



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 016**

51 Int. Cl.:
C11D 3/37 (2006.01)
C08F 251/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08011487 .9**
96 Fecha de presentación : **24.06.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2138560**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.12.2009**

54 Título: **Detergentes que contienen copolímeros de injerto.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.05.2011

73 Titular/es: **COGNIS IP MANAGEMENT GmbH**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es: **Schunicht, Christoph;**
Albers, Thomas;
Lemke, Ute;
Langen, Michael y
Eskuchen, Rainer

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

ES 2 360 016 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

Detergentes que contienen copolímeros de injerto

5 La presente invención comprende determinados copolímeros de injerto y detergentes para superficies duras que contienen dichos polímeros.

10 Los detergentes para superficies duras, por ejemplo, detergentes multiuso, para la cocina o el baño, pero también detergentes lavavajillas, a menudo tienen componentes que provocan una hidrofiliación de las superficies, lo cual permite que el agua se extienda mejor en dichas superficies y las gotas de agua formen más de prisa una película que puede escurrirse más fácilmente de las superficies. Por la memoria WO 94/26858 se conocen, por ejemplo, detergentes líquidos que además de un tensioactivo también contienen polímeros aniónicos, que contienen ácido acrílico, ácido metacrílico o anhídrido de ácido maleico como monómeros. La memoria DE 195 03 116 A1 publica copolímeros de injerto sobre la base de sacáridos que contienen ácido acrílico o archilamida como cadenas laterales injertadas. Sin embargo, en concreto sólo se publican en ella copolímeros de injerto sobre la base de maltodextrina y anhídrido de ácido maleico y su utilización como aditivos en detergentes lavavajillas.

15 También se conocen copolímeros de injerto por las memorias EP 1881017, DE 4321429, US 5760154 y DE 4239076.

20 Pero existe una demanda de aditivos mejorados para detergentes, a saber, tanto en lo que respecta a su rendimiento como así también a la biodegradabilidad.

Se ha descubierto que los copolímeros de injerto sobre la base de sacáridos injertados con, al menos, dos monómeros diferentes, presentan ventajas en lo que respecta a sus características de aplicación como así también a su biodegradabilidad.

25 Un primer modo de ejecución de la invención comprende la utilización de copolímeros de injerto solubles en agua, obtenidos a través de polimerizado de injerto de iniciación radical de 40 a 90 % en peso de (A) monosacáridos, oligosacáridos, polisacáridos y sus derivados, con 5 a 40 % en peso de monómeros (B), seleccionados del conjunto de los ácidos monocarboxílicos C₃-C₁₀ insaturados etilénicamente o sus sales alcalinas o de amonio, y 10 a 50 % en peso de monómeros (C), seleccionados del conjunto de los monómeros con N insaturados etilénicamente, y/o de los monómeros insaturados etilénicamente que contienen grupos sulfo, en detergentes que además del polímero de injerto contienen, al menos, otro componente tensioactivo, para la hidrofiliación y/o mejora de la conservación del brillo de superficies duras puestas en contacto con dichos detergentes.

30 Como copolímeros de injerto se denominan los polímeros obtenidos según el procedimiento de copolimerización de injerto conocido por el especialista. Los copolímeros de injerto son compuestos conocidos. En las memorias DE 195 03 116 y EP 441 197 A2 se describen, respectivamente, copolímeros de injerto sobre la base de azúcares, acrilatos y monómeros con N que contienen grupos sulfo, en donde también se publica la utilización de dichos polímeros como aditivos en detergente y en productos de limpieza. Concretamente, la memoria sólo publica polímeros que presentan ácido maleico y ácido acrílico como componentes de los monómeros. Además, la memoria no cuenta con la declaración de que los copolímeros son adecuados para hidrofiliar superficies duras, es decir, para dotar las superficies de un brillo más prolongado que sin el tratamiento con los polímeros.

35 En el presente caso, la base de injerto de los copolímeros de injerto acordes a la invención está formada por sacáridos (A), a saber, mono, oligo y/o polisacáridos. Los monosacáridos son polihidroxialdehídos lineales (aldosas) o polihidroxicetonas (cetosas). En el caso de los monosacáridos, juegan un papel importante, sobre todo, las pentosas y pentulosas (C₅H₁₀O₅) así como las hexosas y hexulosas (C₆H₁₂O₆). Las (aldo)pentosas adecuadas son, por ejemplo, d-ribosa, d-xilosa y 1-arabinosa. Como (aldo)hexosas mencionaremos d-glucosas, d-manosas y d-galactosas; como hexulosas (antes denominadas cetohexosas) cabe mencionar, sobre todo, d-fructosa y sorbosa. La 6-desoxiazúcar 1-fucosa y 1-ramnosa también son hexosas adecuadas. En general, los oligosacáridos son moléculas que se generan por la condensación de dos a, aproximadamente, diez monosacáridos y pertenecen al grupo de los glicanos. En este caso, se pueden obtener oligosacáridos de cadena ramificada y cíclicos. Entre los polisacáridos se encuentran los biopolímeros como almidón y glicógeno así como la celulosa de polisacáridos estructurados, que también pueden ser considerados como el detrano y la tunicina como productos de policondensación de la d-glucosa (glucanos), la inulina como policondensado de la d-fructosa (fructanos), quitina, ácido glicínico y otros.

40 Los polisacáridos son los componentes preferidos del tipo (A). En este caso se trata tanto del almidón mismo como así también de sus productos de descomposición. El almidón, así como los glicógenos o la celulosa pertenecen a los homoglicanos y es un producto de policondensación de la d-glucosa. El almidón consiste en 3 diferentes polímeros

de d-glucopiranosas, la amilosa, la amilopectina y un denominado factor intermedio, también denominado amilopectina anormal. A través de la descomposición enzimática o química se forma maltodextrina a partir del almidón. La maltodextrina comprende mezclas de monómeros, dímeros, oligómeros y polímeros de la glucosa. Según en grado de hidrólisis se diferencia la composición porcentual. Ésta se describe a través del equivalente de la dextrosa que en la maltodextrina se encuentra entre 3 y 40. Las maltodextrinas son un componente (A) especialmente preferido en el contexto de la presente propuesta técnica. Pero también almidón que ha sufrido una descomposición química, por ejemplo, a través de la hidrólisis por catálisis ácida o de modo oxidativo es adecuado como cadena principal o base de injerto de los copolímeros de injerto utilizados acorde a la invención.

Como monómeros del tipo (B) se pueden utilizar en general ácido monocarboxílicos C₃-C₁₀ insaturados etilénicamente (de cadena ramificada o lineales) o sus sales alcalinas o de amonio. Los monómeros preferidos son el ácido acrílico o ácido metacrílico. También todo tipo de mezclas de ácidos monocarboxílicos y, especialmente, mezclas de ácido acrílico y metacrílico son componentes (B) preferidos.

Los monómeros del tipo (C) también comprenden compuestos insaturados etilénicamente, pero éstos se diferencian de los compuestos del tipo (B) en que son moléculas que contienen N, o que los monómeros contienen grupos sulfo. Naturalmente se comprenden también los monómeros con N que contienen grupos sulfo. Los compuestos del tipo (C) presentan, preferentemente, un carácter catiónico, es decir, forman sales junto con los aniones como cloruros o amonio. También son adecuadas las mezclas de los monómeros del tipo (C). Los monómeros con N son, por ejemplo, amidas y amidas N-sustituídas, como acrilamida, metacrilamida, N-alquilacrilamida, mono, di o trimetilaminopropilmetacrilamida o N-vinilimidazoles. Por supuesto, también pueden utilizarse libremente mezclas de los diferentes monómeros de tipo (C). Los monómeros que contienen grupos sulfo son, sólo a modo de ejemplo, ácido vinilosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metililsulfónico o ácido acrilamidometil-propanosulfónico. Los monómeros especialmente preferidos del tipo (C) son el cloruro de metacrilamidopropil-trimetilamonio (MAPTAC) o el cloruro de acrilamidopropil- trimetilamonio (APTAC) o el cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC).

Los copolímeros de injerto utilizados acorde a la invención pueden contener opcionalmente otros monómeros adicionales, por ejemplo, hidroxialquilésteres o ésteres de alcoholes grasos alcoxilados, sin embargo, no se prefieren dichos comonómeros. En todos los casos es posible utilizar mezclas de diferentes monómeros (B) o (C) y eventualmente también utilizar mezclas de los componentes de azúcar (A). Los copolímeros de injerto de la presente declaración son solubles en agua, es decir, presentan, preferentemente, una solubilidad en agua (medida a 21 °C) de, al menos, 1 g de copolímero de injerto en 100 g de agua, preferentemente, sin embargo, son solubles cantidades mayores, por ejemplo, 10 g cada 100 g de agua, en las condiciones indicadas.

La propuesta de la presente declaración no comprende, en particular, aquellos copolímeros de injerto que contienen como componente de monómero ácidos di o policarboxílicos y, en este caso en particular, ácido maleico o anhídrido de ácido maleico. En un modo de realización preferido, los copolímeros de injerto de la invención están libres de dichos ácidos dicarboxílicos y, especialmente, libres de ácido maleico o de su anhídrido.

Los copolímeros de injerto preferidos acorde a la presente propuesta técnica son, por el contrario, aquellos en los que el porcentaje en peso de los monómeros (C) es mayor que la proporción de monómeros (B).

Los componentes del tipo (A) se encuentran, en los polímeros de la presente invención, en cantidades de 40 a 90 % en peso, preferentemente, de 40 a 85 % en peso, respectivamente, en relación al peso total de todos los componentes (A), (B) y (C) del copolímero de injerto. Un incremento de la proporción de sacáridos del tipo (A) produce una biodegradabilidad mejorada de los copolímeros de injerto. Un rango de peso especialmente preferido para el componente (A) se halla entre 70 y 80 % en peso. Los monómeros del tipo (B) se encuentran en cantidades de 5 a 40 % en peso, preferentemente, de 5 a 35 % en peso, y especialmente, de 10 a 30 % en peso en relación a la cantidad total de todos los componentes del polímero. Los monómeros del tipo (C) se encuentran en cantidades de 10 a 50 % en peso, preferentemente, de 10 a 40 % en peso y, de modo especialmente preferido, de 15 a 30 % en peso en relación a la cantidad total de todos los componentes del polímero.

Un copolímero de injerto preferido se forma, por ejemplo, a partir de 50 a 80 % en peso del componente (A) y los monómeros (B) se encuentran en cantidades de 10 a 35 % en peso y los monómeros (C), en cantidades de 10 a 30 % en peso en relación a la cantidad total de (A), (B) y (C), en donde la suma de (A), (B) y (C) debe ser de un 100%.

Es ventajoso si el porcentaje en peso de los monómeros del tipo (C) es mayor que la proporción de los monómeros (B). Los copolímeros de injerto en los que los monómeros (B) y (C) tienen una relación en peso de 1 : 1 a 1 : 2, preferentemente, sin embargo, de 1 : 1,2 a 1 : 1,5, y de modo especialmente preferido, de 1 : 1,2 a 1 : 1,4 son especialmente preferidos por ese motivo. Los monómeros (B) y (C) presentan una relación molar entre sí de, preferentemente, 4 : 1 a 1 : 1, y, especialmente, de 3 : 1 a 2 : 1.

Además de los componentes (A) a (C), los copolímeros de injerto pueden presentar otros componentes polimerizables, pero las cantidades de los componentes debe completarse siempre hasta alcanzar el 100 %, sin

embargo, se prefieren dichos copolímeros de injerto que sólo consisten en los componentes (A) a (C), en donde en este caso, debido a la fabricación, pueden presentar iniciadores en los copolímeros de injerto, sin embargo, sólo en cantidades inferiores (< 1 % en peso).

5 Los copolímeros de injerto preferidos contienen como componente (A) maltodextrina, como monómero (B), ácido acrílico, y como monómero (C), MAPTAC y/o DADMAC, en donde estos polímeros preferidos contienen entre 50 y 85 % en peso de maltodextrina, 10 a 35 % en peso de MAPTAC y 5 a 30 % en peso de ácido acrílico, con la condición de que se sumen las indicaciones en peso de (A) a (C) hasta alcanzar el 100 % en peso. El peso molecular de los copolímeros de injerto acordes a la invención se encuentra, preferentemente, en el rango de 5.000 a 150.000, preferentemente, de 8.000 a 80.000 y, especialmente, de 10.000 a 50.000. Los copolímeros de injerto en el sentido de la presente invención se denominan anfóteros en lo que respecta a su carga.

15 Los copolímeros de injerto en el sentido de la presente propuesta técnica pueden hidrofilar superficies duras como porcelana, cerámica, metal, vidrio, plástico o piedra y, especialmente, cerámica y vidrio, es decir, las gotas de agua aplicadas sobre las superficies tratadas con los copolímeros de injerto presentarán un ángulo de contacto inferior en comparación con la superficie no tratada. Esto produce una mejor expansión de las gotas de agua, que pueden conformar una película de agua sobre la superficie, lo cual significa un mejor escurrimiento macroscópico del agua en la respectiva superficie. Esta característica tiene como consecuencia que en la superficie no se forme una capa, o sólo se forme de manera reducida (el denominado "filming" o "spotting"), lo cual le puede provocar al consumidor un efecto mejorado de la acción del detergente.

20 Los copolímeros de injerto utilizados acorde a la invención producen, en combinación con otros tensioactivos, un brillo mejorado y, especialmente, una mejora de la percepción del brillo de las superficies duras. El brillo es la denominación física del coeficiente determinable fotométricamente a partir de la proporción del flujo de luz que incide sobre la superficie y se refleja en forma difusa. Coloquialmente se denomina brillo a la característica resultante a partir de dicha proporción, de una superficie que refleja luz, de provocar diferentes efectos de claridad según la dirección de iluminación y observación. Los copolímeros de injerto aplicados sobre una superficie dura provocan una prolongación de la percepción de brillo, en comparación con superficies no tratadas.

Otro objeto de la presente invención son los copolímeros de injerto solubles en agua, obtenidos por polimerización de injerto de iniciación radical de 40 a 90 % en peso de maltodextrina, 10 a 40 % en peso de cloruro de 3-trimetilamonio propilmetacrilamida y/o cloruro de dimetildialilamonio y 5 a 30 % en peso de ácido acrílico.

30 Los copolímeros de injerto en el sentido de la presente invención, presentan una buena biodegradabilidad, es decir, presentan, al menos 35 %, preferentemente, al menos 40 % y, especialmente, entre 35 y 75 % de degradación tras 28 días en la prueba de evolución de CO₂ OECD acorde a 301 B (julio de 1992).

35 También son objeto de la presente invención los detergentes, preferentemente, para superficies duras, que contienen copolímeros de injerto solubles en agua, obtenidos a través de polimerizado de injerto de iniciación radical de 40 a 90 % en peso de componente (A), seleccionado del conjunto de los monosacáridos, oligosacáridos, polisacáridos y sus derivados, con 5 a 40 % en peso de monómeros (B), seleccionados del conjunto de los ácidos monocarboxílicos C₃-C₁₀ insaturados etilénicamente, o sus sales alcalinas o de amonio, y 10 a 50 % en peso de monómeros (C), seleccionados del conjunto de los monómeros con N insaturados etilénicamente, y/o de los monómeros insaturados etilénicamente que contienen grupos sulfo. Son especialmente preferidos los polímeros obtenidos por la polimerización de 40 a 90 % en peso de maltodextrina, 10 a 40 % en peso de cloruro de 3-trimetilamonio propilmetacrilamida y/o cloruro de dimetildialilamonio y 5 a 40 % en peso de ácido acrílico, en donde las cantidades de los tres componentes mencionados deben completar el 100 % en peso.

Los copolímeros de injerto se encuentran en los detergentes, preferentemente, en cantidades de 0,1 a 15 % en peso, de modo especialmente preferido, de 0,05 a 1,0 % en peso y, especialmente, de 0,1 a 0,5 % en peso.

45 Los detergentes especialmente preferidos acorde a la presente invención son detergentes multiuso, para cristales, para la cocina o el baño, pero también detergentes lavavajillas y, en este caso, especialmente, productos para lavavajillas automáticos, que pueden ser sólidos, líquidos o en gel, según la demanda. También son adecuados los productos prensados o comprimidos de otro modo, por ejemplo, en forma de granulados, productos extrusionados o comprimidos. Los copolímeros de injerto son especialmente adecuados para la incorporación en productos multifuncionales que además de una función de limpieza presentan una función salina y/u otras áreas de aplicación (agentes de enjuague, protección del metal, etc. en los detergentes lavavajillas).

55 Además, los detergentes acordes a la presente invención contienen, al menos, un componente tensioactivo adicional, seleccionado del conjunto de tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos y/o anfóteros. Ejemplos típicos de tensioactivos aniónicos son jabones, alquilbenzolsulfonatos, alcano sulfonatos, sulfonatos de olefina, sulfonatos de alquiléter, étersulfonatos de glicerina, sulfonatos de alfa-metiléster, ácidos sulfograsos, alquilosulfatos, étersulfatos de alcoholes grasos, étersulfatos de glicerina, étersulfatos de ácidos grasos, hidroxí éter mixto sulfatos,

5 monoglicerido(éter)sulfatos, amida de ácidos grasos(éter)sulfatos, mono y dialquilsulfosuccinatos, mono y dialquilsulfosuccinamatos, sulfotriglicéridos, jabones amida, ácidos étercarboxílicos y sus sales, isetonatos de ácidos grasos, sarcosinatos de ácidos grasos, taurinos de ácidos grasos, N-acilaminoácidos, por ejemplo, acillactilatos, aciltartratos, acilglutamatos y acilaspartatos, alquiloligoglucosidosulfatos, productos de condensación
 10 de ácidos grasos proteicos (especialmente, productos vegetales a base de trigo) y alquil (éter)fosfatos. En tanto los tensioactivos aniónicos contengan cadenas de poliglicoléter, pueden presentar una distribución de homólogos convencional, pero, preferentemente, estrecha. Ejemplos típicos de tensioactivos no iónicos son poliglicoléteres de alcoholes grasos, poliglicoléteres de alquilofenol, poliglicoléteres de alcoholes grasos, poliglicoléteres de amidas de ácidos grasos, poliglicoléteres de aminas grasas, triglicéridos alcoxilados, éteres mixtos o formales mixtos,
 15 alqu(en)iloligoglucosidos, eventualmente, parcialmente oxidados o derivados de ácido glucorónico, ácido graso-N-alquiloglucamida, hidrolizato de proteína (especialmente, productos vegetales a base de trigo), ésteres de ácidos grasos polioles, ésteres de azúcar, ésteres de sorbitán, polisorbatos y aminóxidos. En tanto los tensioactivos no iónicos contengan cadenas de poliglicoléter, pueden presentar una distribución de homólogos convencional, pero, preferentemente, estrecha.

15 Ejemplos típicos de tensioactivos catiónicos son compuestos amonio cuaternarios y los esterquats, especialmente, sales cuaternarias de ésteres de trialcanolamina de ácidos grasos. Ejemplos típicos de tensioactivos anfóteros y zwitteriónicos son alquilbetainas, alquilamidobetaina, aminopropionatos, aminoglicinatos, imidazolinobetainas y sulfobetainas. En el caso de los tensioactivos mencionados se trata exclusivamente de compuestos conocidos.

20 Son adecuados, por ejemplo, tensioactivos no iónicos y, en este caso, también alcoholes grasos alcoxilados con 6 a 22 átomos de C o sus derivados, los alquilo(oligo)glicósidos o compuestos éter hidroxilados.

Las sustancias no iónicas de acción superficial están seleccionadas entre

a) compuestos de la fórmula general (I)



25 en donde R¹ representa un radical alquilo y/o alqueno lineal o de cadena ramificada con 4 a 22 átomos de carbono, o un radical R²-CH(OH)CH₂, asimismo, R² representa un radical alquilo y/o alqueno lineal o de cadena ramificada con 8 a 16 átomos de carbono, x representa una cifra de 40 a 80, y M un átomo de hidrógeno o un radical alquilo saturado con 1 a 18 átomos de carbono,

b) compuestos de la fórmula (II)



30 en donde R³ representa un radical alquilo y/o alqueno lineal o de cadena ramificada con 8 a 22 átomos de carbono, R⁴ representa un radical alquilo y/o alqueno lineal o de cadena ramificada con 8 a 16 átomos de carbono, y representa una cifra de 10 a 35, z es cero o una cifra de 1 a 5, con la indicación de que si R³ = R¹ y, al mismo tiempo, R⁴ = R², entonces z debe ser al menos 1, y/o

35 c) alcoholes grasos etoxilados de la fórmula general (III) R⁵-(OC₂H₄)_z-OH, en donde R⁵ representa un radical alquilo y/o alqueno lineal o de cadena ramificada con 8 a 22 átomos de carbono y z es una cifra de 1 a 10, y/o

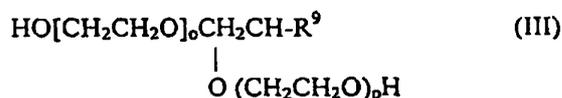
d) R⁶CO-(OC₂H₄)_m-OR⁷, en donde R⁶ representa un radical alquilo y/o alqueno de 7 a 21 átomos de carbono y m es una cifra de 11 a 100, y R⁷ es un átomo de hidrógeno o un radical CO-R⁶, y/o

40 e) alquilo(oligo)glicósidos de la fórmula general R⁸O-[G]_p, en donde R⁸ representa un radical alquilo y/o alqueno con 4 a 22 átomos de carbono, G representa un radical azúcar con 5 o 6 átomos de carbono y p representa cifras de 1 a 10,

y/o

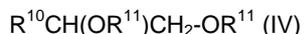
f) betainas y/o

g) compuestos de la fórmula general (III)



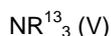
en donde R^9 representa un radical alquilo y/o alqueno lineal o de cadena ramificada con 4 a 22 átomos de carbono, y o representa una cifra de 1 a 20 y el índice p es cero o una cifra de 1 a 20, y/o

h) compuestos de la fórmula general (IV)



5 en donde R^{10} representa un radical alquilo y/o alqueno saturado o insaturado, lineal o de cadena ramificada, con 8 a 16 átomos de carbono, y R^{11} simbolizan, respectivamente independientes entre sí, un radical $(CH_2CH_2O)_rCH_2CH(OH)R^{12}$, asimismo, r representa en cada radical R^{11} independientemente entre sí cero o una cifra de 1 a 50, y R^{12} , un radical alquilo y/o alqueno saturado o insaturado, lineal o de cadena ramificada, con 8 a 16 átomos de carbono, y/o

10 j) compuestos de la fórmula general (V)



en donde R^{13} es, independientemente entre sí, un radical $(CH_2CH_2O)_s-CH_2CH(OH)R^{14}$ o un radical alquilo con 8 a 16 átomos de carbono y s representa, para cada radical individual R^{13} , independientemente, cero, o una cifra de 1 a 50.

15 Los compuestos tensioactivos especialmente adecuados son, en general, tensioactivos no iónicos, en este caso, especialmente, los alquiloalcoxilados, es decir, por ejemplo, compuestos del tipo a) a d) acorde a la enumeración anterior.

Además de los tensioactivos, los detergentes en el sentido de la presente invención pueden contener otros componentes usuales, por ejemplo, agua, disolventes como alcoholes bajos, en este caso, especialmente, etanol, propanol o butanol; glicoles; otros polímeros diferentes de los mencionados; medios para la regulación del valor del pH, por ejemplo, ácidos orgánicos, como ácido cítrico; material de relleno; silicatos; complejizantes, hidrotopos; perfumes; colorantes; enzimas, antioxidantes; conservantes; etc. Los detergentes en el sentido de la descripción anterior presentan, siempre que sean acuosos, valores de pH de, preferentemente, entre 3,5 y 11.

25 Un último objeto comprende un procedimiento para la obtención de copolímeros de injerto acordes a la descripción anterior, en donde se dispone primero una solución acuosa del componente azúcar (A), por ejemplo, maltodextrina, se calienta luego a temperaturas de 60 a 95 °C y se agrega posteriormente una mezcla de los monómeros (B) y (C) junto con un iniciador radical y se lleva a reacción. El procedimiento se puede realizar, de manera ventajosa, si se hacen reaccionar los monómeros (B) y (C) con un componente de azúcar (A), junto con un iniciador radical como mezcla, no por completo sino, por ejemplo, en porciones o de modo continuo, durante un periodo de tiempo prolongado.

30 Una segunda variante prevé que primero sólo se agregue una parte de los monómeros (B) o (C) al componente azúcar (A), pero el resto se agregue en mezclas como (B) y (C) juntos, en donde a cada adición de monómeros también se le agregue un iniciador radical. Una variante especialmente preferida prevé que primero se disponga el componente azúcar (A) en agua, y se lo caliente, y posteriormente, preferentemente, en varios pasos de adición, se agrega una cantidad parcial de los monómeros (C) junto con un iniciador radical y la reacción se complete con el
35 componente azúcar (A). Luego se agrega, preferentemente, en varios pasos de adición, una mezcla de (B) y la cantidad restante de (C) junto con otro iniciador radical.

Si como componente azúcar se desea utilizar una forma no soluble en agua, ésta primero debe ser convertida en soluble en agua a través de enzimas o ácidos. Los detalles se desprenden de la memoria DE 195 03 116 A1 en la página 8, líneas 31 a 59.

40 Para iniciar la polimerización radical son adecuados los iniciadores radicales conocidos por el especialista, por ejemplo, azodiisobutironitrilo (AIBN), peróxidos, por ejemplo, benzoilperóxido, además, hidroperóxidos y perésteres. Es especialmente preferida la utilización de peroxodisulfato de sodio y de hidroperóxido de terc.-butilo o de peróxido de hidrógeno que se pueden utilizar en las concentraciones y preparaciones usuales en el mercado (por ejemplo, como soluciones acuosas o alcohólicas). También pueden utilizarse mezclas de H_2O_2 con sales de hierro(II). El
45 peróxido de hidrógeno se utiliza, a su vez, preferentemente, en forma de soluciones acuosas. Los iniciadores radicales se utilizan, preferentemente, en cantidades de 0,001 a 15 % en mol, preferentemente, de 0,1 a 10 % en peso, y especialmente, de 1 a 8 % en peso en relación a la cantidad molar de monómeros (B) y/o (C).

La reacción de polimerización misma se realiza, preferentemente, a temperaturas de entre 60 y 95 °C, especialmente, de 70 a 85 °C. Según el tamaño del conjunto de reacción, la conversión dura entre pocos minutos y
50 algunas horas.

Un último elemento de la presente invención comprende medios acuosos que contienen entre 5 y 25 % en peso, preferentemente, entre 10 y 20 % en peso de copolímeros de injerto acorde a la descripción anterior. Los medios se obtienen, por ejemplo, mediante la reacción de polimerización descrita, en solución acuosa. Es posible regular un valor de pH del medio en el rango de 3,5 a 11, por ejemplo, mediante la adición de ácidos o bases.

5 Ejemplos

Síntesis

Ejemplo 1:

Los polímeros acordes a la invención se obtuvieron del siguiente modo: En un reactor agitador se dispusieron 151,8 g de un hidrolizado de almidón (maltodextrina MD 01955, de la empresa Cerestar /contiene 7,8 % de humedad) en 548,2 g de agua. La mezcla se calentó a 80 °C y durante un periodo de tiempo de 4 h se agregó una solución de 90,4 g (205 mmol) de cloruro de 3-trimetilamonio propilmetacrilamida (al 50 % en agua, empresa Evonik), 14,9 g (205 mmol) de ácido acrílico (99%, IMCD) en 100 g de agua. Paralelamente, se agregó una solución de 7,0 g de peroxodisulfato de sodio (29,4 mmol) en 85 g de agua. Posteriormente se agitó otras 2 h a 80 °C y se refrigeró luego a 60 °C. Entonces se agregó una solución de 1,0 g de metabisulfito de sodio en 9 g de agua y 0,7 g de terc.-butilhidroperóxido en 1,8 g de agua. Posteriormente, la mezcla se agitó durante 2 h a 60 °C. Luego, mediante la adición de sosa cáustica acuosa al 32 % el valor del pH se reguló en 6,0. El producto acabado presenta una proporción activa del 20 %.

Ejemplo 2:

Otro polímero acorde a la invención se obtuvo del siguiente modo: En un reactor agitador se dispusieron 151,8 g de un hidrolizado de almidón (maltodextrina MD 01955, de la empresa Cerestar /contiene 7,8 % de humedad) en 548,2 g de agua. La mezcla se calentó a 80 °C y durante un periodo de tiempo de 2 h se agregaron una solución de 34,0 g (77 mmol) de cloruro de 3-trimetilamonio propilmetacrilamida (al 50 % en agua, empresa Evonik) y 39,2 g de agua, en 4 porciones. Paralelamente, se agregó una solución de 3,5 g (14,7 mmol) de peroxodisulfato de sodio en 35 g de agua. En otras 2 h se agregaron una solución de 34,0 g (77 mmol) de cloruro de 3-trimetilamonio propilmetacrilamida (al 50 % en agua, empresa Evonik), 26,0 g (357 mmol) de ácido acrílico (99%, IMCD) y 26,6 g de agua, cuyo valor de pH se reguló en pH 6 mediante la adición de sosa cáustica al 32 %, en 4 porciones. Paralelamente, se agregó una solución de 3,5 g (14,7 mmol) de peroxodisulfato de sodio en 35 g de agua. Posteriormente se agitó otras 2 h a 80 °C y se refrigeró luego a 60 °C. Entonces se agregó una solución de 1,0 g de metabisulfito de sodio en 9 g de agua y 0,7 g de terc.-butilhidroperóxido en 1,8 g de agua. Posteriormente, la mezcla se agitó durante 2 h a 60 °C. Luego, mediante la adición de sosa cáustica acuosa al 32 % el valor del pH se reguló en 6,0. El producto acabado presenta una proporción activa del 20 %.

Ejemplo 3:

Un polímero acorde a la invención se obtuvo del siguiente modo: En un reactor agitador se dispusieron 108,5 g de un hidrolizado de almidón (maltodextrina MD 01955, de la empresa Cerestar /contiene 7,8 % de humedad) en 391,5 g de agua. La mezcla se calentó a 80°C y durante un periodo de tiempo de 6 h se agregó en forma continua una solución de 113,4 g (257 mmol) de cloruro de 3-trimetilamonio propilmetacrilamida (al 50 % en agua, empresa Evonik) y 43,9 g (603 mmol) de ácido acrílico (99%, IMCD) en 177,8 g de agua. Paralelamente, se agregó una solución de 7,0 g (29,4 mmol) de peroxodisulfato de sodio en 85 g de agua. Posteriormente, la solución se agitó durante otras 2 h a 80 °C, finalmente, se refrigeró hasta alcanzar los 50 °C. Luego se agregó una solución de 1,0 g (5,3 mmol) de metabisulfito de sodio en 9,0 g de agua y 0,7 g de terc.-butilhidroperóxido (al 70 %) en 1,8 g de agua. Posteriormente, la mezcla se agitó durante 30 minutos a 50 °C. El producto acabado presenta una proporción activa del 20 %.

Ejemplo 4:

Otro polímero acorde a la invención se obtuvo del siguiente modo: En un reactor agitador se dispusieron 160,9 g de un hidrolizado de almidón (maltodextrina MD 01955, de la empresa Cerestar /contiene 6,8 % de humedad) en 589,1 g de agua. La mezcla se calentó a 80 °C y durante un periodo de tiempo de 2 h se agregaron una solución de 28,4 g (64 mmol) de cloruro de 3-trimetilamonio propilmetacrilamida (al 50 % en agua, empresa Evonik) y 8,6 g de agua, en 4 porciones. Paralelamente, se agregó una solución de 3,5 g (14,7 mmol) de peroxodisulfato de sodio en 35 g de agua. En otras 2 h se agregaron una solución de 28,4 g (64 mmol) de cloruro de 3-trimetilamonio propilmetacrilamida (al 50 % en agua, empresa Evonik), 21,9 g (301 mmol) de ácido acrílico (99%, IMCD) y 9,8 g de agua, cuyo valor de pH se reguló en pH 7 mediante la adición de sosa cáustica al 32 %, en 4 porciones. Paralelamente, se agregó una solución de 3,5 g (14,7 mmol) de peroxodisulfato de sodio en 35 g de agua. Posteriormente se agitó otras 2 h a 80 °C y se refrigeró luego a 60 °C. Entonces se agregó una solución de 0,65 g de metabisulfito de sodio en 5,85 g de agua y 0,7 g de terc.-butilhidroperóxido (al 70 %) en 1,8 g de agua. Posteriormente, la mezcla se agitó durante 2 h a

60 °C. El valor de pH de 5,5 se reguló agregando ácido cítrico. El producto acabado presenta una proporción activa del 20 %.

Ejemplo 5:

5 Un polímero acorde a la invención se obtuvo del siguiente modo: En un reactor agitador se dispusieron 107,3 g de un hidrolizado de almidón (maltodextrina MD 01955, de la empresa Cerestar /contiene 6,8 % de humedad) en 392,7 g de agua. La mezcla se calentó a 80°C y durante un periodo de tiempo de 2 h se agregó una solución de 22,1 g (105,6 mmol) de ácido 2-acrilamido- 2-metilpropansulfónico (99 %, Lubrizol), 7,7 g (105,8 mmol) de ácido acrílico (99%, IMCD) y 75 g de agua, que se reguló en un pH 6 mediante la adición de sosa cáustica al 32 %.

10 Paralelamente, se agregó una solución de 3,5 g (14,7 mmol) de peroxodisulfato de sodio en 42,5 g de agua. Posteriormente, durante un periodo de tiempo de 2 h se agregó una solución de 22,1 g (105,6 mmol) de ácido 2-acrilamido- 2-metilpropansulfónico (99 %, Lubrizol), 7,7 g (105,8 mmol) de ácido acrílico (99%, IMCD) y 80,7 g (182 mmol) de cloruro de 3-trimetilamonio propilmetacrilamida (al 50 % en agua, empresa Evonik) y 125 g de agua y 25,5 g de sosa cáustica al 32 % (en 4 porciones). Paralelamente, se agregó una solución de 3,5 g (14,7 mmol) de peroxodisulfato de sodio en 42,5 g de agua. Posteriormente, la solución se agitó durante otras 2 h a 80 °C,

15 finalmente, se refrigeró hasta alcanzar los 60°C. Luego se agregó una solución de 1,0 g (5,3 mmol) de metabisulfito de sodio en 9,0 g de agua y 0,7 g de terc.-butilhidroperóxido (al 70 %) en 1,8 g de agua. Posteriormente, se agitó durante 2 h a 60 °C. Luego, mediante la adición de sosa cáustica acuosa al 32 % el valor del pH se reguló en 6,0. El producto acabado presenta una proporción activa del 20 %.

Ejemplo 6:

20 Otro polímero acorde a la invención se obtuvo del siguiente modo: En un reactor agitador se dispusieron 150,2 g de un hidrolizado de almidón (maltodextrina MD 01955, de la empresa Cerestar /contiene 6,8 % de humedad) en 549,8 g de agua. La mezcla se calentó a 80 °C y durante un periodo de tiempo de 2 h se agregó una solución de 32,0 g (72,6 mmol) de cloruro de 3-trimetilamonio propilmetacrilamida (al 50 % en agua, empresa Evonik), 1,5 g (6 mmol) de cloruro de dialildimetilamonio (al 65 % en agua, Aldrich) y 26,6 g de agua. Paralelamente, se agregó una solución

25 de 3,5 g (14,7 mmol) de peroxodisulfato de sodio en 35 g de agua. En otras 2 h se agregaron una solución de 32,0 g (72,6 mmol) de cloruro de 3-trimetilamonio propilmetacrilamida (al 50 % en agua, empresa Evonik), 3,7 g (14,9 mmol) de cloruro de dialildimetilamonio (al 65 % en agua, Aldrich), 24,6 g (338 mmol) de ácido acrílico (99%, IMCD) y 26,6 g de agua, cuyo valor de pH se reguló en pH 7 mediante la adición de sosa cáustica al 32 %. Paralelamente, se agregó una solución de 3,5 g (14,7 mmol) de peroxodisulfato de sodio en 35 g de agua. Posteriormente se agitó

30 otras 2 h a 80 °C y se refrigeró luego a 60 °C. Entonces se agregó una solución de 0,65 g de metabisulfito de sodio en 5,85 g de agua y 0,7 g de terc.-butilhidroperóxido en 1,8 g de agua. Posteriormente, se agitó durante 2 h a 60 °C. El valor de pH de 5,5 se reguló agregando ácido cítrico al 10 %. El producto acabado presenta una proporción activa del 20 %.

Ejemplo 7

35 Otro polímero acorde a la invención se obtuvo del siguiente modo: En un reactor agitador se dispusieron 173,4 g de un hidrolizado de almidón (maltodextrina MD 01955, de la empresa Cerestar /contiene 6,8 % de humedad) en 600,0 g de agua. La mezcla se calentó a 80 °C y durante un periodo de tiempo de 4 h se agregó una solución de 30,3 g (110 mmol) de cloruro de (3- acrilamidopropil)-trimetilamonio, 17,5 g (240,4 mmol) de ácido acrílico (99%, IMCD) y 54 g de agua, que se reguló en un pH 7,0 mediante la adición de sosa cáustica al 32 %, en 8 porciones.

40 Paralelamente, se agregó una solución de 7,0 g (29,4 mmol) de peroxodisulfato de sodio en 70 g de agua. Posteriormente se agitó otras 2 h a 80 °C y se refrigeró luego a 60 °C. Entonces se agregó una solución de 0,65 g de metabisulfito de sodio en 5,85 g de agua y 0,7 g de terc.-butilhidroperóxido en 1,8 g de agua. Posteriormente, la mezcla se agitó durante 2 h a 60 °C. El valor de pH de 5,5 se reguló agregando ácido cítrico. El producto acabado presenta una proporción activa del 20 %.

45 Evaluación de las técnicas de aplicación

Biodegradabilidad:

Para la medición de la biodegradabilidad se utilizó una prueba modificada de Sturm (OECD-CO₂ Evolution Test acorde a 301 B, julio de 1992). Para ello, el polímero se inoculó en un medio acuoso, que contenía fosfato de dihidrógeno de potasio, fosfato de hidrógeno de dipotasio, fosfato hidrato de hidrógeno de disodio, cloruro de amonio, clorhidrato de calcio, sulfato hidrato de magnesio y clorhidrato de hierro(III) junto con una suspensión y se conservó bajo una atmósfera libre de CO₂ con luz difusa durante 28 días. El dióxido de carbono liberado durante la prueba debido a la descomposición se recogió y se determinó cuantitativamente. Teniendo en cuenta la posible cantidad teóricamente resultante de CO₂ en el caso de la descomposición total, se determinó la degradación medida con un valor porcentual. Todos los polímeros acordes a la invención de los ejemplos anteriores 1 a 7 presentan una

55 biodegradabilidad del 39 al 72 % tras 28 días.

Hidrofilización de superficies:

5 Las características hidrofilizantes de los polímeros se evaluaron a través del comportamiento de escurrimiento sobre cuerpos de prueba (preferentemente, cerámicos negros). Para ello, se aplicaron respectivamente 25 gotas de la solución de prueba (en 5 líneas, con 5 gotas por línea) mediante una pipeta descartable de 3mL sobre un cerámico limpio y se distribuyó con un paño de papel plegado. La distribución se llevó a cabo mediante un frotado sin presión, en donde la superficie del cerámico se frota en diez series desde arriba hacia abajo y de abajo hacia arriba y hacia la derecha y lo mismo en diez series hacia la izquierda. Se evaluó el comportamiento de escurrimiento mediante el paso de agua del grifo y las cualidades antilluvia, mediante el rociado con agua desmineralizada.

10 Se puede reconocer una buena hidrofiliación gracias a la formación de una película completa de agua que no se abre durante el escurrimiento ni el tiempo de secado.

Prueba antilluvia:

15 Para ello, mediante una pipeta descartable de 3mL se aplicaron 25 gotas de limpiador en 5 líneas, con 5 gotas por línea, sobre un cerámico limpio y seco y se distribuyó con un paño de papel (Kimwipes® de Kimberly Clark) plegado. La distribución se llevó a cabo mediante un frotado sin presión, en donde la superficie del cerámico se frota en diez series desde arriba hacia abajo y de abajo hacia arriba en otras diez series. Tras el secado de la solución de prueba la superficie es lavada con un chorro de agua corriente, en donde el chorro de agua sólo es conducido una vez sobre la superficie del cerámico. Tras haberse escurrido por completo la película de agua, la superficie es rociada cuatro veces con una botella pulverizadora con agua desmineralizada. El tipo de la distribución de gotas alcanzada sirve como medida de las características antilluvia. Como referencia se utilizan los siguientes parámetros

20 1 = película completa

2 = las gotas se reúnen

3 = gotas / franjas

4 = se fijaron gotas aisladas.

Prueba de brillo:

25 Primero se midió, con un reflectómetro, el brillo de un cerámico limpio, sin tratar. Una formulación de prueba se aplicó, frotó y dejó secar como se describió ya anteriormente. Se evaluó nuevamente el brillo de la superficie resultante y se comparó con el valor de la superficie original, limpia. A partir de dichos valores se calculó el porcentaje de obtención de brillo. El brillo se midió con un dispositivo de medición Micro-TRI-Gloss de BYK Gardner con un ángulo de 20°. En todos los casos, la adición de los polímeros acordes a la invención provocó una notable
30 reducción del ángulo de contacto, una mejor expansión del agua corriente y una mejora en los valores de brillo de las superficies tratadas. Los resultados de la prueba de brillo están indicados en la tabla 1.

Prueba de ángulo de contacto

35 Los ángulos de contacto se midieron en diferentes superficies (cerámica, vidrio, acero inoxidable), aplicando y frotando una formulación de prueba. Tras el secado se enjuagó con agua completamente desmineralizada y se dejó secar. En las superficies preparadas de esta manera se midió el ángulo de contacto con el agua desmineralizada (equipo: Equipo de medición de ángulo de contacto de Dataphysics, Filderstadt, modelo OCAH-200).

40 Se analizaron los polímeros acordes a la invención de los ejemplos 1 a 8 en combinación con un alcohol graso etoxilado (Isodecanol 8 EO) como componente tensioactivo. Adicionalmente, se midieron los productos de comparación Sokalan® HP 70 (un homopolímero o copolímero soluble en agua con vinilpirrolidona, vinilimidazol y monómeros no iónicos de BASF), Mirapol® Surf-S 110 y Mirapol® Surf-S 210 (ambos de Rhodia; acrilamida de amonio/copolímero de ácido acrílico).

Resultados de las pruebas físicas y de técnica de aplicación:

Tabla 1: Obtención de brillo

Formulación	Obtención de brillo
1,0 % de isodecanol + 8 EO	79,1%
0,1% de SA del ejemplo 1 + 1,0 % de isodecanol + 8 EO	88,7 %
0,1% de SA del ejemplo 2 + 1,0 % de isodecanol + 8 EO	88,7 %
0,1 % de SA del ejemplo 3 + 1,0 % de isodecanol + 8 EO	87,9%
0,1 % de SA del ejemplo 4 + 1,0 % de isodecanol + 8 EO	87,0%
0,1 % de SA del ejemplo 5 + 1,0 % de isodecanol + 8 EO	81,8 %
0,1 % SA del ejemplo 6 + 1,0 % de isodecanol + 8 EO	88,5 %
0,1 % de SA del ejemplo 7 + 1,0 % de isodecanol + 8 EO	87,5 %
0,1% de la SA Sakalan® HP 70 + 1,0 % de isodecanol + 8 EO	85,1%
0,1% de la SA Mirapol® Surf-S 110 + 1,0 % de isodecanol + 8 EO	77,7%
0,1% de la SA Mirapol® Surf-S 210 + 1,0 % de isodecanol + 8 EO	74,4%
0,1% de SA policuaturnio 6 + 1,0 % de isodecanol + 8 EO	79,9%
0,1% de SA policuaturnio 7 + 1,0 % de isodecanol + 8 EO	74,8%
Policuaturnio 6: Homopolímero de cloruro de dialildimetilamonio Policuaturnio 7: Copolímero de cloruroacrilamida de dimetildialilamonio SA: sustancia activa	

Tabla 2: ángulo de contacto sobre cerámicos negros

Formulación	ángulo de contacto del agua
no tratado	25°
0,1% de SA del ejemplo 2 + 1,0 % de isodecanol + 8 EO	7°
0,1% de SA del ejemplo 3 + 1,0 % de isodecanol + 8 EO	4°
0,1% de SA del ejemplo 4 + 1,0 % de isodecanol + 8 EO	7°
0,1% de la SA Sokalan® HP 70 + 1,0 % de isodecanol + 8 EO	4°
0,1% de la SA Mirapol® Surf-S 110 + 1,0 % de isodecanol + 8 EO	8°
0,1% de la SA Mirapol® Surf-S 210 + 1,0 % de isodecanol + 8 EO	14°

Tabla 3: ángulo de contacto sobre vidrio

Formulación	ángulo de contacto del agua
no tratado	39°
0,1% de SA del ejemplo 2 + 1,0 % de isodecanol + 8 EO	17°
0,1% de SA del ejemplo 3 + 1,0 % de isodecanol + 8 EO	15°
0,1% de SA del ejemplo 4 + 1,0 % de isodecanol + 8 EO	17°
0,1% de la SA Sokalan® HP 70 + 1,0 % de isodecanol + 8 EO	8°
0,1% de la SA Mirapol® Surf-S 110 + 1,0 % de isodecanol + 8 EO	15°
0,1% de la SA Mirapol® Surf-S 210 + 1,0 % de isodecanol + 8 EO	17°

Tabla 4: ángulo de contacto sobre acero inoxidable

Formulación	ángulo de contacto del agua
no tratado	60°
0,1% de SA del ejemplo 3 + 1,0 % de isodecanol + 8 EO	52°
0,1% de SA del ejemplo 4 + 1,0 % de isodecanol + 8 EO	47°
0,1% de la SA Sokalan® HP 70 + 1,0 % de isodecanol + 8 EO	55°

- 5 Los resultados demuestran que los polímeros acordes a la invención son adecuados para reducir el ángulo de contacto de agua sobre superficies inorgánicas (hidrofilización).

Comportamiento de escurrimiento de agua y comportamiento antilluvia:

- 10 Para todos los productos de prueba, tras el lavado con agua corriente (16thDH) se evalúa el comportamiento de humectación de la película de agua y el comportamiento de escurrimiento y secado en el tiempo. Para evaluar el comportamiento antilluvia se rocía la superficie con una pulverización de agua desmineralizada de una botella pulverizadora usual en el mercado y se evalúa la reunión de las gotas de agua. Los productos acordes a la invención demuestran, respectivamente, una humectación completa de la superficie, un escurrimiento sin que se abra la película de agua así como el secado sin restos. En el caso de un cerámico sin tratamiento, se observó una película irregular así como restos del secado.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Utilización de copolímeros de injerto solubles en agua, obtenidos a través de polimerizado de injerto de iniciación radical de 40 a 90 % en peso de componente (A), seleccionado del conjunto de los monosacáridos, oligosacáridos, polisacáridos y sus derivados, con 5 a 40 % en peso de monómeros (B), seleccionados del conjunto de los ácidos monocarboxílicos C₃-C₁₀ insaturados etilénicamente o sus sales alcalinas o de amonio, y 10 a 50 % en peso de monómeros (C), seleccionados del conjunto de los monómeros con N insaturados etilénicamente, y/o de los monómeros insaturados etilénicamente que contienen grupos sulfo, en detergentes que además del polímero de injerto contienen, al menos, otro componente tensioactivo, para la hidrofiliación y/o mejora de la conservación del brillo de superficies duras puestas en contacto con dichos detergentes.
- 10 **2.** Utilización acorde a la reivindicación 1, **caracterizada porque** en los copolímeros de injerto solubles en agua el porcentaje en peso de los monómeros (C) es mayor que la proporción de monómeros (B),
- 3.** Utilización acorde a, al menos, una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada porque** los copolimerizados de injerto utilizados como componente (A) contienen polisacáridos de degradación hidrolítica, especialmente, maltodextrinas.
- 15 **4.** Utilización acorde a, al menos, una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** los copolimerizados de injerto utilizados como monómeros del conjunto (B) contienen ácido acrílico y/o ácido metacrílico.
- 5.** Utilización acorde a, al menos, una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** los copolimerizados de injerto utilizados como monómeros del conjunto (C) contienen cloruro de 3-trimetilamonio propilmetacrilamida y/o cloruro de dimetildialilamonio.
- 20 **6.** Utilización acorde a, al menos, una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** los copolímeros de injerto están libres de ácidos di o policarboxílicos y, especialmente, libres de ácido maleico o anhídrido de ácido maleico.
- 7.** Utilización acorde a, al menos, una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** se utilizan copolímeros de injerto en los que el componente (A) se encuentra en cantidades de 50 a 80 % en peso, los monómeros (B) en cantidades de 15 a 35 % en peso y los monómeros (C), en cantidades de 10 a 20 % en peso en relación a la cantidad total de (A), (B) y (C).
- 25 **8.** Utilización acorde a, al menos, una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** se utilizan copolímeros de injerto en los que los monómeros (B) y (C) presentan una relación en peso de 1 : 1,5 a 1 : 1,4.
- 9.** copolímeros de injerto solubles en agua, obtenidos por polimerización de injerto de iniciación radical de 45 a 90 % en peso de maltodextrina, 10 a 40 % en peso de cloruro de 3-trimetilamonio propilmetacrilamida y/o cloruro de dimetildialilamonio y 5 a 30 % en peso de ácido acrílico.
- 30 **10.** Detergentes que contienen, al menos, un tensioactivo y un copolímero de injerto acorde a la descripción en la reivindicación 1 o en la reivindicación 9, así como, eventualmente, agua y otros componentes.
- 11.** Procedimiento para la obtención de copolímeros de injerto acordes a la descripción de las reivindicaciones 1 u 8, **caracterizado porque** se dispone una solución acuosa del componente (A), se calienta a temperaturas de 60 a 95 °C y luego se agrega una mezcla de los monómeros (B) y/o (C) junto con un iniciador radical, eventualmente, en múltiples pasos, y se lleva a reacción.
- 35 **12.** Agente acuoso, que contiene 5 a 25 % en peso de copolímeros de injerto acorde a la descripción en la reivindicación 1.