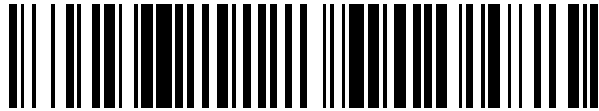


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 781**

51 Int. Cl.:

C08F 220/28 (2006.01)

C11D 1/72 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2009 E 09793901 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2012 EP 2300504**

54 Título: **Copolímeros y composiciones de detergente**

30 Prioridad:

11.07.2008 EP 08160231

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

12.04.2013

73 Titular/es:

**UNILEVER N.V. (100.0%)
Weena 455
3013 AL Rotterdam, NL**

72 Inventor/es:

**MCKEE, ANTHONY y
ROGERS, SUSANNE, H.**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 400 781 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

Copolímeros y composiciones de detergente

- 5 La presente invención se refiere a copolímeros que se usan en la limpieza de ropa. La invención proporciona copolímeros que comprenden los monómeros (met)acrilato de glicerol y (met)acrilato de alquil éter de poli(óxido de alquileno), a un método para la producción y uso de los copolímeros, y a composiciones de detergente que comprenden estos copolímeros.
- 10 Se usan ampliamente polímeros en composiciones de detergente con el fin de mejorar la eficacia de la composición en el procedimiento de limpieza. Sus funcionalidades varían desde el uso como tensioactivos, como adyuvantes, y promover la liberación de suciedad y prevenir la redeposición de la suciedad. Los polímeros de liberación de la suciedad en general se adhieren al material textil, haciendo de ese modo que el manchado posterior sea más fácil de eliminar. Normalmente, un material textil se lava en una disolución que contiene un polímero de liberación de suciedad y después se aclara y se seca como es normal. Si después se mancha el material textil, la mancha se elimina más fácilmente que si el material textil no se hubiera prelavado en aguas madre de lavado que contenían el polímero de liberación de suciedad. Otro problema común encontrado cuando se lavan materiales textiles es la deposición de materiales particulados de las aguas madre de lavado (resultantes o bien de manchas de material particulado o bien presentes en el agua de origen) sobre zonas no manchadas de material textil. Esto da como resultado un apagado general de materiales textiles coloreados o agrisado de materiales textiles blancos. La adición de polímeros de antirredeposición alivia este problema: los polímeros de antirredeposición mantienen la suciedad en suspensión durante el lavado, deteniendo de ese modo la redeposición de la suciedad sobre el material textil durante el procedimiento de lavado.
- 25 La carboximetilcelulosa sódica (SCMC) es un ejemplo típico de un polímero de antirredeposición, y ya se ha usado extensamente durante décadas (véase por ejemplo el documento GB 1 354 498). Un ejemplo típico de un polímero de liberación de suciedad es Sokalan HP22 de BASF, que es un copolímero que tiene una estructura principal de poli(óxido de etileno) injertado con grupos laterales de poli(acetato de vinilo), tal como se usa por ejemplo en el documento WO 97/34984. Otro ejemplo de un polímero de este tipo es Repel-o-Tex SF2 (de Rhodia).
- 30 También se están desarrollando nuevos polímeros, con el fin de mejorar la eliminación de manchas durante el procedimiento de lavado por ejemplo mejorando el efecto de detergencia primario, así como para mejorar la liberación de suciedad y para prevenir la redeposición de la suciedad.
- 35 El documento EP 1 611 877 A1 da a conocer un método para la impregnación de un fármaco en artículos oftálmicos con el fin de preparar sistemas de liberación sostenida de fármaco para el tratamiento de trastornos relacionados con el ojo. Los artículos oftálmicos están hechos preferiblemente de polímeros lineales, reticulados o ramificados que se seleccionan de por ejemplo poli(acrilatos), poli(metacrilatos de glicerol), poli(metacrilatos de etilenglicol), celulosa y una larga lista de otros polímeros, ninguno de ellos especialmente preferido.
- 40 El documento US 7.238.753 B1 da a conocer un agente a prueba de manchas para alfombras, en el que se muestra a modo de ejemplo un agente a prueba de manchas que comprende copolímero de metacrilato de polietilenglicol/metacrilato de glicerol = 70/30 razón en peso. Este polímero se usa en combinación con otros polímeros.
- 45 El documento EP 0408917A1 da a conocer un copolímero que comprende un acrilato o metacrilato que tiene un grupo fluoroalquilo y otros grupos que puede conferir capacidad de liberación de la suciedad y repelencia al aceite y al agua duradera a materiales textiles.
- 50 El documento GB 1283813 da a conocer polímeros hidrófilos que son hidrogeles hinchables que comprenden al menos dos monómeros polimerizables etilénicamente insaturados.
- Un problema que todavía existe es mejorar el efecto de detergencia, especialmente el efecto de detergencia primario de composiciones de detergente para el lavado de ropa en manchas textiles. Esto se requiere especialmente para,
- 55 pero no se limita a manchas de material particulado como grava, arcilla y barro, y manchas a base de plantas como manchas de hierba.
- Por consiguiente, es un objeto de la presente invención proporcionar composiciones de detergente mejoradas que pueden mejorar la eliminación de suciedades y manchas durante el procedimiento de limpieza potenciando la detergencia primaria de la composición de detergente. Adicionalmente, es otro objeto de la presente invención proporcionar composiciones de detergente que mejoran la liberación de suciedad y/o promueven la antirredeposición de la suciedad.
- 60 Se ha encontrado ahora que uno o más de estos objetos pueden conseguirse mediante un copolímero no reticulado soluble en agua que comprende los monómeros (met)acrilato de glicerol y (met)acrilato de alquil éter de poli(óxido de alquileno) y menos del 20% en peso de otro tipo de monómero. La incorporación de los polímeros en
- 65

5 composiciones de detergente para el lavado de ropa proporciona ventajas como detergencia mejorada del sistema de tensioactivo, especialmente en relación con la detergencia primaria, y detergencia mejorada con respecto a los diferentes tipos de manchas, por ejemplo manchas de suciedad de material particulado tales como arcilla, grava y barro. Además, la composición de la invención es particularmente útil para la eliminación de manchas a base de plantas, como manchas de hierba. La inclusión del copolímero muestra una mejora con respecto a la detergencia primaria de un sistema de tensioactivo detergente. Además, el copolímero de la invención también puede presentar beneficios de antirredeposición y/o liberación de suciedad además de este beneficio de detergencia primaria; sin embargo no se requiere que presente éstos como tal.

10 Por consiguiente, en un primer aspecto, la presente invención proporciona un copolímero no reticulado soluble en agua que comprende los monómeros (met)acrilato de glicerol y (met)acrilato de alquil éter de poli(óxido de alquileno), y menos del 20% en peso de otro tipo de monómero, teniendo el copolímero un peso molecular promedio en número de entre 2.000 y 100.000 Dalton.

15 En un segundo aspecto, la invención proporciona un método para la producción del copolímero según el primer aspecto de la invención mediante un procedimiento de polimerización por adición, que comprende las etapas de:

20 a) formar una mezcla de o que comprende los monómeros (met)acrilato de glicerol y (met)acrilato de alquil éter de poli(óxido de alquileno), y un iniciador; y

b) hacer reaccionar la mezcla de a) para formar un copolímero.

En un tercer aspecto, la invención proporciona una composición de detergente para el lavado de ropa que comprende:

25 a) un tensioactivo detergente a una concentración de entre el 3 y el 85% en peso de la composición total;

30 b) un copolímero según el primer aspecto de la invención a una concentración de entre el 0,5 y el 25% en peso de la composición total;

c) opcionalmente otros componentes de detergente hasta el 100% en peso de la composición total.

35 En un cuarto aspecto, la invención proporciona el uso de un copolímero según el primer aspecto de la invención para proporcionar detergencia mejorada a una composición de detergente para el lavado de ropa que comprende un tensioactivo.

En un quinto aspecto, la invención proporciona el uso de un copolímero según el primer aspecto de la invención para proporcionar liberación de suciedad mejorada a una composición de detergente para el lavado de ropa.

40 En un sexto aspecto, la invención proporciona el uso de un copolímero según el primer aspecto de la invención para proporcionar antirredeposición mejorada a una composición de detergente para el lavado de ropa.

45 En un séptimo aspecto, la invención proporciona un método para mejorar la eliminación de manchas de un sustrato textil, que comprende las siguientes etapas:

a) suministrar aguas madre de lavado que comprenden la composición de detergente para el lavado de ropa según el tercer aspecto de la invención; y,

50 b) poner en contacto uno o más sustratos textiles manchados con dichas aguas madre de lavado durante una o más etapas de un procedimiento de lavado de ropa.

Descripción detallada

55 Todos los porcentajes mencionados en el presente documento están calculados en peso sobre la composición total, a menos que se especifique lo contrario. La abreviatura “% en peso” debe entenderse como % en peso de la composición total.

60 La detergencia primaria se describe en el presente documento como el efecto de detergencia sobre una mancha en el lavado primario o primer lavado. El material textil se mancha y posteriormente se trata con la composición de detergente para el lavado de ropa de la invención. El efecto de detergencia (medido como la eliminación de manchas) de la composición para el lavado de ropa sobre la mancha se denomina detergencia primaria. Éste es un procedimiento separado de la denominada liberación de suciedad usando un polímero, que es el tratamiento de material textil con un polímero (mediante un lavado u otro tratamiento de este tipo), con el posterior manchado del material textil, teniendo el polímero de liberación de suciedad el efecto de eliminación más fácil de la mancha.

65 El término “(met)acrilato” abarca acrilato y metacrilato.

En el contexto de la presente invención, los pesos moleculares de monómeros y polímeros se expresan como pesos moleculares promedio en número (Mn), excepto cuando se especifique lo contrario. El peso molecular de un polímero normalmente es una distribución de pesos moleculares, y normalmente se cita como un promedio. Los polímeros normalmente son polidispersos y los promedios del peso molecular pueden definirse de varias maneras. La determinación de la masa molar promedio en número Mn implica contar el número total de moléculas, independientemente de su forma o tamaño, presentes en una masa unitaria del polímero. La determinación de la masa molar promedio en peso Mw implica contar las fracciones en peso de las moléculas. Una medida de cómo de polidispersa es una muestra de polímero se cuantifica mediante la razón de Mw/Mn, que es el índice de polidispersidad, PDI.

Los sustratos textiles/de material textil usados en el contexto de la presente invención puede ser cualquier sustrato textil/de material textil típico, tal como algodón (tejido, de punto y denim), poliéster (tejido, de punto y microfibra), nailon, seda, polialgodón (combinaciones de poliéster/algodón), elastina de poliéster, elastina de algodón, rayón viscosa, acrílico o lana. Sustratos textiles/de material textil particularmente adecuados son sustratos de algodón, polialgodón y poliéster.

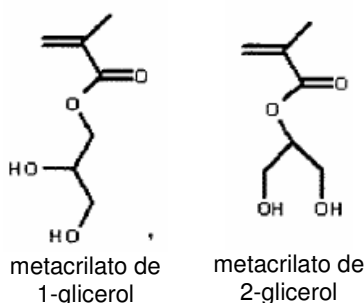
El copolímero y los monómeros

Los copolímeros según la invención comprenden los monómeros (met)acrilato de glicerol y (met)acrilato de alquil éter de poli(óxido de alquileo). Los copolímeros consisten o consisten esencialmente en estos dos tipos de monómeros, lo que significa que el copolímero comprende menos del 20% en peso, preferiblemente menos del 10% en peso, más preferiblemente menos del 5% en peso de otro tipo de monómero.

Son polímeros de adición no reticulados, solubles e incluyen copolímeros alternantes, de gradiente, de injerto y estadísticos. De la manera más preferida, los copolímeros comprenden una cadena de estructura principal que es una estructura principal lineal, lo que significa que la estructura principal no está ramificada ni reticulada. Puede considerarse que los copolímeros son polímeros peine, en los que los grupos laterales de alquil éter de poli(óxido de alquileo) forman las púas del peine. En otra realización, los copolímeros según la invención también pueden comprender copolímeros de bloque en los que por ejemplo los monómeros se incorporan en el polímero como bloques de un monómero único, en los que un bloque puede consistir adecuadamente en 4 ó 5 o más moléculas de monómero individuales. En ese caso, el copolímero comprenderá regiones diferenciadas del monómero (met)acrilato de glicerol o del monómero (met)acrilato de alquil éter de poli(óxido de alquileo) o regiones diferenciadas de ambos monómeros.

El (met)acrilato de glicerol puede existir en forma de los isómeros (met)acrilato de 1-glicerol (también conocido como (met)acrilato de 2,3-dihidroxipropilo) o (met)acrilato de 2-glicerol (también conocido como (met)acrilato de 1,3-dihidroxipropilo). El (met)acrilato de glicerol también se conoce como mono(met)acrilato de glicerol. En el contexto de la presente invención, el uso del término "(met)acrilato de glicerol" abarca una mezcla de los isómeros (met)acrilato de 1-glicerol o (met)acrilato de 2-glicerol, a menos que se indique lo contrario.

Las estructuras moleculares de metacrilato de 1-glicerol y metacrilato de 2-glicerol son las siguientes:



El (met)acrilato de glicerol se suministra por ejemplo por Evonik Industries (Essen, Alemania).

La otra clase de monómeros incorporados en el copolímero según la invención es (met)acrilato de alquil éter de poli(óxido de alquileo). Esta clase de monómeros es un monómero hidrófilo que se usa a menudo para introducir cadenas laterales hidrófilas en un (co)polímero.

El peso molecular promedio en número del copolímero según la invención es de entre 2.000 y 100.000 Dalton. Los copolímeros preferidos tienen un peso molecular promedio en número de entre 2.000 y 50.000 Dalton, más preferido entre 5.000 y 50.000 Dalton, de la manera más preferida entre 5.000 y 20.000 Dalton.

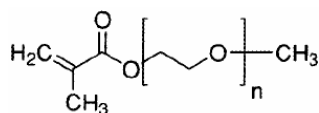
5 El copolímero según la invención comprende el monómero (met)acrilato de alquil éter de poli(óxido de alquileo). El resto de óxido de alquileo puede seleccionarse adecuadamente del grupo que consiste en óxido de etileno (EO), óxido de propileno (PO), óxido de etileno - óxido de propileno (se incorporan tanto restos EO como PO), óxido de isopropileno, óxido de butileno, óxido de isobutileno, y mezclas de los mismos. El grupo alquilo puede ser adecuadamente un grupo etilo o metilo.

10 Preferiblemente, el copolímero según la invención comprende el monómero (met)acrilato de alquil éter de poli(óxido de alquileo), en el que este monómero se selecciona del grupo que consiste en (met)acrilato de metil éter de poli(etilenglicol), (met)acrilato de etil éter de poli(etilenglicol), (met)acrilato de metil éter de poli(propilenglicol), (met)acrilato de etil éter de poli(propilenglicol), y mezclas de los mismos.

De la manera más preferida, el copolímero según la invención comprende el monómero (met)acrilato de alquil éter de poli(óxido de alquileo), en el que este monómero comprende (met)acrilato metil éter de poli(etilenglicol).

15 El número promedio preferido de grupos óxido de alquileo en el monómero (met)acrilato de alquil éter de poli(óxido de alquileo) oscila entre 5 y 100, más preferido entre 5 y 50, de la manera más preferida entre 10 y 50. Preferiblemente, el copolímero según la invención comprende un monómero (met)acrilato de alquil éter de poli(óxido de alquileo), en el que el peso molecular promedio en número es de entre 300 y 5.000 Dalton. Más preferiblemente, el peso molecular promedio en número del monómero (met)acrilato de alquil éter de poli(óxido de alquileo) es de entre 300 y 3.000 Dalton, incluso más preferido entre 1.000 y 3.000 Dalton, de la manera más preferida aproximadamente 2.000 Dalton.

25 Como ejemplo, se facilita en el presente documento la estructura molecular del monómero preferido metacrilato de metil éter de poli(etilenglicol):



Metacrilato de metil éter de poli(etilenglicol), que comprende n grupos EO.

30 Cuando el peso molecular promedio en número de este monómero preferido (met)acrilato de metil éter de poli(etilenglicol) es de aproximadamente 2.000 Dalton, el número promedio de grupos EO en el resto óxido de etileno es de aproximadamente 45.

35 Preferiblemente, la razón molar de los monómeros (met)acrilato de alquil éter de poli(óxido de alquileo) con respecto a (met)acrilato de glicerol que están comprendidos en el copolímero según la invención oscila entre 10:1 y 1:10. Más preferiblemente, la razón molar entre (met)acrilato de alquil éter de poli(óxido de alquileo) con respecto a (met)acrilato de glicerol oscila entre 1:1 y 1:10, e incluso más preferiblemente entre 1:4 y 1:10, de modo que preferiblemente en promedio están comprendidos más monómeros (met)acrilato de glicerol que monómeros (met)acrilato de alquil éter de poli(óxido de alquileo) en el copolímero.

40 *Copolímeros ramificados*

Aunque los copolímeros según la invención son preferiblemente polímeros que comprenden una cadena de estructura principal que es una estructura principal lineal, en otra realización preferida son copolímeros ramificados. Por tanto, preferiblemente, el copolímero según la invención es un copolímero ramificado que comprende al menos dos cadenas de monómeros, en el que dichas cadenas comprenden el monómero (met)acrilato de glicerol, o el monómero (met)acrilato de alquil éter de poli(óxido de alquileo) o ambos monómeros, y en el que las cadenas están unidas covalentemente en otro sitio distinto de sus extremos por un puente formado por un monómero etilénicamente poliinsaturado.

50 Los polímeros ramificados son moléculas de polímero de un tamaño finito que están ramificadas. Los polímeros ramificados difieren de las redes de polímero reticulado que tienden hacia un tamaño infinito teniendo moléculas interconectadas y que generalmente no son solubles pero a menudo hinchables. Estos copolímeros preferidos según la invención que son copolímeros ramificados son polímeros de adición solubles, ramificados, no reticulados e incluyen copolímeros ramificados alternantes, de gradiente, de injerto y estadísticos. El copolímero preferido según la invención que es un copolímero ramificado debe entenderse como un copolímero en el que una muestra de dicho copolímero comprende en promedio al menos dos cadenas que están unidas covalentemente por un puente en otro sitio distinto de sus extremos, y en el que dichas cadenas comprenden el monómero (met)acrilato de glicerol, o el monómero (met)acrilato de alquil éter de poli(óxido de alquileo), o ambos monómeros. Cuando se prepara una muestra del polímero, puede haber accidentalmente algunas moléculas de polímero que no están ramificadas.

60 El monómero etilénicamente poliinsaturado también se denomina "monómero multifuncional" o "agente de ramificación". Los monómeros multifuncionales preferidos incluyen pero no se limitan a monómeros de divinilarilo

tales como divinilbenceno; diésteres de (met)acrilato tales como di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de propilenglicol y di(met)acrilato de 1,3-butileno; di(met)acrilatos de poli(óxido de alquileo) tales como di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de poli(etilenglicol) y di(met)acrilato de poli(propilenglicol); divinil(met)acrilamidas tales como metilénbisacrilamida; amidas o ésteres de divinilo que contienen silicona tales como poli(dimetilsiloxano) terminado en (met)acriloxipropilo; divinil éteres tales como poli(etilenglicol)divinil éter; y ésteres de tetra- o tri-(met)acrilato tales como tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano o de di- a penta(met)acrilato de glucosa.

Los ejemplos adicionales incluyen ésteres, amidas o éteres de vinilo o alilo de oligómeros formados previamente o polímeros formados mediante polimerización de apertura de anillo tales como oligo(caprolactama), oligo(caprolactona), poli(caprolactama) o poli(caprolactona), u oligómeros o polímeros formados mediante una técnica de polimerización en vivo tales como oligo- o poli(1,4-butadieno).

En caso del uso de un agente de ramificación preferido, divinilbenceno, puede obtenerse una molécula de polímero ramificado más bien "apretada". Cuando se usa un agente de ramificación preferido, dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA), puede obtenerse un polímero ramificado más estirado, dependiendo de la longitud del resto etilenglicol del monómero de agente de ramificación.

Tal como se indica en el párrafo anterior, también podrían usarse macroagentes de reticulación o macroagentes de ramificación (monómeros multifuncionales que tienen un peso molecular de al menos 1.000 Daltons), y generalmente se forman uniendo un resto polimerizable, tal como un grupo vinilo o arilo, a un polímero multifuncional formado previamente mediante una unidad de unión adecuada tal como un éster, una amida o un éter. Ejemplos de polímeros adecuados se indican anteriormente, pero no se limitan a éstos.

Los agentes de ramificación incluyen metilénbisacrilamida, di(met)acrilato de glicerol, di- y tri(met)acrilato de glucosa, oligo(caprolactama) y oligo(caprolactona). Los polímeros hidrófilos de extremos multifuncionalizados también pueden funcionalizarse usando un resto polimerizable adecuado tal como un grupo (met)acrilato, (met)acrilamida o estirénico.

30 Método para la producción de copolímeros

La presente invención también proporciona un método para la producción del copolímero según la invención mediante un procedimiento de polimerización por adición, que comprende las etapas de:

35 a) formar una mezcla de o que comprende los monómeros (met)acrilato de glicerol y (met)acrilato de alquil éter de poli(óxido de alquileo), y un iniciador; y

b) hacer reaccionar la mezcla de a) para formar un copolímero.

40 Los polímeros de la invención pueden producirse mediante cualquier procedimiento de polimerización por adición, preferiblemente un procedimiento de polimerización en cadena por radicales libres. Actualmente, un procedimiento de polimerización por adición también se denomina procedimiento de polimerización por adición en cadena de radicales.

45 Los polímeros de la presente invención pueden prepararse mediante cualquier método de procedimiento de polimerización por adición convencional utilizado para la preparación de copolímeros, que dará como resultado una distribución de peso molecular o polidispersidad normal, proporcionando copolímeros estadísticos. Sin embargo, se prefiere que los polímeros de la invención se sinteticen usando un método que dé pesos moleculares objetivo del polímero. Un ejemplo de un procedimiento de este tipo es la técnica de polimerización controlada de polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP), de modo que pueden obtenerse polímeros con pesos moleculares y composiciones objetivo.

Otros métodos que pueden usarse para la producción de los polímeros según la invención incluyen polimerización aniónica, RAFT o polimerización de Madix (que pueden realizarse mediante un macroiniciador como el procedimiento de ATRP) y polimerización iniciada por reacción redox de Ce^{4+} .

Técnica de polimerización radicalaria por transferencia de átomo

60 Cuando se use la técnica de ATRP en el método para la producción del polímero según la invención, están implicadas dos etapas de reacción:

Primera etapa de reacción

65 En la primera etapa de reacción, se produce y se aísla un iniciador, por ejemplo un macroiniciador. Resultará evidente para el experto que otros iniciadores también pueden ser adecuados para su uso en el procedimiento de ATRP. Un macroiniciador que sería adecuado en el procedimiento de ATRP para la producción de los copolímeros

de la presente invención es un macroiniciador de poli(alquilenglicol), preferiblemente un macroiniciador de poli(etilenglicol). Este macroiniciador se produce injertando un iniciador radical en un poli(alquilenglicol) mediante una reacción de desplazamiento nucleófila entre grupos en el poli(alquilenglicol) y en el iniciador radical, respectivamente. Normalmente el macroiniciador de poli(alquilenglicol) se forma mediante una reacción de desplazamiento nucleófila entre:

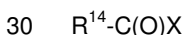
- 5 (i) un poli(alquilenglicol) con los extremos bloqueados por al menos un grupo que puede producir un ataque nucleófilo mediante su átomo de O, N o S, y
- 10 (ii) un iniciador radical que comprende: al menos un grupo $-C(O)X$, en el que X es un grupo saliente que puede realizar la sustitución mediante el átomo de O, N o S nucleófilo del poli(alquilenglicol) con los extremos bloqueados (i);

15 y al menos un grupo haluro orgánico que puede generar un radical, preferiblemente en presencia de un catalizador de metal de transición. El término haluro significa fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro.

El poli(alquilenglicol) (i) usado para preparar el macroiniciador puede ser lineal, ramificado o hiperramificado, siempre sus extremos estén bloqueados con al menos un grupo tal como se describió anteriormente. Por "extremos bloqueados" quiere decirse que el grupo de bloqueo de extremos está en o cerca de una posición terminal del poli(alquilenglicol). El poli(alquilenglicol) puede estar bloqueado en sus extremos con grupos adecuados (por ejemplo, hidroxilo) como resultado de su síntesis o puede requerirse una etapa de reacción adicional para bloquear los extremos de la cadena de polímero.

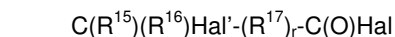
El iniciador radical (ii) comprende al menos un grupo $-C(O)X$, en el que X es un grupo saliente que puede realizar la sustitución mediante el átomo de O, N o S nucleófilo del poli(alquilenglicol) (i), y al menos un grupo haluro orgánico que puede generar un radical en presencia de un catalizador de metal de transición.

Ejemplos de iniciadores radicales preferidos tienen la fórmula:



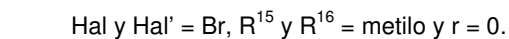
en la que R^{14} es el grupo haluro orgánico y X es el grupo saliente. Preferiblemente, X es un átomo de halógeno (es decir, F, Cl, Br o I). Por "grupo haluro orgánico" quiere decirse cualquier estructura de carbono lineal, ramificada o cíclica (aromática o de otra forma), ya esté sustituida o no sustituida, que también contiene un átomo de halógeno (es decir, F, Cl, Br o I).

Iniciadores radicales preferidos tienen la fórmula general:



en la que Hal' y Hal indican independientemente átomos de halógeno (tal como se definió anteriormente), R^{15} y R^{16} se seleccionan independientemente de hidrógeno o un radical hidrocarbonado C_{1-18} monovalente, opcionalmente sustituido, lineal o ramificado tal como se describió anteriormente, r es un número entero que tiene un valor de 0 ó 1, y R^{17} se selecciona de radicales hidrocarbonados C_1-C_{18} divalentes, opcionalmente sustituidos, lineales o ramificados tal como se describió anteriormente.

Un iniciador radical particularmente preferido que se corresponde con la fórmula general anterior tiene:



La primera etapa de reacción implica una reacción de desplazamiento nucleófila entre (i) y (ii) preferiblemente a temperatura ambiente y presión atmosférica. El átomo de O, N o S nucleófilo del poli(alquilenglicol) (i) sustituye al grupo saliente X del iniciador radical (ii), uniendo de esa manera (i) y (ii) para generar un macroiniciador de poli(alquilenglicol).

Segunda etapa de reacción

La segunda etapa de reacción en el procedimiento de ATRP que puede usarse para producir el copolímero según la invención implica hacer reaccionar el macroiniciador de poli(alquilenglicol) obtenido en la etapa (i) con los monómeros polimerizables de manera radicalaria (met)acrilato de glicerol y (met)acrilato de alquil éter de poli(óxido de alquileo) en un disolvente, en presencia de una cantidad catalítica o estequiométrica de una sal de Cu (I) (catalizador) u otra especie de metal de transición y un ligando. El ligando está presente con el fin de producir moléculas de copolímero con una variedad pequeña en longitud, de modo que la polidispersidad es pequeña.

65 La concentración de monómero en esta etapa puede oscilar entre el 20% en peso y el 50% en peso, normalmente, dependiendo de la viscosidad de la mezcla de reacción. La reacción se lleva a cabo bajo una atmósfera de N_2 a

temperatura ambiente, y la duración de la reacción típica es de 1 a 4 horas, dependiendo de la cinética de una composición de reacción particular y las condiciones elegidas. El disolvente es, por ejemplo, una mezcla de metanol/agua a una razón en volumen de 3:1. La elección del/de los disolvente(s) depende de las características de solubilidad de los monómeros. Puede añadirse agua a la disolución para acelerar la cinética y para permitir que la reacción se lleve a cabo a temperatura ambiente. Preferiblemente, se aplican razones molares de iniciador con respecto a catalizador con respecto a ligando de aproximadamente 1:1:2 en la técnica de ATRP.

En la segunda etapa de reacción, los grupos haluro orgánico actúan como iniciadores en presencia de los monómeros polimerizables de manera radicalaria ((met)acrilato de glicerol y (met)acrilato de alquil éter de poli(óxido de alquileo)) y el catalizador (sal de Cu (I)), dando como resultado la unión de monómeros polimerizables de manera radicalaria sobre el macroiniciador de poli(alquilenglicol) mediante polimerización radicalaria por transferencia de átomo.

El catalizador para la segunda etapa de reacción es una sal de metal de transición, preferiblemente una sal de Cu (I) tal como una sal de haluro de Cu (I) (es decir, en la que el haluro es Cl, F, Br o I) y que está preferiblemente complejada con un ligando que es adecuado para solubilizar la sal de Cu (I) en la mezcla de reacción. El documento WO 98/51261 describe ligandos preferidos para su uso en la solubilización de la sal de Cu (I) en la mezcla de reacción (bidentados apróticos tales como difosfatos, 2,2'-bipiridilo, bipiridilo sustituido con alquilo C₁-C₂₀ y combinaciones de los mismos, lo más preferiblemente 2,2'-bipiridilo complejado con una sal de haluro de Cu (I), en particular CuCl). El documento WO 98/51261 también se refiere a varios artículos de revistas que describen ejemplos del procedimiento de polimerización (polimerización radicalaria por transferencia de átomo) usado en la segunda etapa de reacción. Pueden encontrarse ejemplos adicionales de tales descripciones en Polymer vol. 39, n.º 21, págs. 5163-5170 (Nakagawa *et al*) y Macromolecules 1997, 30, 2190-2193 (Haddleton *et al*). Los expertos en la técnica entenderán que también puede emplearse una variedad de otros ligandos.

El procedimiento de polimerización de la segunda etapa de reacción puede proporcionarse en masa, disolución, emulsión o suspensión, tal como entenderían los expertos en la técnica.

En el caso de que el objetivo sea producir un copolímero de bloque, puede añadirse un primer monómero al recipiente de reacción en la segunda etapa de reacción, antes de añadir el segundo monómero, de modo que puedan formarse bloques de monómeros individuales, antes de combinar los bloques de monómeros individuales en moléculas de copolímero.

Si se usa un agente de ramificación con el fin de producir copolímeros ramificados, este agente de ramificación estará presente en la segunda etapa de reacción con los otros monómeros (met)acrilato de glicerol y (met)acrilato de alquil éter de poli(óxido de alquileo).

Puede usarse un agente de transferencia de cadena en el procedimiento preferido, tal como resulta evidente para el experto. Estos agentes pueden ser un alcohol, preferiblemente 2-propanol, o cualquier molécula que contenga tiol, y los tioles adecuados incluyen pero no se limitan a tioles de alquilo C₂-C₁₈ tales como dodecanotiol, ácido tioglicólico, tioglicerol, cisteína y cisteamina. Si se usa, entonces el agente de transferencia de cadena también está presente en la segunda etapa de reacción.

El iniciador es un iniciador de radicales libres y puede ser cualquier molécula que se sabe que inicia la polimerización por radicales libres tal como moléculas que contienen grupo azo, persulfatos, iniciadores redox, peróxidos, bencil-cetonas. Éstas pueden activarse por medios térmicos, fotolíticos o químicos. Los ejemplos de éstas incluyen pero no se limitan a 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), ácido azobis(4-cianovalérico), peróxido de benzoílo, peróxido de cumilo, 1-hidroxíciclohexil-fenil-cetona, peróxido de hidrógeno/ácido ascórbico. También pueden usarse iniciadores tales como N,N-dietilditiocarbamato de bencilo.

El copolímero de la invención puede comprender residuos del iniciador y posiblemente del agente de transferencia de cadena, tal como resulta evidente para el experto.

Componentes y composiciones de detergente

En otro aspecto, la invención proporciona una composición de detergente para el lavado de ropa que comprende:

a) un tensioactivo detergente a una concentración de entre el 3 y el 85% en peso de la composición total;

b) un copolímero según la invención a una concentración de entre el 0,5 y el 25% en peso de la composición total;

c) opcionalmente otros componentes de detergente hasta el 100% en peso de la composición total.

Preferiblemente, la concentración de copolímero según la invención es de entre el 0,5 y el 10% en peso de la composición total.

Un producto según la invención puede tomar cualquier forma adecuada, tal como una composición sólida, líquida o de pasta, por ejemplo como materiales particulados (polvos, gránulos), pastillas o barras. Preferiblemente, el producto está en forma líquida, que puede ser un líquido concentrado, lo que significa que tiene preferiblemente una concentración de tensioactivo total de aproximadamente el 30 al 60% en peso. Estas realizaciones están dentro
5 alcance del experto.

Tensioactivos

La composición de detergente para el lavado de ropa según la invención comprende un tensioactivo deteritivo. Por un tensioactivo deteritivo quiere decirse que el tensioactivo, o al menos un tensioactivo de cualquier mezcla de
10 tensioactivo, proporciona un efecto deteritivo, es decir, de limpieza a materiales textiles tratados como parte de un procedimiento de lavado de ropa. Otros tensioactivos, que pueden ser o no ser tensioactivos deteritivos, pueden usarse como parte de la composición.

El tensioactivo deteritivo está presente en peso en las composiciones de detergente para el lavado de ropa a un nivel de desde el 3 hasta el 85% en peso, preferiblemente desde el 3 hasta el 60% en peso, más preferiblemente desde el 3 hasta el 40% en peso, lo más preferiblemente desde el 3 hasta el 35% en peso. Pueden incorporarse tensioactivos adicionales en las composiciones para el lavado de ropa de la invención; éstos pueden ser
15 tensioactivos deteritivos o no deteritivos.

En general, puede usarse cualquier tensioactivo como tensioactivo deteritivo, incluyendo tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos y anfóteros o zwitteriónicos, o cualquier combinación de éstos. Preferiblemente, el tensioactivo deteritivo comprende tensioactivo aniónico, tensioactivo no iónico o una mezcla de los dos. Más preferiblemente, la mezcla de tensioactivo deteritivo comprende tensioactivos no iónicos y aniónicos. Puede estar presente
20 opcionalmente tensioactivo catiónico como parte del tensioactivo deteritivo.

Si está presente, el tensioactivo aniónico está presente a un nivel de desde el 0,1 hasta el 95% en peso, preferiblemente desde el 1 hasta el 50% en peso, más preferiblemente desde el 1,5 hasta el 25% en peso basándose en el peso total de tensioactivos presentes. El tensioactivo no iónico, si está presente, se incorpora a un nivel de desde el 0,1 hasta el 95% en peso, preferiblemente desde el 1 hasta el 50% en peso, más preferiblemente desde el 1,5 hasta el 25% en peso basándose en el peso total de tensioactivos presentes. Si se usa una mezcla de tensioactivo deteritivo que incorpora tensioactivos tanto aniónicos como no iónicos, entonces preferiblemente la razón de tensioactivo aniónico con respecto a tensioactivo no iónico es de desde 10:1 hasta 1:10.
30

En general, los tensioactivos no iónicos y aniónicos del sistema de tensioactivos pueden seleccionarse de los tensioactivos descritos en 'Surface Active Agents' vol. 1, de Schwartz y Perry, Interscience 1949, vol. 2 de Schwartz, Perry y Berch, Interscience 1958, en la edición actual de 'McCutcheon's Emulsifiers and Detergents' publicado por Manufacturing Confectioners Company o en 'Tenside-Taschenbuch', H. Stache, 2ª Ed., Carl Hauser Verlag, 1981.
35

Tensioactivo no iónico

Para los fines de esta descripción, "tensioactivo no iónico" se definirá como moléculas anfífilas con un peso molecular de menos de aproximadamente 10.000, a menos que se indique lo contrario, que están sustancialmente libres de cualquier grupo funcional que presente un carga neta al pH de lavado normal de 6-11.
40

Puede usarse cualquier tipo de tensioactivo no iónico, aunque a continuación se comentan adicionalmente materiales preferidos. Se prefieren altamente alcoxilatos de ácido graso, especialmente etoxilatos, que tienen una cadena de alquilo de desde C₈-C₃₅, preferiblemente de C₈-C₃₀, más preferiblemente de C₁₀-C₂₄, especialmente de C₁₀-C₁₈ átomos de carbono, y que tienen preferiblemente de 3 a 25, más preferido de 5 a 15 grupos óxido de etileno, por ejemplo, Neodols de Shell (La Haya, Países Bajos); polímeros de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno que pueden tener un peso molecular de desde 1.000 hasta 30.000, por ejemplo, Pluronic (marca comercial) de BASF (Ludwigshafen, Alemania); y etoxilatos de alquilfenol, por ejemplo Triton X-100, disponible de Dow Chemical (Midland, Mich., EE.UU.).
45

Otros tensioactivos no iónicos también deben considerarse dentro del alcance de esta invención. Éstos incluyen condensados de alcanolaminas con ácidos grasos, tales como cocamida DEA, ésteres de ácidos grasos de poliol, tales como la serie Span disponible de Uniqema (Gouda, Países Bajos), ésteres de ácidos grasos de poliol etoxilados, tales como la serie Tween disponible de Uniqema (Gouda, Países Bajos), alquilpoliglucósidos, tales como la línea APG disponible de Cognis (Düsseldorf, Alemania) y n-alquilpirrolidonas, tales como la serie Surfadone de productos comercializados por ISP (Wayne, N.J., EE.UU.). Además, también pueden usarse tensioactivos no
50 iónicos no mencionados específicamente anteriormente, pero dentro de la definición.

Tensioactivo aniónico

Los "tensioactivos aniónicos" se definen en el presente documento como moléculas anfífilas que comprenden uno o más grupos funcionales que muestran una carga aniónica neta cuando están en disolución acuosa al pH de lavado
65

normal de entre 6 y 11.

5 Tensioactivos aniónicos preferidos son las sales de metales alcalinos de productos de reacción de azufre orgánico que tienen en su estructura molecular un radical alquilo que contiene de desde aproximadamente 6 hasta 24 átomos de carbono y un radical seleccionado del grupo que consiste en radicales éster del ácido sulfúrico y sulfónico.

10 Aunque puede usarse cualquier tensioactivo aniónico descrito a continuación en el presente documento, tal como alquil éter sulfatos, jabones, sulfonatos de ésteres de ácidos grasos, sulfonatos de alquilbenceno, ésteres de sulfosuccinato, sulfatos de alquilo primario, sulfonatos de olefinas, sulfonatos de parafina y fosfato orgánico; tensioactivos aniónicos preferidos son las sales de metales alcalinos y alcalinotérreos de carboxilatos de ácidos grasos, sulfatos de alcoholes grasos, preferiblemente sulfatos de alquilo primario, más preferiblemente están etoxilados, por ejemplo alquil éter sulfatos; y sulfonatos de alquilbenceno o mezclas de los mismos.

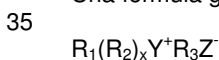
15 *Tensioactivos catiónicos, anfóteros y/o tensioactivos zwitteriónicos*

También pueden estar presentes tensioactivos catiónicos, anfóteros y/o tensioactivos zwitteriónicos en las composiciones según la invención.

20 Tensioactivos catiónicos preferidos son sales de amonio cuaternario de fórmula general $R_1R_2R_3R_4N^+ X^-$, por ejemplo en la que R_1 es un grupo alquilo C_{12} - C_{14} , R_2 y R_3 son grupos metilo, R_4 es un grupo 2-hidroxietilo y X^- es un ión cloruro. Este material está disponible comercialmente como Praepagen (marca registrada) HY de Clariant GmbH, en forma de una disolución acuosa al 40% en peso.

25 En una realización preferida, la composición según la invención comprende un tensioactivo anfótero o zwitteriónico. Los tensioactivos anfóteros son moléculas que contienen grupos tanto ácidos como básicos y existirán como zwitteriones al pH de lavado normal de entre 6 y 11. Preferiblemente, un tensioactivo anfótero o zwitteriónico está presente a un nivel de desde el 0,1 hasta el 20% en peso, más preferiblemente desde el 0,25 hasta el 15% en peso, incluso más preferiblemente desde el 0,5 hasta el 10% en peso.

30 Se muestran a modo de ejemplo tensioactivos zwitteriónicos adecuados como los que pueden describirse ampliamente como derivados de compuestos alifáticos de fosfonio, sulfonio y amonio cuaternario con un grupo de cadena larga que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono y al menos un radical de solubilización en agua seleccionado del grupo que consiste en sulfato, sulfonato, carboxilato, fosfato o fosfonato. Una fórmula general para estos compuestos es:



40 en la que R_1 contiene un grupo alquilo, alqueno o hidroxialquilo con de 8 a 18 átomos de carbono, desde 0 hasta 10 grupos etilenoxilo o desde 0 hasta 2 unidades de glicerilo; Y es un átomo de nitrógeno, azufre o fósforo; R_2 es un grupo alquilo o hidroxialquilo con de 1 a 3 átomos de carbono; x es 1 cuando Y es un átomo de azufre y 2 cuando Y es un átomo de nitrógeno o fósforo; R_3 es un grupo alquilo o hidroxialquilo con de 1 a 5 átomos de carbono y Z es un radical seleccionado del grupo que consiste en sulfato, sulfonato, carboxilato, fosfato o fosfonato.

45 Tensioactivos anfóteros preferidos son óxidos de amina, por ejemplo óxido de cocodimetilamina. Tensioactivos zwitteriónicos preferidos son betaínas, y especialmente amidobetaínas. Betaínas preferidas son amidoalquilbetaínas de alquilo C_8 a C_{18} , por ejemplo cocoamidobetaína. Estas pueden incluirse como cotensioactivos, preferiblemente presentes en una cantidad de desde el 0 hasta el 10% en peso, más preferiblemente del 1 al 5% en peso, basándose en el peso de la composición total.

50 Tensioactivos anfóteros o zwitteriónicos preferidos para su incorporación en la composición según la presente invención son tensioactivos de betaína. Se mencionan ejemplos de éstos en la siguiente lista. Las sulfatobetaínas, tales como 1-propanosulfato de 3-(dodecildimetilamonio); y 1-etanosulfato de 2-(cocodimetilamonio). Las sulfobetinaínas, tales como: 2-hidroxi-1-propanosulfonato de 3-(dodecildimetil-amonio); 1-propanosulfonato de 3-(tetradecil-dimetilamonio); 2-hidroxi-1-propanosulfonato de 3-(alquilo C_{12} - C_{14} -amidopropildimetilamonio); y 1-propanosulfonato de 3-(cocodimetilamonio). Las carboxibetaínas, tales como acetato de (dodecildimetilamonio) (también conocido como laurilbetaína); acetato de (tetradecildimetilamonio) (también conocido como miristilbetaína); acetato de (cocodimetilamonio) (también conocido como betaína de coco); acetato de (oleildimetilamonio) (también conocido como oleilbetaína); acetato de (dodeciloximetildimetilamonio); y acetato de (cocoamido-propildimetilamonio) (también conocido como cocoamido-propilbetaína o CAPB). Las sulfoniobetaínas, tales como: acetato de (dodecildimetilsulfonio); y 1-propanosulfonato de 3-(cocodimetil-sulfonio). Las fosfoniobetaínas, tales como 1-hexadecanosulfonato de 4-(trimetilfosfonio); 1-propanosulfonato de 3-(dodecildimetilfosfonio); y 1-etanosulfato de 2-(dodecildimetilfosfonio).

65 Las composiciones según la presente invención comprenden preferiblemente carboxibetaínas o sulfobetinaínas como tensioactivos anfóteros o zwitteriónicos, o mezclas de las mismas. Se prefiere especialmente laurilbetaína.

Adyuvantes de detergencia

Puede estar presente un adyuvante de detergencia en las composiciones de detergente según la invención, pero no está necesariamente presente. La concentración de adyuvante de detergencia es adecuadamente de entre el 0 y el 80%, preferiblemente de desde el 15 hasta el 70% en peso de la composición de detergente. Preferiblemente, la cantidad de adyuvante está en el intervalo de desde el 15 hasta el 50% en peso de la composición de detergente.

Preferiblemente, el adyuvante se selecciona del grupo de fosfatos (por ejemplo trifosfato de sodio), carbonatos (por ejemplo carbonato de sodio) de metales alcalinos y alcalinotérreos, zeolitas, silicatos (por ejemplo silicato estratificado), y adyuvantes orgánicos tales como citratos (por ejemplo citrato de sodio), succinatos, sulfamatos y malonatos, y cualquier combinación de éstos.

La zeolita usada como adyuvante puede ser la zeolita A (zeolita 4A) disponible comercialmente usada ahora ampliamente en polvos de detergente para el lavado de ropa. Alternativamente, la zeolita puede ser zeolita P con máxima cantidad de aluminio (zeolita MAP) tal como se describe y se reivindica en el documento EP 384 070B (Unilever), y disponible comercialmente como Doucil (marca registrada) A24 de Ineos Silicas Ltd, RU. La zeolita MAP se define como un aluminosilicato de metal alcalino del tipo zeolita P que tiene una razón de silicio con respecto a aluminio que no supera 1,33, preferiblemente dentro del intervalo de desde 0,90 hasta 1,33, preferiblemente dentro del intervalo de desde 0,90 hasta 1,20. Se prefiere especialmente zeolita MAP que tiene una razón de silicio con respecto a aluminio ratio que no supera 1,07, de manera más preferible aproximadamente 1,00. El tamaño de partícula de la zeolita no es crítico. Puede usarse zeolita A o zeolita MAP de cualquier tamaño de partícula adecuado.

También se prefieren según la presente invención adyuvantes de fosfato, especialmente tripolifosfato de sodio. Éste puede usarse en combinación con ortofosfato de sodio, y/o pirofosfato de sodio. Otros adyuvantes inorgánicos que pueden estar presentes adicional o alternativamente incluyen carbonato de sodio, silicato estratificado, aluminosilicatos amorfos.

Los adyuvantes orgánicos que pueden estar presentes incluyen polímeros de policarboxilato tales como poliácridatos y copolímeros acrílicos/maleicos; poliaspartatos; policarboxilatos monoméricos tales como citratos, gluconatos, oxidisuccinatos, mono-, di- y trisuccinatos de glicerol, carboximetiloxisuccinatos, carboximetiloximalonatos, dipicolinatos, hidroxietiliminodiacetatos, alquil- y alquenilmalonatos y succinatos; y sales de ácido grasos sulfonados. Los policarboxilatos también pueden actuar como agente de antiformación de cenizas y antirredeposición.

Pueden usarse adyuvantes orgánicos en cantidades minoritarias como complementos a adyuvantes inorgánicos tales como fosfatos y zeolitas. Adyuvantes orgánicos complementarios especialmente preferidos son citratos, usados adecuadamente en cantidades de desde el 5 hasta el 30% en peso, preferiblemente desde el 10 hasta el 25% en peso; y polímeros acrílicos, más especialmente copolímeros acrílicos/maleicos, usados adecuadamente en cantidades de desde el 0,5 hasta el 15% en peso, preferiblemente desde el 1 hasta el 10% en peso.

Las adyuvantes, tanto inorgánicos como orgánicos, están presentes preferiblemente en forma de sal de metal alcalino, especialmente sal de sodio.

Componentes opcionales

Además de los componentes detallados en las reivindicaciones, la formulación puede incluir uno o más componentes opcionales para potenciar el rendimiento y las propiedades. Aunque no es necesario que estos elementos estén presentes con el fin de poner en práctica esta invención, el uso de tales materiales a menudo es muy útil para hacer que la formulación sea aceptable para su uso por el consumidor.

Los ejemplos de componentes opcionales incluyen, pero no se limitan a: tensioactivos adicionales, incluyendo tensioactivos no iónicos y aniónicos, tensioactivos anfóteros y zwitteriónicos, tensioactivos catiónicos y jabón; hidrótopos, agentes de blanqueo fluorescentes, fotoblanqueadores, lubricantes de fibra, agentes reductores, enzimas, agentes de estabilización de enzimas (tales como boratos y polioles), agentes de acabado de polvo, desespumantes, lejías, catalizadores de blanqueo, agentes de liberación de suciedad, agentes de antirredeposición, inhibidores de la transferencia de color, tampones, colorantes, fragancias, profragancias, modificadores de la reología, polímeros anti-formación de cenizas, conservantes, repelentes de insectos, repelentes de la suciedad, agentes de resistencia al agua, agentes de suspensión, agentes estéticos, agentes estructurantes, esterilizantes, disolventes, incluyendo disolventes acuosos y no acuosos, agentes de acabado de material textil, fijadores del color, agentes reductores de arrugas, agentes de acondicionamiento de material textil y desodorantes.

Las composiciones de detergente según la invención pueden contener adecuadamente un sistema de blanqueo. El sistema de blanqueo está basado preferiblemente en compuestos blanqueadores de peróxido, por ejemplo, persales inorgánicas o peroxiácidos orgánicos, que pueden proporcionar peróxido de hidrógeno en disolución acuosa. Los compuestos blanqueadores de peróxido adecuados incluyen peróxidos orgánicos tales como peróxido de urea, y persales inorgánicas tales como los perboratos, percarbonatos, perfosfatos, persilicatos y persulfatos de metales

alcalinos. Persales inorgánicas preferidas son perborato de sodio monohidratado y tetrahidratado, y percarbonato de sodio. Se prefiere especialmente el percarbonato de sodio que tiene un recubrimiento protector frente a la desestabilización por humedad. El percarbonato de sodio que tiene un recubrimiento protector que comprende metaborato de sodio y silicato de sodio se da a conocer en el documento GB 2 123 044B.

5 El compuesto blanqueador de peróxido está presente adecuadamente en una cantidad de desde el 5 hasta el 35% en peso, preferiblemente desde el 10 hasta el 25% en peso.

10 El compuesto blanqueador de peróxido puede usarse conjuntamente con un activador del blanqueo (precursor del blanqueo) para mejorar la acción blanqueadora a bajas temperaturas de lavado. El precursor del blanqueo está presente adecuadamente en una cantidad de desde el 1 hasta el 8% en peso, preferiblemente desde el 2 hasta el 5% en peso.

15 Precursores del blanqueo preferidos son precursores de ácido peroxicarboxílico, más especialmente precursores de ácido peracético y precursores de ácido peroxibenzoico; y precursores de ácido peroxicarbónico. Un precursor del blanqueo especialmente preferido adecuado para su uso en la presente invención es N,N,N',N'-tetracetiletildiamina (TAED). También de interés son precursores de ácido peroxibenzoico, en particular, toluoiloixibencenosulfonato de N,N,N-trimetilamonio.

20 También puede estar presente un estabilizador del blanqueo (secuestrante de metales pesados). Los estabilizadores del blanqueo adecuados incluyen tetraacetato de etilendiamina (EDTA) y los polifosfonatos tales como Dequest (marca registrada), EDTMP.

25 Las composiciones de detergente también pueden contener una o más enzimas. Las enzimas adecuadas incluyen las proteasas, amilasas, celulasas, oxidasas, peroxidasa y lipasas que pueden usarse para su incorporación en composiciones de detergente.

30 En composiciones de detergente de material particulado, se emplean comúnmente enzimas de detergencia en forma granular en cantidades de desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 3,0% en peso. Sin embargo, puede usarse cualquier forma física adecuada de enzima en cualquier cantidad eficaz.

35 Además del copolímero según la invención, la composición de detergente según la invención también puede contener agentes de antirredeposición. Por ejemplo éteres y ésteres de celulosa, por ejemplo carboximetilcelulosa sódica, pueden estar también presentes. Además, las composiciones también pueden contener polímeros de liberación de suciedad, por ejemplo polímeros de PET/POET sulfonados y no sulfonados, tanto de extremos bloqueados como de extremos no bloqueados, y copolímeros de injerto de polietilenglicol/poli(alcohol vinílico) tales como Sokolan (marca registrada) HP22. Polímeros de liberación de suciedad especialmente preferidos son los poliésteres sulfonados de extremos no bloqueados descritos y reivindicados en el documento WO 95/32997 (Rhodia Chimie).

40 En una realización preferida de la invención, la composición de detergente comprende además del copolímero de la invención:

45 (i) desde el 5 hasta el 55% en peso, preferiblemente desde el 10 hasta el 15% en peso, de un tensioactivo aniónico,

(ii) desde el 0,5 hasta el 20% en peso, preferiblemente desde el 1 hasta el 5% en peso, de un tensioactivo no iónico,

50 (iii) desde el 0 hasta el 60% en peso, preferiblemente desde el 15 hasta el 40% en peso, de un adyuvante de detergencia,

(iv) desde el 0 hasta el 60% en peso, preferiblemente desde el 10 hasta el 30% en peso, de una sal inorgánica no adyuvante,

55 (v) desde el 0,5 hasta el 3% en peso, preferiblemente desde el 1 hasta el 2% en peso, de un polímero de policarboxilato, y

(vi) opcionalmente otros componentes de detergente hasta el 100% en peso.

Todos estos porcentajes se facilitan como porcentajes de la composición total.

60 Métodos para el uso del copolímero

65 La incorporación del copolímero de la invención a una composición de detergente proporciona las ventajas de que la detergencia mejorada de detergencia primaria del sistema de tensioactivos está mejorada. Por tanto, en un aspecto adicional, la invención proporciona el uso de un copolímero según la invención para proporcionar detergencia mejorada a una composición de detergente para el lavado de ropa que comprende un tensioactivo. En este uso,

preferiblemente, el peso molecular promedio en número del polímero según la invención es de entre 2.000 y 50.000 Dalton, más preferiblemente entre 5.000 y 50.000 Dalton, de la manera más preferida de entre 5.000 y 20.000 Dalton.

5 Además, el copolímero de la invención también puede presentar beneficios de liberación de suciedad y/o antirredeposición además de este beneficio de detergencia primaria. Por tanto, otro aspecto de la invención es el uso de un copolímero según la invención para proporcionar liberación de suciedad mejorada a una composición de detergente para el lavado de ropa. Mediante este método se usa el polímero según la invención como polímero de liberación de suciedad. En este caso, el peso molecular promedio en número preferido del polímero según la
10 invención es de entre 50.000 y 100.000 Dalton. Preferiblemente, para su uso para proporcionar liberación de suciedad mejorada, el polímero según la invención tiene una arquitectura de bloque.

Otro aspecto de la invención es el uso de un copolímero según la invención para proporcionar antirredeposición de suciedad mejorada a una composición de detergente para el lavado de ropa. Mediante este método, se usa el
15 polímero según la invención como polímero de antirredeposición. En este uso, preferiblemente, el peso molecular promedio en número del polímero según la invención es de entre 2.000 y 50.000 Dalton, más preferiblemente entre 5.000 y 50.000 Dalton, de la manera más preferida de entre 5.000 y 20.000 Dalton.

En otro aspecto la invención proporciona un método para mejorar la eliminación de manchas de un sustrato textil, que comprende las siguientes etapas:

- a) suministrar aguas madre de lavado que comprenden la composición de detergente para el lavado de ropa según la invención; y,
25 b) poner en contacto uno o más sustratos textiles manchados con dichas aguas madre de lavado durante una o más etapas de un procedimiento de lavado de ropa.

Este método puede realizarse en una lavadora automática, o también puede realizarse en un procedimiento de lavado de ropa manual.

30 Sin querer restringirse a ninguna teoría, se prevé que el resto (met)acrilato de glicerol del copolímero según la invención se adhiera a la suciedad en el material textil. Mientras tanto el resto (met)acrilato de alquil éter de poli(óxido de alquilen) del copolímero según la invención estabiliza la suciedad.

35 Preparación del producto de detergente

Según una realización preferida de la invención, la composición de detergente está en forma de material particulado.

Pueden prepararse polvos de densidad aparente de baja a moderada secando por pulverización una suspensión, y
40 opcionalmente dosificando posteriormente (mezclado en seco) componentes adicionales. Las rutas disponibles para la fabricación de polvo incluyen dispositivos de secado por pulverización, secado en tambor, secado en lecho fluido y secado de película raspada tales como el evaporador de película renovada. Una forma preferida de dispositivo de película raspada es un evaporador de película renovada. Un evaporador de película renovada adecuado de este tipo es el "sistema Dryex" basado en un evaporador de película renovada disponible de Ballestra S.p.A. Un equipo
45 alternativo sería el sistema de secadora "Turbo Tube" de Chemithon en el que una pasta de tensioactivo altamente activa se calienta dosificándose en un recipiente de secado, con camisa de vapor, de múltiples tubos.

Pueden prepararse polvos "concentrados" o "compactos" mediante procedimientos de mezclado y granulación, por ejemplo, usando una granuladora/mezcladora de alta velocidad, u otros procedimientos sin torre.

50 Pueden prepararse pastillas compactando polvos, especialmente polvos "concentrados".

Ejemplos

55 La invención se ilustrará ahora mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

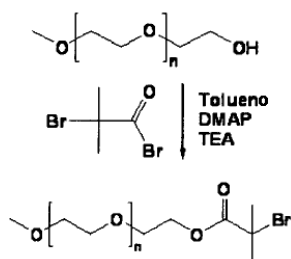
Ejemplo 1: Preparación de copolímero que comprende los monómeros metacrilato de metil éter de poli(etilenglicol) y metacrilato de glicerol

60 (A) Preparación de macroiniciador (PEG-I) de poli(etilenglicol) (PEG)

Se disolvió monometoxipolietilenglicol 350, de Aldrich (35 g, 0,1 mol) en tolueno anhidro (300 ml) en un matraz de fondo redondo de dos bocas equipado con un sello Suba y un tubo de protección de cloruro de calcio. Se añadieron
65 4-(dimetilamino)piridina unida a polímero (PS-DMAP) (8 g), trietilamina (TEA) (11,2 g, 0,111 mol) y una barra agitadora magnética a la disolución de reacción. Se añadió gota a gota bromuro de 2-bromoisobutirilo (25,3 g, 0,11 mol) mediante una jeringuilla a través del sello Suba, lo que provocó que la disolución inicialmente transparente

se volviera una suspensión lechosa. Tras agitar a temperatura ambiente durante la noche, se hizo pasar la disolución de reacción a través de un filtro y se eliminó el tolueno usando un evaporador rotatorio. Se disolvió el líquido de color marrón restante en diclorometano (200 ml). Se añadió esta disolución a un embudo de decantación y se lavó sucesivamente con disolución de bicarbonato de sodio saturada (100 ml), ácido clorhídrico 1 M (100 ml) y salmuera (100 ml). Entonces se secó la fase de diclorometano sobre sulfato de magnesio, se filtró y se evaporó el disolvente. Tras secar durante la noche a vacío se obtuvo el producto como un aceite de color marrón claro (50,5 g, rendimiento del 95%).

Esquema de reacción 1:



Caracterización:

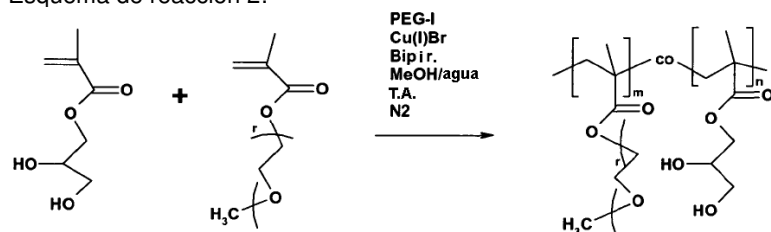
IR: 1734 cm^{-1} (s, carbonilo de éster saturado)

RMN ($^1\text{H-CDCl}_3$): 1,94 (d, CH_3 de éster, 6H); 3,37 (s, PEG- OCH_3 , 3H); 3,64 (s, PEG- CH_2 , 28H); 3,73 (t, PEG- $\text{CH}_2\text{-O}$, 2H); 4,33 (t, PEG- $\text{CH}_2\text{-O}$, 2H).

(B) Preparación de copolímero de metacrilato de metil éter de poli(etilenglicol) (PEGMA) - monometacrilato de glicerol (GMMA)

Se preparó un copolímero según la invención usando la técnica de polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP), de modo que pueden obtenerse polímeros con pesos moleculares y composiciones objetivo. Se disolvieron disolución de metacrilato de metil éter de poli(etilenglicol) (PEGMA, $M_n = 2.080$, 50% en peso en agua) (de Aldrich) (3,78 g, 0,00091 mol), monometacrilato de glicerol (de Evonik Industries) (GMMA, 1,46 g, 0,0091 mol) y PEG-I (de la etapa (A), 0,533 g, 0,001 mol) en metanol (5,32 ml dando una composición de disolvente final de MeOH/agua = 2,8:1) en un matraz de fondo redondo de 50 ml de tres bocas equipado con una barra agitadora magnética, una entrada de gas nitrógeno y un sello Suba equipado con una salida de gas. Se burbujeó gas nitrógeno seco a través de la disolución durante 45 minutos. Se pesaron el catalizador bromuro de cobre (I) (0,143 g, 0,001 mol) y el ligando 2,2'-dipiridilo (0,3124 g, 0,002 mol) en un vial de vidrio, se mezclaron y se añadieron a la mezcla de reacción levantando el sello Suba de la junta del matraz y volviendo a colocar el sello inmediatamente tras la adición de los sólidos. La mezcla de reacción se volvió de un color verde al mezclar los sólidos en la disolución, también se observó un aumento de viscosidad. Tras mezclar durante 2 horas bajo un manto de N_2 a temperatura ambiente, se vertió entonces la disolución a través de un lecho de sílice para eliminar el metal de cobre, lo que dio como resultado que la disolución inicialmente de color verde oscuro se volviera transparente y de color ligeramente marrón. Tras la evaporación de los disolventes y el secado a vacío, se obtuvieron 5 gramos de polímero de color blanquecino, que se denomina polímero 1 en este ejemplo.

Esquema de reacción 2:



en la que m, n y r son números enteros positivos. "CO" en la fórmula molecular del polímero indica que el polímero es un copolímero, es decir, que el polímero resultante es un copolímero estadístico de los 2 monómeros elegidos en la reacción.

Caracterización del polímero 1:

IR: 1723 cm^{-1} (s, carbonilo de éster saturado)

RMN ($^1\text{H-D}_2\text{O}$): 0,8-1,3 (m ancho, CH_3 de estructura principal de polímero); 1,6-2,2 (m ancho, CH_2 de estructura

principal de polímero); 3,36 (s, PEGMA-OCH₃); 3,45 (m ancho, PEGMA-CH₂CH₂-O); 3,9-4,4 (m ancho, PGMMA-CH₂CHOH). Esto indica una razón en moles de PEGMA con respecto a GMMA de 1:6. SEC con detección triple (eluyente = THF): Mn = 8,485 Da; Mw = 10,316 Da; PDi = 1,2.

5 Ejemplo 2

Se prepararon otros dos copolímeros mediante el mismo método usado en el ejemplo 1, usando los mismos monómeros e iniciador, en el que la razón molar inicial de los monómeros (según se suministraron al recipiente de reacción) era diferente en comparación con el copolímero preparado en el ejemplo 1. Los resultados de la caracterización de los polímeros producidos se da en la tabla 1 (incluyendo el polímero preparado en el ejemplo 1):

Tabla 1. Caracterización de copolímeros de metacrilato de metil éter de poli(etilenglicol) y monometacrilato de glicerol según la invención

| Polímero | razón molar de monómeros PEGMA con respecto a GMMA (en la síntesis) | composición real a partir de ¹ H-RMN (en D ₂ O) (razón de PEGMA con respecto a GMMA) | Mn (Da) | Mw (Da) | PDi |
|----------|---|--|---------|---------|------|
| 1* | 1:10 | 1:6 | 8.485 | 10.316 | 1,2 |
| 2 | 1:1 | 1:1 | 16.654 | 19.478 | 1,17 |
| 3 | 10:1 | 10:1 | 17.581 | 22.080 | 1,26 |

* el polímero 1 es el copolímero preparado en el ejemplo 1

15

Ejemplo 3: Medición del efecto de los polímeros sobre la detergencia primaria

Medición del índice de liberación de suciedad (SRI)

20 El SRI es una medida de cuánto se elimina de una mancha sobre un material textil durante un procedimiento de lavado. Puede medirse la intensidad de cualquier mancha por medio de un reflectómetro en cuanto a la diferencia entre la mancha y la tela limpia dando un ΔE* para cada mancha. Se define como ΔE* y se calcula como:

$$\Delta E^* = \sqrt{(L^*_{mancha-antes} - L^*_{tela\ limpia})^2 + (a^*_{mancha-antes} - a^*_{tela\ limpia})^2 + (b^*_{mancha-antes} - b^*_{tela\ limpia})^2}$$

25

L*, a*, y b* son las coordenadas del espacio de color CIE 1976 (L*, a*, b*), determinado usando un reflectómetro convencional. Puede medirse ΔE* antes y después de que se haya lavado la mancha, para dar ΔE*_{ai} (antes del lavado) y ΔE*_{dp} (después del lavado). Entonces se define el SRI como:

30 $SRI = 100 - \Delta E^*_{dp}$

Un SRI de 100 significa la eliminación completa de una mancha.

35 Se formularon aguas madre de lavado, que contenían como tensioactivos sulfato de alquilo primario (tensioactivo aniónico PAS, C₁₂ promedio, EMAL PH10 de Kao) y etoxilato de alcohol (tensioactivo no iónico C₁₂-C₁₅-7EO promedio, Neodol 25-7 de Shell), tal como se muestra en la tabla 2 a las concentraciones indicadas. Adicionalmente, las aguas madre de lavado contenían otros compuestos convencionales de un detergente para el lavado de ropa (por ejemplo adyuvante), así como NaCl a una concentración de 5 mM. La dureza del agua era de 6°FH. Se sometieron a prueba los polímeros según la invención tal como se prepararon en los ejemplos 1 y 2 en las diferentes

40 aguas madre de lavado.

Tabla 2. Concentraciones de tensioactivos y copolímero en aguas madre de lavado

| Componente | Formulación | | | |
|--|----------------------------------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| | concentración en el lavado (g/l) | | | |
| Sulfato de alquilo primario (C ₁₂ promedio) | 0,33 | 0,33 | 0,33 | 0,33 |
| Etoxilato de alcohol | 0,16 | 0,16 | 0,16 | 0,16 |
| Polímero 1 (PEGMA:GMMA = 6:1) | | 0,05 | | |
| Polímero 2 (PEGMA:GMMA = 1:1) | | | 0,05 | |

| | | | | |
|--------------------------------|--|--|--|------|
| Polímero 3 (PEGMA:GMMA = 10:1) | | | | 0,05 |
|--------------------------------|--|--|--|------|

Se obtuvieron los siguientes resultados (tabla 3) para la eliminación de manchas de grava de color rojo de tela de poliéster de punto y la eliminación de manchas de hierba de algodón tejido, tal como se midieron en el siguiente protocolo convencional, denominado el protocolo de tergotómetro, usando una lavadora tergotómetro.

5

Protocolo de lavado

1. Medición del color de la mancha en la tela textil

10

2. Fijar el tergotómetro a 25°C.

3. Añadir agua, formulación y disoluciones madre de polímero a cada cuba, agitar durante 1 minuto.

4. Añadir telas manchadas y lastre, fijar el tergo en funcionamiento.

15

5. Dejar lavar durante 12 minutos

6. Aclarar las telas en agua 6^ºFH (agua blanda) durante 1 minuto, repetir el aclarado.

20

7. Secar las telas durante la noche.

8. Medir el color de la mancha sobre la tela textil

25

Tabla 3. Índice de eliminación de manchas (SRI) para manchas de grava de color rojo en tela de poliéster de punto y de hierba en algodón tejido (protocolo de tergotómetro)

| Formulación | SRI | |
|-------------|---|-------------------------------------|
| | manchas de grava roja en tela de poliéster de punto | manchas de hierba en algodón tejido |
| 1 | 86,3 | 69,7 |
| 2 | 90,5 | 70,4 |
| 3 | 90,8 | 72,5 |
| 4 | 88,8 | 69,9 |

Se muestra en este caso que los polímeros aumentan la detergencia primaria en manchas de grava de color rojo y hierba.

30

Se facilitan algunas formulaciones típicas de composiciones de detergente según la presente invención en la tabla 4, para su uso en las condiciones de lavado europeas.

Tabla 4. Composiciones típicas de detergente según la invención

| Componente | Formulación de polvo (concentración en producto final [% en peso]) | Formulación de detergente líquido (concentración en producto final [% en peso]) | Detergente líquido concentrado (concentración en producto final [% en peso]) |
|------------------------------------|---|--|---|
| bencenosulfonato de alquilo lineal | 10 | 12 | 24 |
| etoxilato de alcohol | 5 | 6 | 12 |
| adyuvante de zeolita | 20 | | |
| carbonato de sodio | 20 | | |
| enzimas | 1 | 1 | 2 |
| agente de blanqueo | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| lejía | 15 | | |
| activador del blanqueo | 1 | | |

ES 2 400 781 T3

| | | | |
|--|-------|-------|-------|
| copolímero de metacrilato de metil éter de poli(etilenglicol) y metacrilato de glicerol (según la invención) | 1,5 | 1 | 2 |
| citrato de sodio | | 5 | 5 |
| cloruro de sodio | | 2 | 2 |
| hidróxido de sodio | | 1 | 1 |
| dispersante (por ejemplo policarboxilato) | | 1 | 2 |
| agua, perfume, control de espuma y otras sustancias minoritarias | resto | resto | resto |

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero no reticulado soluble en agua que comprende los monómeros (met)acrilato de glicerol y (met)acrilato de alquil éter de poli(óxido de alquileo), y menos del 20% en peso de otro tipo de monómero, teniendo el copolímero un peso molecular promedio en número de entre 2.000 y 100.000 Dalton.
2. Un copolímero según la reivindicación 1, que tiene un peso molecular promedio en número de entre 5.000 y 20.000 Dalton.
3. Un copolímero según la reivindicación 1 ó 2, en el que el (met)acrilato de alquil éter de poli(óxido de alquileo) se selecciona del grupo que consiste en (met)acrilato de metil éter de poli(etilenglicol), (met)acrilato de etil éter de poli(etilenglicol), (met)acrilato de metil éter de poli(propilenglicol), (met)acrilato de etil éter de poli(propilenglicol), y mezclas de los mismos.
4. Un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el (met)acrilato de alquil éter de poli(óxido de alquileo) comprende (met)acrilato de metil éter de poli(etilenglicol).
5. Un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el peso molecular promedio en número del monómero (met)acrilato de alquil éter de poli(óxido de alquileo) es de entre 300 y 5.000 Dalton.
6. Un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la razón molar de los monómeros (met)acrilato de alquil éter de poli(óxido de alquileo) con respecto a (met)acrilato de glicerol oscila entre 10:1 y 1:10.
7. Un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, siendo el copolímero un copolímero ramificado que comprende al menos dos cadenas de monómeros, en el que dichas cadenas comprenden el monómero (met)acrilato de glicerol, o el monómero (met)acrilato de alquil éter de poli(óxido de alquileo), o ambos monómeros, y en el que las cadenas están unidas covalentemente en otro sitio distinto de sus extremos por un puente formado por un monómero etilénicamente poliinsaturado.
8. Un método para la producción del copolímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 mediante un procedimiento de polimerización por adición, que comprende las etapas de:
- a) formar una mezcla de o que comprende los monómeros (met)acrilato de glicerol y (met)acrilato de alquil éter de poli(óxido de alquileo), y un iniciador; y
- b) hacer reaccionar la mezcla de a) para formar un copolímero.
9. Una composición de detergente para el lavado de ropa que comprende:
- a) un tensioactivo detergente a una concentración de entre el 3 y el 85% en peso de la composición total;
- b) un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 a una concentración de entre el 0,5 y el 25% en peso de la composición total;
- c) opcionalmente otros componentes de detergente hasta el 100% en peso de la composición total.
10. Uso de un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, para proporcionar detergencia mejorada a una composición de detergente para el lavado de ropa que comprende un tensioactivo.
11. Uso de un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, para proporcionar liberación de suciedad mejorada a una composición de detergente para el lavado de ropa.
12. Uso de un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, para proporcionar antirre deposición mejorada a una composición de detergente para el lavado de ropa.
13. Un método para mejorar la eliminación de manchas de un sustrato textil, que comprende las siguientes etapas:
- a) suministrar aguas madre de lavado que comprenden la composición de detergente para el lavado de ropa según la reivindicación 9; y,
- b) poner en contacto uno o más sustratos textiles manchados con dichas aguas madre de lavado durante una o más etapas de un procedimiento de lavado de ropa.