórmula (I) en la que al menos uno o más grupos -OR del polímero se sustituyen o se reemplazan independientemente por cadenas de silicona y al menos uno o más grupos R se seleccionan independientemente entre los grupos de formulas:



en las que cada R¹ se selecciona independientemente entre alquilo C₁₋₂₀ (preferiblemente C₁₋₆), alqueno C₂₋₂₀ (preferiblemente C₂₋₆) (por ejemplo vinilo) y arilo C₅₋₇ (por ejemplo fenilo) cualquiera de los cuales se sustituye opcionalmente por uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre alquilo C₁₋₄, alcoxi C₁₋₁₂ (preferiblemente C₁₋₄), hidroxilo, vinilo y grupos fenilo;

cada R² se selecciona independientemente entre hidrógeno y grupos R¹ como se definen anteriormente;

ES 2 281 686 T3

R³ es un enlace o se selecciona entre grupos alquileo C₁₋₄, alquilenilo C₂₋₄ y arileno C₅₋₇ (por ejemplo fenileno), sustituyéndose opcionalmente los átomos de carbono en cualquiera de éstos por uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre alcoxi C₁₋₁₂ (preferiblemente C₁₋₄), vinilo, hidroxilo, halo y grupos amino;

5 cada R⁴ se selecciona independientemente entre hidrógeno, contra cationes tales como metal alcalino (preferiblemente Na) o ½Ca o ½Mg, y grupos R¹ como se definen anteriormente; y

10 grupos R que junto con el átomo de oxígeno que forma el enlace al respectivo anillo sacárido forma un grupo éster o hemi-éster de un ácido tricarbóxico o policarbóxico superior u otro ácido complejo tal como ácido cítrico, un aminoácido, un análogo de aminoácido sintético o una proteína;

seleccionándose cualesquiera grupos R entre hidrógeno y otros sustituyentes.

15 25. Una composición de acuerdo con la reivindicación 23 ó 24, cuando depende de la reivindicación 23, en la que el/los grupo(s) de uniones éster se selecciona(n) entre ésteres de ácido carbóxico.

20 26. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 23 a 25, en la que el/los grupo(s) de uniones éster se selecciona(n) independientemente entre acetato, propanoato, trifluoroacetato, 2-(2-hidroxi-1-oxopropoxi) propanoato, lactato, glicolato, piruvato, crotonato, isovalerato, cinnamato, formiato, salicilato, carbamato, metilcarbamato, benzoato, gluconato, metanosulfonato, tolueno sulfonato, grupos y grupos hemiéster de ácidos fumárico, malónico, itacónico, oxálico, maleico, succínico, tartárico, aspártico, glutámico, y málico.

25 27. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14 a 26, en la que el grado medio de sustitución sobre los anillos sacáridos del polisacárido, de los grupos que sufren el cambio químico es de 0,1 a 3, preferiblemente de 0,1 a 1.

30 28. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14 a 27, en la que el polisacárido sustituido también comprende uno o más grupos suspendidos distintos que no son ni cadenas de silicona ni grupos que sufren un cambio químico para aumentar la afinidad por el sustrato.

30 29. Una composición de acuerdo con la reivindicación 28, en la que el grado medio de sustitución de otros grupos suspendidos es de 0,001 a 0,5, preferiblemente de 0,001 a 0,05.

35 30. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14 a 29, en la que la cantidad total del polisacárido sustituido es del 0,001% al 10%, preferiblemente del 0,005% al 5%, más preferiblemente del 0,01% al 3% en peso de la composición total.

40 31. Una composición de tratamiento de la colada que comprende una composición como se reivindica en cualquier reivindicación anterior y al menos un componente adicional.

32. Una composición de tratamiento de la colada como se reivindica en la reivindicación 31, en la que el componente adicional comprende un tensioactivo.

45 33. Una composición de tratamiento de la colada como se reivindica en la reivindicación 31 ó 32, en la que la cantidad total de silicona con componente de perfume disuelto o disperso es del 0,0001% al 25%, preferiblemente del 0,0001% al 5% en peso de la composición total.

50 34. Una composición de tratamiento de la colada como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 31 a 33, en la que al menos la silicona con componente de perfume disuelto o disperso y el coadyuvante de deposición están en forma de emulsión y la emulsión está en una cantidad del 0,0001 al 40%, más preferiblemente del 0,001 al 30%, aún más preferiblemente del 0,1 al 20%, especialmente del 1 al 15% y por ejemplo del 5 al 10% en peso de la composición total.

55 35. Uso de una composición como se reivindica en cualquier reivindicación anterior para aumentar el beneficio suavizante de una composición de tratamiento de la colada sobre un sustrato.

60

65