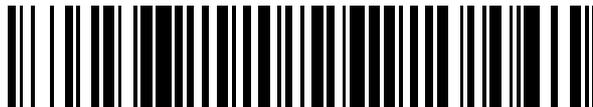


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 425 168**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/37** (2006.01)

**C11D 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2005 E 05725794 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2013 EP 1725644**

54 Título: **Composiciones de detergente que comprenden una poliaminoamida modificada**

30 Prioridad:

**19.03.2004 US 554998 P**

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

**11.10.2013**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**SONG, XINBEI;  
REDDY, PRAMOD KAKUMANU;  
SCHEIBEL, JEFFERY JOHN;  
DETERING, JURGEN;  
MOCK-KNOBLAUCH, CORDULA y  
BOECKH, DIETER**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 425 168 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de detergente que comprenden una poliaminoamida modificada

## 5 Campo de la invención

La presente solicitud se refiere a composiciones de detergente que tienen buenas propiedades de eliminación de suciedad y buenas propiedades de dispersión para la suciedad particulada hidrófoba, especialmente minerales de arcilla mediante el uso de poliaminoamidas modificadas.

10

## Antecedentes de la invención

Se conoce que ciertos polímeros son útiles para prevenir la redeposición de suciedad estabilizando la suciedad en las aguas madre de lavado. Entre estos están carboximetilcelulosa (CMC), ácido húmico, poli(ácido acrílico) y copolímeros de ácido maleico y ácido acrílico (véase *Powered Detergents*, Editor: Michael S. Showell, *Surfactant Sci. Ser.*, Vol. 71, Marcel Decker, Nueva York 1998, páginas 111-114; *Liquid Detergents*, Editor: Kuo-Yann Lai, *Surfactant Sci. Ser.*, Vol. 67, Marcel Decker, Nueva York 1997, página 303).

15

Se conoce que las poliaminoamidas son polímeros cuya cadena de estructura principal contiene tanto funcionalidades amino (NH) como funcionalidades amida (NH-C(O)). Se conocen poliaminoamidas modificadas que contienen cadenas laterales de poliéter, que están unidas a los átomos de nitrógeno de amino de la estructura principal de polímero y, si están presentes, a los átomos de nitrógeno de amino de los grupos terminales del polímero, por ejemplo a partir de los documentos GB 1218394, EP 1025839, EP 1192941 y WO03/050219. En las poliaminoamidas modificadas de la técnica anterior, el promedio en número de las unidades de repetición en la cadena lateral de poliéter en la mayoría de los casos es desde 1 hasta 6. Hasta ahora, ninguna de las poliaminoamidas se han sugerido como agentes antiredeposición útiles para ayudar en la eliminación de suciedad excepto en el documento WO 03050217 cuyas poliaminoamidas son diferentes de las de la presente invención. En consecuencia, existe una necesidad en curso de compuestos que sean útiles como agentes auxiliares de detergentes para prevenir la redeposición de suciedad y para ayudar en la eliminación de suciedad.

20

25

30

## Sumario de invención

La presente solicitud se refiere a una composición de detergente tal como se define en la reivindicación 1

## 35 Descripción detallada de la invención

La presente solicitud se refiere a composiciones de detergente que comprenden poliaminoamidas modificadas. Estas composiciones pueden estar en cualquier forma convencional, concretamente, en forma de un líquido, polvo, gránulos, aglomerado, pasta, comprimido, cápsulas, barra, gel, tipos suministrados en envases de doble compartimiento, detergentes en aerosol o espuma, toallitas prehumedecidas (es decir, la composición de detergente en combinación con un material no tejido tal como se comenta en el documento US 6.121.165, Mackey, *et al.*), toallitas secas (es decir, la composición de detergente en combinación con unos materiales no tejidos, tal como se comenta en el documento US 5.980.931, Fowler, *et al.*) activadas con agua por un consumidor y otras formas homogéneas o multifase de producto de limpieza de consumo.

40

45

A menudo estas composiciones de detergente comprenderán adicionalmente tensioactivos y otros componentes complementarios de detergente, comentados con más detalle a continuación. En una realización, la composición de detergente de la presente solicitud es una composición de detergente líquida o sólida para el lavado de ropa.

50

Las poliaminoamidas modificadas comprenden modificación de al menos una parte de los nitrógenos de amino de la estructura principal de polímero y, si están presentes, de los grupos terminales amino tal como se define a continuación y opcionalmente modificación adicional mediante un resto de esterificación o un resto de eterificación tal como se define a continuación.

55

Tal como se usa en el presente documento "hidrógeno(s) de amino" quiere decir los átomos de hidrógeno que están unidos a los grupos amino secundario de la estructura principal de polímero y, si están presentes, a los grupos amino primario en los extremos terminales del material de partida de poliaminoamida no modificada con el fin de distinguirlos de los hidrógenos unidos a los nitrógenos de amida en la estructura principal de polímero.

60

65

El término "alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>" tal como se usa en el presente documento se refiere a un radical hidrocarbonado ramificado o de cadena lineal saturado que tiene de 1 a 12, preferiblemente desde 1 hasta 6 átomos de carbono, por ejemplo metilo, etilo, propilo, 1-metiletilo, butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo, n-octilo, iso-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, 2-nonilo (isononilo), n-decilo o n-

dodecilo.

El término "alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>" tal como se usa en el presente documento se refiere a un radical hidrocarbonado monoinsaturado ramificado o de cadena lineal que tiene de 2 a 12, preferiblemente desde 2 hasta 6 y especialmente desde 2 hasta 4 átomos de carbono y un doble enlace en cualquier posición, es decir, por ejemplo etenilo, 1-propenilo, 2-propenilo, 1-metil-etenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-metil-1-propenilo, 2-metil-1-propenilo, 1-metil-2-propenilo, 2-metil-2-propenilo y similares.

El término "arilo C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>" tal como se usa en el presente documento se refiere a un radical hidrocarbonado aromático que tiene desde 6 hasta 16 átomos de carbono tal como fenilo o naftilo que puede portar 1, 2, 3 ó 4 sustituyentes seleccionados de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> y alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, en el que 2 sustituyentes en átomos de carbono adyacentes pueden formar un anillo tal como en tetrahidronaftilo o en indanilo.

El término "aril C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>" tal como se usa en el presente documento se refiere a un radical hidrocarbonado ramificado o de cadena lineal saturado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, que porta un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>. Ejemplos son bencilo, 1-feniletilo y 2-feniletilo.

El término "alcanodiilo C<sub>x</sub>-C<sub>y</sub>" se refiere a una cadena de alqueno bivalente que tiene desde x hasta y átomos de carbono como se indica en el subíndice (por ejemplo, alcanodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>). Ejemplos de alcanodiilo son metileno (CH<sub>2</sub>), etano-1,1-diilo, etano-1,2-diilo, propano-1,1-diilo, propano-1,2-diilo, propano-2,2-diilo, butano-1,3-diilo, butano-1,4-diilo, butano-2,2-diilo, butano-2,3-diilo y similares.

Se incorporan y se incluyen en el presente documento, como si se escribieran expresamente en el presente documento, todos los intervalos de números cuando se escribe en un formato "desde X hasta Y". Debe entenderse que cada límite dado a lo largo de esta memoria descriptiva incluirá cada límite inferior o posterior, según sea el caso, como si tal límite inferior o posterior estuviera expresamente escrito en el presente documento. Cada intervalo dado a lo largo de esta memoria descriptiva incluirá cada intervalo más estrecho que se encuentra dentro de tal intervalo más amplio, como si todos de tales intervalos más estrechos estuvieran expresamente escritos en el presente documento.

30

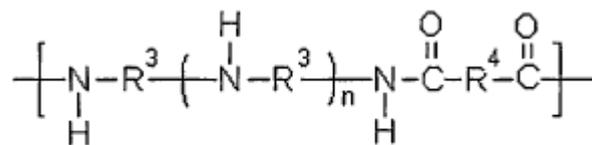
#### Poli aminoamida modificada

La presente solicitud se refiere a composiciones de detergente que comprenden desde aproximadamente el 0,01% hasta aproximadamente el 20%, preferiblemente desde aproximadamente el 0,01% hasta aproximadamente el 10%, más preferiblemente desde aproximadamente el 0,01% hasta aproximadamente el 8%, en peso de la composición de detergente, de una poli aminoamida modificada.

Las poli aminoamidas modificadas según la solicitud tienen, dependiendo en su grado de alcoxilación, un peso molecular promedio en número (M<sub>n</sub>) de desde 1.000 hasta 1.000.000, preferiblemente desde 2.000 hasta 1.000.000 y más preferiblemente desde 2.000 hasta 50.000.

En general, las poli aminoamidas son polímeros cuya cadena de estructura principal contiene tanto funcionalidades amina (\*-NH-\*) como funcionalidades amida (\*-NH-C(O)-\*); los asteriscos indican la estructura principal de polímero. Las poli aminoamidas también contienen grupos amino primario (-NH<sub>2</sub>) y/o grupos carboxilo (-COOH) en los extremos terminales de la cadena de polímero. Tal como se usa en el presente documento, el término "amino" comprende tanto las funcionalidades amina secundaria de la estructura principal de polímero como las funcionalidades amina primaria en los extremos terminales de la cadena de polímero. En general las poli aminoamidas son lineales.

La poli aminoamida modificada de la composición de detergente de la presente solicitud comprende la fórmula (I)



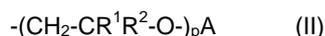
(I)

en la que n de la fórmula (I) es un número entero de desde 1 hasta 500, preferiblemente desde 1 hasta 100, más preferido desde 1 hasta 20, más preferido desde 1 hasta 10 y lo más preferido 1, 2 ó 3. R<sup>3</sup> de la fórmula (I) se selecciona de alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, preferiblemente alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> y más preferido 1,2-etanodiilo o 1,3-propanodiilo. R<sup>4</sup> de la fórmula (I) se selecciona de un enlace químico, alcanodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alcanodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> que comprende de 1 a 6 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en oxígeno, azufre y nitrógeno (imino), alcanodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> que

55

comprende de 1 a 6 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en oxígeno, azufre y nitrógeno (imino) que comprende además uno o más grupos hidroxilo, un radical aromático divalente sustituido o no sustituido y mezclas de los mismos. El alcanodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> que comprende de 1 a 6 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en oxígeno, azufre y nitrógeno (imino) puede contener 1 ó 2 dobles enlaces carbono-carbono. El alcanodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> que comprende de 1 a 6 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en oxígeno, azufre y nitrógeno (imino) puede ser, completa o parcialmente, un constituyente de uno o más anillos carboxílicos saturados o insaturados de 5 a 8 miembros. Preferiblemente R<sup>4</sup> es alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>.

La poliaminoamida modificada que comprende la fórmula (I) comprende grupos amino secundario de la estructura principal de polímero. Los grupos amino secundario comprenden hidrógenos de amino y los hidrógenos de amino se sustituyen selectivamente para dar como resultado la poliaminoamida modificada que comprende cuaternización parcial de los grupos amino secundario sustituyendo selectivamente al menos un hidrógeno de amino por al menos un resto alcoxilo de fórmula (II):



en la que A de la fórmula (II) se selecciona de un hidrógeno o un grupo ácido, seleccionándose el grupo ácido de -B<sup>1</sup>-PO-(OH)<sub>2</sub>, -B<sup>1</sup>-S(O)<sub>2</sub>OH y -B<sup>2</sup>-COOH, que puede estar presente en la forma ácida o aniónica. Preferiblemente A se selecciona de hidrógeno, -B<sup>1</sup>-PO(OH)<sub>2</sub> y -B<sup>1</sup>-S(O)<sub>2</sub>OH. B<sup>1</sup> de la fórmula (II) se selecciona de un enlace químico sencillo o alcanodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. B<sup>2</sup> de la fórmula (II) se selecciona de un alcanodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

R<sup>1</sup> de la fórmula (II) se selecciona independientemente de hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub> o aril C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferiblemente hidrógeno y alquilo C<sub>1</sub> (metilo).

R<sup>2</sup> de la fórmula (II) se selecciona de hidrógeno o metilo, preferiblemente hidrógeno.

El índice p de la fórmula (II) es un número entero que comprende un promedio en número de al menos 10. El promedio en número de p en la fórmula (II) es preferiblemente de al menos 15 y más preferiblemente de al menos 21. Habitualmente el promedio en número de p no supera 200, preferiblemente 150 y más preferido 100. Lo más preferiblemente el promedio en número de p oscila entre 15 y 70, especialmente entre 21 y 50.

El resto de los hidrógenos de amino de los grupos amino secundario se seleccionan del grupo que comprende pares de electrones, hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, aril C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y la fórmula (III):



en la que A de la fórmula (III) se selecciona de un hidrógeno o un grupo ácido, seleccionándose el grupo ácido de -B<sup>1</sup>-PO(OH)<sub>2</sub>, -B<sup>1</sup>-S(O)<sub>2</sub>OH y -B<sup>2</sup>-COOH, que puede estar presente en la forma ácida o aniónica. Preferiblemente A se selecciona de hidrógeno, -B<sup>1</sup>-PO(OH)<sub>2</sub> y -B<sup>1</sup>-S(O)<sub>2</sub>OH. B<sup>1</sup> de la fórmula (II) se selecciona de un enlace químico sencillo o alcanodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. B<sup>2</sup> de la fórmula (II) se selecciona de un alcanodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. Alk de la fórmula (V) se selecciona de un alcano-1,2-diilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>.

Los grupos amino secundario de fórmula (I) se seleccionan para comprender además al menos un resto alquilante de fórmula (IV):

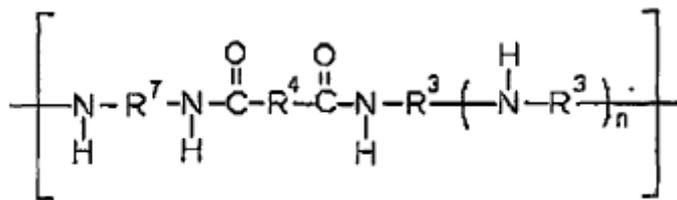


en la que R de la fórmula (IV) se selecciona del grupo que consiste en alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, aril C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y la fórmula (III) Alk-O-A y la fórmula (II) -(CH<sub>2</sub>-CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-O)<sub>p</sub>A.

X de la fórmula (IV) es un grupo saliente que puede reemplazarse por nitrógeno, y epóxidos que tienen desde 2 hasta 6 átomos de carbono, habitualmente óxidos alquilenos C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>. X de la fórmula (IV) se selecciona de un halógeno, un alquil-halógeno, un halógeno, sulfato, un alquilsulfonato, un arilsulfonato y un alquilsulfato y mezclas de los mismos. Restos alquilantes preferidos son haluros de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, bis-(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfatos y haluros de bencilo. Ejemplos de tales agentes alquilantes son cloruro de etilo, bromuro de etilo, cloruro de metilo, bromuro de metilo, cloruro de bencilo, sulfato de dimetilo y sulfato de dietilo. Óxidos de alquilenos C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> preferidos son óxido de etileno y óxido de propileno.

La poliaminoamida modificada puede seleccionarse adicionalmente para comprender un resto de esterificación o eterificación de cualquiera de los grupos hidroxilo que pueden estar presentes en las fórmulas (II), (III), (IX), (X), (XI) y (XII), comentados a continuación. Pueden seleccionarse restos de esterificación adecuados de ácido sulfúrico, ácido fosfórico y derivados de formación de éster de los mismos. Se seleccionan restos de esterificación adecuados de la fórmula (V) L-B<sup>3</sup>-A', en la que A' de la fórmula (V) se selecciona de -COOH, -SO<sub>3</sub>H y -PO(OH)<sub>2</sub>, B<sup>3</sup> de la fórmula (V) se selecciona de alcanodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; y L de la fórmula (V) es un grupo saliente que puede reemplazarse por nucleófilos.

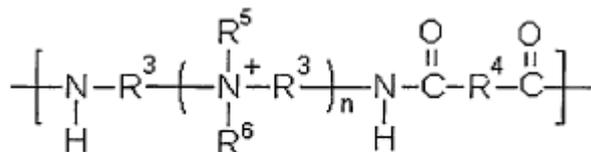
La poliaminoamida modificada de la composición de detergente de la presente solicitud comprende además diaminas alifáticas, aromáticas o cicloalifáticas tal como se muestra en la fórmula (VI):



(VI)

5 en la que  $R^3$ ,  $R^4$  y el índice  $n$  de la fórmula (VI) son los mismos que los definidos en la fórmula (I).  $R^7$  de la fórmula (VI) es un radical orgánico bivalente que porta desde 1 hasta 20 átomos de carbono, alcanodiilo  $C_1$ - $C_{20}$ , alcanodiilo  $C_1$ - $C_{20}$  que comprende de 1 a 6 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en oxígeno, azufre y nitrógeno (imino), alcanodiilo  $C_1$ - $C_{20}$  que comprende de 1 a 6 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en oxígeno, azufre y nitrógeno (amino) que comprende además uno o más grupos hidroxilo, un radical aromático divalente sustituido o no sustituido y mezclas de los mismos. El alcanodiilo  $C_1$ - $C_{20}$  que comprende de 1 a 6 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en oxígeno, azufre y nitrógeno (imino) puede contener 1 ó 2 dobles enlaces carbono-carbono. El alcanodiilo  $C_1$ - $C_{20}$  que comprende de 1 a 6 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en oxígeno, azufre y nitrógeno (imino) puede ser, completa o parcialmente, un constituyente de uno o más anillos carboxílicos saturados o insaturados de 5 a 8 miembros. Cuando se selecciona  $R^7$  de la fórmula (VI) para ser un radical aromático divalente, se selecciona preferiblemente de 1,2, 1,3 ó 1,4-fenileno. El radical aromático divalente también puede portar 1, 2 ó 3 sustituyentes, seleccionados de alquilo  $C_1$ - $C_4$ , alcoilo  $C_1$ - $C_4$ , cicloalquilo  $C_3$ - $C_7$ , halógeno, hidroxilo y similares. Preferiblemente  $R^7$  de la fórmula (VI) es un alcanodiilo  $C_1$ - $C_4$  o un alcanodiilo  $C_4$ - $C_{20}$  que está interrumpido por 1, 2, 3 ó 4 átomos de oxígeno no adyacentes.

Una realización de las poliaminoamidas modificadas de la solicitud comprende la fórmula (VII):



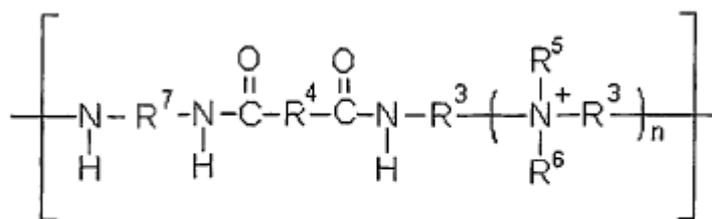
(VII)

25 El índice  $n$  y  $R^3$  de la fórmula (VII) son los mismos que los descritos en la fórmula (I).  $R^4$  de la fórmula (VII) es un enlace químico, alcanodiilo  $C_1$ - $C_{20}$ , alcanodiilo  $C_1$ - $C_{20}$  interrumpido por oxígeno, azufre, y/o un grupo imino que puede contener 1 ó 2 dobles enlaces carbono-carbono, completa o parcialmente, uno o más anillos carboxílicos saturados o insaturados de 5 a 8 miembros, en el que el alcanodiilo puede portar uno o más grupos hidroxilo. Preferiblemente  $R^4$  es alcanodiilo  $C_2$ - $C_6$ .

30  $R^5$  de la fórmula (VII) se selecciona de hidrógeno, alquilo  $C_1$ - $C_6$ , aril  $C_6$ - $C_{16}$ -alquilo  $C_1$ - $C_4$  y la fórmula (III) Alk-OA y la fórmula (II)  $-(\text{CH}_2\text{-CR}^1\text{R}^2\text{-O})_p\text{A}$ .

35  $R^6$  de la fórmula (VII) está presente al menos una vez como la fórmula (II)  $-(\text{CH}_2\text{-CR}^1\text{R}^2\text{-O})_p\text{A}$  seleccionándose el resto de cualquier  $R^6$  de la fórmula (VII) de un par de electrones (es decir, no cuaternizado), hidrógeno, alquilo  $C_1$ - $C_6$ , aril  $C_6$ - $C_{16}$ -alquilo  $C_1$ - $C_4$ , fórmula (III) Alk-O-A y la fórmula (III)  $-(\text{CH}_2\text{-CR}^1\text{R}^2\text{-O})_p\text{A}$ .

Una realización de las poliaminoamidas modificadas de la solicitud comprende la fórmula (VIII):



(VIII)

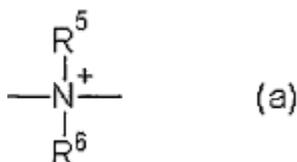
5 En la que  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  y el índice  $n$  de la fórmula (VIII) son los mismos que los definidos en la fórmula (I).  $\text{R}^7$  de la fórmula (VIII) es el mismo que el definido en la fórmula (VI).  $\text{R}^5$  y  $\text{R}^6$  de la fórmula (VIII) son los mismos que los definidos en la fórmula (VII).

10 En las fórmulas (II), (VI), (X) y (XI), se prefiere en al menos el 30% en moles, más preferiblemente en al menos el 50% en moles de las unidades de repetición  $\text{CH}_2\text{-CR}^1\text{R}^2\text{-O}$  de la fórmula (II), que tanto  $\text{R}^1$  como  $\text{R}^2$  de la fórmula (II) sean hidrógeno.

10 En otra realización preferida, la fórmula (II) comprende al menos el 90% en moles de las unidades de repetición de la fórmula  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ , es decir tanto  $\text{R}^1$  como  $\text{R}^2$  de la fórmula (II) son hidrógeno.

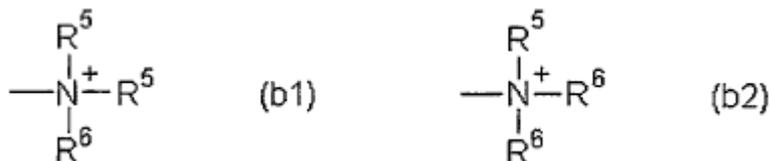
15 En otra realización preferida, la fórmula (II) comprende desde el 10 hasta el 70% en moles, preferiblemente desde el 10 hasta el 50% en moles de las unidades de repetición de la fórmula  $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O}$  y desde el 30 hasta el 90% en moles, especialmente desde el 50 hasta el 90% en moles de las unidades de repetición  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ . En esta realización las unidades de repetición diferentes pueden estar dispuestas al azar o preferiblemente por bloques.

20 En las poliaminoamidas modificadas de la presente solicitud al menos una parte de los grupos amino, es decir, los grupos amino en la estructura principal de polímero, se seleccionan para ser funcionalidades cuaternizadas tal como se muestra en la fórmula (a):



25  $\text{R}^5$  de la fórmula (a) es el mismo que el definido por la fórmula (VII).  $\text{R}^6$  de la fórmula (a) es el mismo que el definido por la fórmula (VII).

30 Si están presentes, los grupos amino primario (terminal) de la poliaminoamida modificada según la solicitud también pueden seleccionarse para estar cuaternizados tal como se muestra en las fórmulas (b1) y (b2):



35  $\text{R}^5$  de las fórmulas (b1) y (b2) es el mismo que el definido por la fórmula (VII).  $\text{R}^6$  de las fórmulas (b1) y (b2) es el mismo que el definido por la fórmula (VII).

40 En la poliaminoamida modificada de la solicitud al menos una parte de los átomos de nitrógeno de amino del polímero se reemplazan por funcionalidades cuaternizadas de las fórmulas (a), (b1) y (b2) tal como de describió anteriormente. Preferiblemente al menos el 50% en moles, más preferiblemente al menos el 70% en moles de los grupos amino en el polímero están cuaternizados. Preferiblemente la cantidad de restos cuaternizados en las fórmulas (a), (b1) y (b2) en las poliaminoamidas modificadas de la solicitud es desde 0,1 mol/kg hasta 3,0 mol/kg y preferiblemente desde 0,2 mol/kg hasta 2 mol/kg.

45 La cantidad de los restos cuaternizados puede calcularse a partir la diferencia del índice de amina en el producto no cuaternizado y la poliaminoamida cuaternizada. El índice de amina puede determinarse según el método descrito en métodos convencionales de DGF - sección H - tensioactivos, método H-III 20a (98) "Valoración potenciométrica del

nitrógeno básico total de tensioactivos" (DGF Einheitsmethoden - Abteilung H - Tenside, Methode H-III 20a (98) "Potentiometrische Titration des Gesamtbasenstickstoffs von Tensiden").

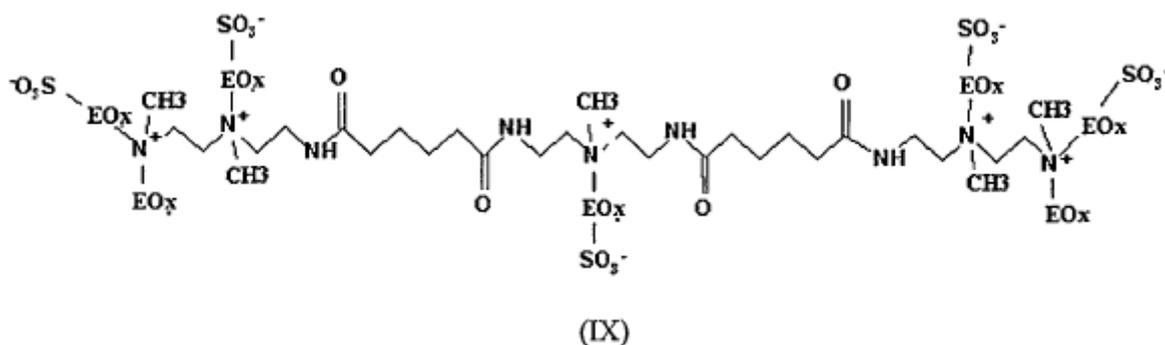
5 En las poliaminoamidas modificadas de la solicitud, en las que A de las fórmulas (II) y (III) es un grupo ácido, el grupo ácido puede estar presente en la forma neutralizada (aniónica) o en la forma ácida (es decir la neutra). La carga neta de la poliaminoamida modificada dependerá por tanto de las cantidades molares relativas de grupos ácidos con respecto a restos cuaternizados (es decir, cuando tanto el resto alcoxilo como el resto alquilante están en el mismo nitrógeno de la estructura principal; R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> de las fórmulas (VII) y (a), (b1) y (b2) están ambos presentes en la misma estructura principal en cantidades suficientes como para proporcionar cuaternización), sobre el número de cargas por grupo ácido y sobre el grado de neutralización de los grupos ácidos.

15 Los contraiones adecuados para compensar la carga neta de la poliaminoamida modificada cuando la carga neta de la poliaminoamida modificada es positiva, se seleccionan de ácidos minerales. Los ácidos minerales preferidos incluyen sulfato, hidrogenosulfato, monoalquilsulfato, fosfato, hidrogenofosfato, cloruro y similares. Los contraiones adecuados para compensar la carga neta de la poliaminoamida modificada cuando la carga neta de la poliaminoamida modificada es negativa, se seleccionan de iones de metal alcalino tales como sodio, iones amonio tales como NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, iones amonio derivados de etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, metildietanolamina y similares.

20 En una primera realización de la solicitud, R de la fórmula (IV) se selecciona de un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o bencilo, preferiblemente metilo, etilo o bencilo. En otra realización de la solicitud R de la fórmula (IV) es la fórmula (III) [Alk-O-A] tal como se definió anteriormente, dando preferencia a etano-1,2-diilo y propano-1,2-diilo.

25 En una realización preferida de la solicitud, al menos el 25% en moles y especialmente al menos el 50% en moles de la fórmula (II) y, si está presente, la fórmula (III) porta un grupo A ácido/aniónico, es decir, A es diferente de hidrógeno. En particular el grupo ácido se selecciona de B<sup>1</sup>-PO(OH)<sub>2</sub> y B<sup>1</sup>-S(O)<sub>2</sub>OH en los que B<sup>1</sup> de la fórmula (II) y (III) es tal como se definió anteriormente y especialmente un enlace sencillo. En otra realización de la solicitud el grupo ácido es B<sup>2</sup>-COOH de la fórmula (II) y (III), y especialmente CH<sub>2</sub>-COOH.

30 En una realización preferida, la composición de detergente comprende una poliaminoamida modificada de fórmula (IX):



35 en la que x de la fórmula (IX) es desde 10 hasta 200, preferiblemente desde aproximadamente 15 hasta aproximadamente 150, lo más preferiblemente desde aproximadamente 21 hasta aproximadamente 100. Lo más preferiblemente el promedio en número de x de la fórmula (IX) oscila entre 15 y 70, especialmente entre 21 y 50. EO en la fórmula (IX) representa restos etoxilo.

40 En otra realización preferida, la composición de detergente comprende una poliaminoamida modificada en la que la razón de ácido dicarboxílico:polialquilenpoliaminas es de 4:5 y 35:36; la polialquilenpoliamina está cuaternizada tal como se describió en la fórmula (a), (b1) y (b2) anteriormente.

#### Procedimiento

45 La poliaminoamida no modificada, que se usa como materiales de partida en el procedimiento de producir la poliaminoamida modificada, para su uso en la composición de detergente de la presente solicitud, es habitualmente un condensado de un ácido dicarboxílico con una polialquilenpoliamina y opcionalmente con una diamina alifática, aromática o cicloalifática.

50 Los ácidos dicarboxílicos y los derivados de formación de amida de los mismos adecuados para producir las poliaminoamidas no modificadas se representan por la fórmula (X):

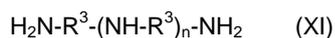


R<sup>4</sup> de la fórmula (X) es tal como se describió en la fórmula (I). Preferiblemente R<sup>4</sup> de la fórmula (X) es alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>.

Los ácidos dicarboxílicos adecuados son, en particular, aquellos con de 2 a 10 átomos de carbono, tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido ftálico y ácido tereftálico. También son adecuados aminoácidos dibásicos, tales como ácido iminodiacético, ácido aspártico y ácido glutámico. Ácidos preferidos son ácido adípico, ácido glutárico, ácido aspártico y ácido iminodiacético. Los ácidos dicarboxílicos pueden usarse, por supuesto, en una mezcla uno con otro. En una realización especialmente preferida de la solicitud el ácido dicarboxílico es ácido adípico.

Los derivados de formación de amida de ácidos dicarboxílicos adecuados son anhídridos, ésteres, amidas o haluros de ácido, en particular cloruros. Ejemplos de tales derivados son anhídrido maleico, anhídrido succínico, anhídrido ftálico y anhídrido itacónico; dicloruro adípico; ésteres con, preferiblemente, alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, tales como adipato de dimetilo, adipato de dietilo, tartrato de dimetilo y iminodiacetato de dimetilo; amidas, tales como diamida de ácido adípico, monoamida de ácido adípico y diamida de ácido glutárico. Se da preferencia al uso de los ácidos carboxílicos libres o los anhídridos carboxílicos.

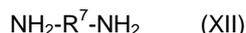
Tal como se usa en el presente documento debe entenderse que "polialquilenpoliaminas" quiere decir compuestos que consisten de una cadena hidrocarbonada saturada con funciones amino terminales que está interrumpida por al menos un grupo amino secundario (grupo imino). Las polialquilenpoliaminas adecuadas pueden describirse por la fórmula (XI):



El índice n y R<sup>3</sup> de la fórmula (XI) son tal como se describen en la fórmula (I).

Las polialquilenpoliaminas adecuadas incluyen dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, diaminopropiletildiamina (N,N'-bis(3-aminopropil)-1,2-diaminoetano), etilenpropilenotriamina, 3-(2-aminoetil)aminopropilamina, dipropilenotriamina, bis(hexametil)triamina y polietileniminas con masas molares, preferiblemente, de 300 a 20.000, en particular desde 300 hasta 5.000. Se da preferencia a poli-alquilenaminas C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> con de 3 a 10 átomos de nitrógeno. De estos, se da preferencia particular a dietilentriamina, 3-(2-aminoetil)aminopropilamina, dipropilenotriamina y diaminopropiletildiamina. Las polialquilenpoliaminas pueden usarse, por supuesto, en una mezcla una con otra.

Las diaminas alifáticas, aromáticas o cicloalifáticas adecuadas pueden describirse por la fórmula (XII):



R<sup>7</sup> de la fórmula (XII) es tal como se describe en la fórmula (VII). Cuando se selecciona R<sup>7</sup> de fórmula (XII) para ser un radical aromático divalente, se selecciona preferiblemente de 1,2, 1,3 ó 1,4-fenileno. El radical aromático divalente también puede portar 1, 2 ó 3 sustituyentes, seleccionados de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcóxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, halógeno, hidroxilo y similares. Preferiblemente R<sup>7</sup> de (XII) es un alcanodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o un alcanodiilo C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> que está interrumpido 1, 2, 3 ó 4 átomos de oxígeno no adyacentes.

Los ejemplos de diaminas adecuadas comprenden etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,4-diaminociclohexano, bis-(4-aminociclohexil)metano, bis(aminopropil)metilamina, 4,4'-diaminodifenilmetano, 1,4-bis-(3-aminopropil)piperazina, 3-oxapentano-1,5-diamina, 3-oxahexano-1,6-diamina, 4,7-dioxadecano-1,10-diamina 4,8-dioxaundecano-1,11-diamina, 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina y 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina.

La razón molar de ácido dicarboxílico con respecto a la cantidad total de polialquilenpoliamina combinada y la diamina opcional [es decir, la razón molar de ácido dicarboxílico:(polialquilenpoliamina y diamina opcional)] es habitualmente de desde 2:1 hasta 1:2, preferiblemente desde 1:1 hasta 1:2, más preferiblemente desde 1:1,05 hasta 1:1,7 y especialmente desde 1:1,1 hasta 1:1,5.

Habitualmente, la proporción de la diamina no supera el 50% en moles y preferiblemente el 30% en moles de la cantidad molar total de (polialquilenpoliamina y diamina opcional). Si se desea, la diamina compone desde el 1 hasta el 50% en moles, preferiblemente desde el 5 hasta el 30% en moles de la cantidad molar total de (polialquilenpoliamina y diamina opcional). En una realización preferida, la diamina compone menos del 5% en moles de la cantidad molar total de (polialquilenpoliamina y diamina opcional).

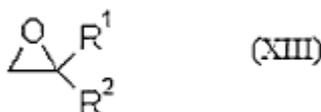
Por tanto, las poliaminoamidas no modificadas, utilizadas para preparar las poliaminoamidas modificadas usadas en las composiciones de detergente de la presente solicitud, tienen un peso molecular promedio en número (M<sub>n</sub>) de desde 150 hasta 50.000, preferiblemente desde 250 hasta 10.000. Las poliaminoamidas no modificadas pueden

caracterizarse mediante espectroscopía  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{15}\text{N}$ -RMN así como mediante espectrometría de masas (EM). Puede usarse MALDI EM para determinar la distribución de pesos moleculares y el tipo de las unidades de repetición. Mediante el RMN pueden determinarse los tipos de grupos terminales. Ya que las poliaminoamidas no modificadas tienen una estructura lineal, el peso molecular promedio en número puede determinarse a partir de la razón de las integraciones de las señales de RMN.

#### Modificación de la poliaminoamida no modificada

La poliaminoamida modificada para su uso en la composición de detergente de la solicitud reivindicada puede producirse mediante el procedimiento general:

i) hacer reaccionar la poliaminoamida no modificada con al menos 10 moles, por mol de hidrógenos de amino en la poliaminoamida no modificada, de al menos un epóxido de fórmula (XIII)



en la que  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  son tal como se definieron por la fórmula (II);

ii) hacer reaccionar la poliaminoamida modificada de etapa i) con al menos un resto alquilante, fórmula (IV) [-RX], en la que R y X son tal como se definieron anteriormente en la fórmula (IV), obteniéndose de ese modo una poliaminoamida modificada catiónicamente; y

iii) opcionalmente esterificar/eterificar los grupos hidroxilo en la poliaminoamida modificada catiónicamente obtenida en la etapa ii) con:

(a) ácido sulfúrico o ácido fosfórico o con un derivado de formación de éster de los mismos; o

(b) eterificación de los grupos hidroxilo en la poliaminoamida modificada catiónicamente obtenida en la etapa ii) con un compuesto de la fórmula (XIV)  $\text{L-B}^3\text{-A}'$ , en la que  $\text{A}'$  de la fórmula (XIV) se selecciona de  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$  y  $-\text{PO}(\text{OH})_2$ ,  $\text{B}^3$  de la fórmula (XIV) se selecciona de alcanodiilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ ; y L de la fórmula (XIV) es un grupo saliente, que puede reemplazarse por nucleófilos.

La etapa i) del procedimiento de la solicitud puede lograrse de manera análoga a métodos conocidos de alcoxilación de aminas. Preferiblemente, se hace reaccionar el material de partida de poliaminoamida no modificada en una primera etapa con un epóxido de fórmula (XIII) en ausencia de un catalizador. Una poliaminoamida en la que la mayoría o la totalidad de los hidrógenos de amino se reemplazan por un radical  $\text{CH}_2\text{-CR}^1\text{R}^2\text{-OH}$ , en el que  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  de la fórmula (II) son como anteriormente siendo p de la fórmula (II) igual a 1. Para obtener poliaminoamidas modificadas siendo p de la fórmula (II) mayor que 1, se usan cantidades adicionales de epóxido de fórmula (XIII), preferiblemente en presencia de una base como catalizador. Ejemplos de bases adecuadas son hidróxidos de metal alcalino y de metal alcalinotérreo, alcóxidos de metal alcalino, hidruro de sodio, hidruro de calcio y carbonatos de metal alcalino. Bases preferidas son los hidróxidos de metal alcalino y alcóxidos de metal alcalino. La base se usa generalmente en una cantidad de desde el 0,05 hasta el 10% en peso, preferiblemente del 0,5 al 2% en peso, basándose en la cantidad total de los materiales de partida.

Entonces se hacen reaccionar las poliaminoamidas alcoxiladas obtenidas en la etapa i) con un resto alquilante (etapa ii). Tal como se usa en el presente documento, el término "resto alquilante" se refiere a una fórmula (IV) [-RX], en la que R y X son tal como se definieron anteriormente en la fórmula (IV). Véase en general Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4<sup>a</sup> ed., vol. XI/2, págs. 608-613. La cantidad del resto alquilante determina la cantidad de cuaternización de los grupos amino en la estructura principal de polímero, es decir la cantidad de restos cuaternizados mostrados en las fórmulas (a), (b1) y (b2). En general, la cantidad del resto alquilante es de desde 0,1 moles hasta 2 moles, especialmente desde 0,5 moles hasta 1,5 moles y más preferida desde 0,7 moles hasta 1,2 moles por mol de grupos amino en la poliaminoamida modificada obtenida en la etapa i). En general, la cantidad de epóxidos usados como agente alquilante es de desde 0,1 moles hasta 2 moles, especialmente desde 0,5 moles hasta 2 moles y más preferida desde 0,7 moles hasta 1,5 moles por mol de grupos amino en la poliaminoamida modificada obtenida en la etapa i).

Las poliaminoamidas modificadas catiónicas que pueden obtenerse de este modo portan grupos hidroxilo como grupos terminales de la fórmula (II) y, si están presentes, en forma de grupos  $\text{Alk-OH}$  de fórmula (III), cuando A de fórmula (III) se selecciona como hidrógeno. Estos grupos hidroxilo pueden esterificarse en la etapa iii), de ahí poliaminoamidas esterificadas, en las que A de las fórmulas (II) y (III) se selecciona de  $-\text{PO}(\text{OH})_2$  y  $-\text{S}(\text{O})_2\text{OH}$ . Véase W.H. de Groot: Sulfonation Technology in Detergent Industry, Kluwer Academic Publ., Dordrecht 1991 (trióxido de azufre ácido); el documento WO 02/12179 (di-alquilsulfatos); Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, sexta

edición, 2000 Electronic Release SURFACTANTS - Anionic Surfactants (Kurt Kosswig) 6.3. Sulphates y 6.4 phosphates; THIN-FILM REACTORS -Thin Film Reactors for Industrial Sulfonation (Bernhard Gutsche, Christoph Breucker, Günter Panthel); CHLOROSULFURIC ACID - Chemical Properties (Joachim Maas, Fritz Baunack); Stache (Hrsg.), Anionic Surfactants - Organics Chemistry, S. 647-696, Nueva York: Dekker 1995.

5 Estos grupos hidroxilo también pueden eterificarse con compuestos de la fórmula (XIV) L-B<sup>3</sup>-A' tal como se definieron anteriormente. La introducción de la fórmula (XIV) L-B<sup>3</sup>-A' en los extremos terminales de las cadenas laterales de poliéter, especialmente de una funcionalidad de ácido carboxílico -B<sup>2</sup>-COOH de fórmulas (II) y (III), puede llevarse a cabo mediante eterificación de grupos hidroxilo terminales con ácidos halocarboxílicos Hal-B<sup>2</sup>-COOH {Hal = halógeno, especialmente cloro o bromo, B<sup>2</sup> de fórmulas (II) y (III) tal como se definieron anteriormente}, especialmente con ácidos α-halocarboxílicos tales como ácido cloroacético. La eterificación puede realizarse de manera análoga a métodos conocidos para la producción de carboximetilcelulosa (Houben-Weyl E20, págs. 2072-2076 y Ullman, 5<sup>a</sup> ed., A5, págs. 477-478).

15 Tensioactivos -El tensioactivo que puede usarse para la presente solicitud puede comprender un tensioactivo o sistema de tensioactivo que comprenden tensioactivos seleccionados de tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos, tensioactivos anfóteros, zwitteriónicos, no iónicos semi-polares, otros componentes complementarios tales como alcoholes alquílicos o mezclas de los mismos.

20 La composición de detergente de la presente solicitud comprende además desde aproximadamente el 0,01% hasta aproximadamente el 90%, preferiblemente desde aproximadamente el 0,01% hasta aproximadamente el 80%, más preferiblemente desde aproximadamente el 0,05% hasta aproximadamente el 60%, lo más preferiblemente desde aproximadamente el 0,05% hasta aproximadamente el 30% en peso de la composición de detergente de un sistema de tensioactivo que tiene uno o más tensioactivos.

25 Tensioactivos aniónicos

30 Los ejemplos no limitativos de tensioactivos aniónicos útiles en el presente documento incluyen alquil C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub>-bencenosulfonatos (LAS); alquilsulfatos (AS) de cadena ramificada y aleatorios, primarios, C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>; alquilsulfatos secundarios, C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> (2,3); alquilalcoxisulfatos (AE<sub>x</sub>S) C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> en los que preferiblemente x es 1-30; alcoxycarboxilatos de alquilo -C<sub>18</sub> que comprenden preferiblemente 1-5 unidades de etoxilo; alquilsulfatos ramificados de cadena media tal como se comenta en los documentos US 6.020.303 y US 6.060.443; alquilalcoxisulfatos ramificados de cadena media tal como se comenta en los documentos US 6.008.181 y US 6.020.303; alquilbencenosulfonato modificado (MLAS) tal como se comenta en los documentos WO 99/05243, WO 99/05242, WO 99/05244, WO 99/05082, WO 99/05084, WO 99/05241, WO 99/07656, WO 00/23549 y WO 00/23548; sulfonato de éster metílico (MES); y sulfonato de alfa-olefina (AOS).

Tensioactivos no iónicos

40 Los ejemplos no limitativos de tensioactivos no iónicos incluyen: etoxilatos de alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, tales como tensioactivos no iónicos NEODOL<sup>®</sup> de Shell; fenol-alcoxilatos de alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> en los que las unidades de alcoxilato son una mezcla de unidades etilenoóxido y propilenoóxido; condensados de alcohol C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> y alquil C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-fenol con polímeros de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno tales como PLURONIC<sup>®</sup> de BASF; alcoholes ramificados de cadena media C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub>, BA, tal como se comenta en el documento US 6.150.322; alcoxilatos de alquilo ramificado de cadena media C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub>, BAEx, en el que x es 1-30, tal como se comenta en los documentos US 6.153.577, US 6.020.303 y US 6.093.856; tal como se comenta en el documento U.S. 4.565.647 Llenado, expedida el 26 de Enero de 1986; específicamente alquilpoliglicósidos tal como se comenta en los documentos US 4.483.780 y US 4.483.779; amidas de ácidos grasos polihidroxilados tal como se comenta en los documentos US 5.332.528, WO 92/06162, WO 93/19146, WO 93/19038 y WO 94/09099; y tensioactivos de alcohol poli(oxialquilado) con extremos ocupados con éter tal como se comenta en los documentos US 6.482.994 y WO 01/42408.

Materiales complementarios de detergente y métodos de uso

55 En general, un componente complementario de detergente es cualquier material requerido para transformar una composición de detergente que sólo contiene los componentes esenciales mínimos en una composición de detergente útil para fines de lavandería, consumo, limpieza comercial y/o industrial. En ciertas realizaciones, los componentes complementarios de detergentes son fácilmente reconocibles por los expertos en la técnica por ser absolutamente característicos de productos de detergente, especialmente de productos de detergente destinados a su uso directo por un consumidor en un entorno doméstico.

60 La naturaleza precisa de estos componentes adicionales y los niveles de incorporación de los mismos dependerán de la forma física de la composición de detergente y la naturaleza de la operación de limpieza para la que va a usarse.

65 Si se usan los componentes complementarios de detergente con blanqueador deben tener buena estabilidad con el mismo. Ciertas realizaciones de composiciones de detergente en el presente documento deben estar libres de boro

y/o libres de fosfato según se requiere por legislación. Los niveles de componentes complementarios de detergentes son de desde aproximadamente el 0,00001% hasta aproximadamente el 99,9%, en peso de las composiciones de detergente. Los niveles de uso de composiciones de detergente en total pueden variar ampliamente dependiendo de la aplicación prevista, oscilando por ejemplo entre unos pocos ppm en disolución y los denominados "aplicación directa" de la composición de detergente pura a la superficie que va a limpiarse.

De manera bastante normal, las composiciones de detergente en el presente documento tales como detergentes para lavado de ropa, aditivos de detergente para lavado de ropa, limpiadores de superficies duras, barras para lavado de ropa a base de jabón y sintéticas, suavizantes de tejidos y sólidos, líquidos para tratamientos de tejidos y artículos para tratamiento de todo tipo que requerirán varios componentes complementarios, aunque determinados productos formulados de manera sencilla, tales como aditivos de blanqueador, pueden requerir sólo, por ejemplo, un agente blanqueador con oxígeno y un tensioactivo tal como se describe en el presente documento. Puede encontrarse una lista exhaustiva de métodos y materiales complementarios de limpieza o lavado de ropa adecuados en el documento WO 99/05242.

#### Materiales complementarios

Los componentes complementarios comunes incluyen adyuvantes, enzimas, agentes estabilizadores de enzimas, blanqueadores, activadores de blanqueador, materiales catalíticos y polímeros similares, excluyendo cualquiera de los materiales ya definidos anteriormente en el presente documento como parte del componente esencial de las composiciones de la invención. Otros componentes complementarios en el presente documento puede incluir refuerzos de espuma, supresores de espuma (antiespumantes) y similares, diversos componentes activos o materiales especializados tales como polímeros dispersantes (por ejemplo, de BASF Corp. o Rohm & Haas) distintos de los descritos anteriormente, manchas de color, agentes de anticorrosión, colorantes, cargas, germicidas, fuentes de alcalinidad, hidrótrofos, antioxidantes, precursores de perfumes, perfumes, agentes solubilizantes, portadores, adyuvantes de procesamiento, pigmentos, y, para formulaciones líquidas, disolventes, agentes quelantes, agentes inhibidores de transferencia de colorante, dispersantes, abrillantadores, supresores de espuma, colorantes, agentes elastizantes de la de estructura, suavizantes de tejido, agentes anti-abrasión, hidrótrofos, adyuvantes de procesamiento y otros agentes de cuidado de tejidos. Los ejemplos adecuados de tales otros componentes complementarios y los niveles de uso se encuentran en las patentes estadounidenses n.ºs 5.576.282, 6.306.812 B1 y 6.326.348 B1.

#### Adyuvante

Las composiciones de detergente de la presente solicitud comprenden preferiblemente uno o más adyuvantes de detergentes o sistemas de adyuvante. Cuando está presente, las composiciones comprenderán normalmente al menos aproximadamente el 1% del adyuvante, preferiblemente desde aproximadamente el 5%, más preferiblemente desde aproximadamente el 10% hasta aproximadamente el 80%, preferiblemente hasta aproximadamente el 50%, más preferiblemente hasta aproximadamente el 30% en peso, de adyuvante de detergente.

Los adyuvantes incluyen, pero no se limitan a, las sales de metal alcalino, amonio y alcanolamónio de polifosfatos, silicatos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino y alcalinotérreo, compuestos de policarboxilato de adyuvantes de aluminosilicato. Éter de hidroxipolicarboxilatos, copolímeros de anhídrido maleico con etileno o vinil metil éter, ácido 1,3,5-trihidroxibenceno-2,4,6-trisulfónico y ácido carboximetiloxisuccínico, las diversas sales de metal alcalino, amonio y amonio sustituido de ácidos poliacéticos tales como ácido etilendiaminatetraacético y ácido nitrilotriacético, así como policarboxilatos tales como ácido melítico, ácido succínico, ácido oxidisuccínico, ácido polimaleico, ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico, ácido carboximetiloxisuccínico y sales solubles de los mismos.

#### Enzimas

Los niveles de enzimas en detergentes son en general del 0,0001% al 2%, preferiblemente del 0,001% al 0,2%, más preferiblemente del 0,005% al 0,1%, en peso de la composición de enzima pura. Las composiciones de detergente pueden comprender una o más de las siguientes enzimas: proteasas, amilasas, celulasas, lipasas, cutinasas, esterases, carbohidrasas por ejemplo mananasa, pectato, liasa, ciclomaltodextringlucanotransferasa y xiloglucanasa. Las enzimas blanqueadoras eventualmente con potenciadores incluyen por ejemplo peroxidases, lacasas, oxigenasas, (por ejemplo catecol 1,2 dioxigenasa, lipoxigenasa (documento WO 95/26393), haloperoxidasas (distintas de hemo)). Una práctica común es modificar enzimas de tipo natural mediante técnicas de ingeniería de proteínas / genética con el fin de optimizar su rendimiento en las composiciones de detergente.

#### Estabilizadores de enzimas

Las enzimas puede estabilizarse usando cualquier sistema estabilizador conocido tal como compuestos de calcio y/o magnesio, compuestos de boro y ácidos bóricos sustituidos, ésteres de borato aromáticos, péptidos y derivados de péptidos, polioles, carboxilatos de bajo peso molecular, compuestos orgánicos relativamente hidrófobos [por ejemplo ciertos ésteres, dialquilglicol éteres, alcoholes o alcóxilatos de alcohol], éter carboxilato de alquilo además de una fuente de ion calcio, hipoclorito de benzamidina, alcoholes alifáticos inferiores y ácidos carboxílicos, sales de N,N-

bis(carboximetil)serina; copolímero de éster de ácido (met)acrílico-ácido (met)acrílico y PEG; compuesto de lignina, oligómero poliamida, ácido glicólico o sus sales; sal de polihexametilenbiguanida o N,N-bis-3-amino-propil-dodecilamina; y mezclas de los mismos. En matriz líquida, la degradación mediante la enzima proteolítica de segundas enzimas puede evitarse mediante inhibidores reversibles de la proteasa [por ejemplo de tipo péptido o proteína, en particular el inhibidor de subtilisina modificado de la familia VI y la plasminostrepina; leupeptina, trifluorometil cetonas peptídicas, aldehídos peptídicos.

#### Blanqueador

Los blanqueadores adecuados para su uso en la composición de detergente de la presente solicitud pueden seleccionarse del grupo que consiste en complejos de metales catalíticos, fuentes de peróxígeno activado, activadores de blanqueador, refuerzos de blanqueador, fotoblanqueadores, iniciadores de radicales libres y blanqueadores de tipo hipohalito. La patente estadounidense n.º 5.576.282, la patente estadounidense n.º 5.597.936. Se preparan fácilmente MRL de metales de transición adecuados mediante procedimientos conocidos, tales como los enseñados por ejemplo en los documentos WO 00/332601 y U.S. 6.225.464.

Las fuentes de peróxígeno activado adecuadas incluyen, pero no se limitan a, perácidos preformados, una fuente de peróxido de hidrógeno en combinación con un activador de blanqueador o una mezcla de los mismos. Los perácidos preformados adecuados incluyen, pero no se limitan a, compuestos seleccionados del grupo que consiste en sales y ácidos percarboxílicos, sales y ácidos percarbónicos, sales y ácidos perimidicos, sales y ácidos peroximonosulfúricos y mezclas de los mismos. Las fuentes de peróxido de hidrógeno adecuadas incluyen, pero no se limitan a, compuestos seleccionados del grupo que consiste en compuestos de perborato, compuestos de percarbonato, compuestos de perfosfato y mezclas de los mismos. Se encuentran tipos y niveles adecuados de fuentes de peróxígeno activado en las patentes estadounidenses n.ºs 5.576.282, 6.306.812 B1 y 6.326.348 B1 que se incorporan como referencia.

Los activadores de blanqueador adecuados incluyen, pero no se limitan a, ésteres perhidrolizables e imidas perhidrolizables tales como tetraacetiletildiamina, octanoilcaprolactama, benzoiloxibencenosulfonato, nonanoiloxibencenosulfonato, benzoilvalerolactama, dodecanoiloxibencenosulfonato. Los refuerzos de blanqueador adecuados incluyen, pero no se limitan a, los descritos en la patente estadounidense 5.817.614.

Como una cuestión práctica, y no a modo de limitación, las composiciones de detergente y los procedimientos de limpieza en el presente documento pueden ajustarse para proporcionar del orden de al menos una parte por cien millones de complejo de metal catalítico en el lavado acuoso. Cuando están presentes, las fuentes de peróxido de hidrógeno estarán normalmente a niveles de desde aproximadamente el 1% hasta aproximadamente el 30% en peso de la composición de detergente. Si están presentes, los perácidos o activadores de blanqueador comprenderán normalmente desde aproximadamente el 0,1% hasta aproximadamente el 60% en peso de la composición de detergente. Como una cuestión práctica, y no a modo de limitación, las composiciones de detergente y los procedimientos de limpieza en el presente documento pueden ajustarse para proporcionar del orden de al menos una parte por cien millones de refuerzo de blanqueador en el lavado acuoso.

#### Método de uso

La presente solicitud incluye un método para limpiar una zona entre otros una superficie o tejido. Tal método incluye las etapas de poner en contacto una realización de la composición de detergente del solicitante, en forma pura o diluida en aguas madre de lavado, con al menos una porción de una superficie o tejido, entonces enjuagar tal superficie o tejido. Preferiblemente la superficie o tejido se somete a una etapa de lavado antes de la etapa de enjuague mencionada anteriormente. Para los propósitos de la presente solicitud, el lavado incluye, pero no se limita a, fregado y agitación mecánica.

Tal como apreciará un experto en la técnica, las composiciones de detergente de la presente solicitud son adecuadas idealmente para su uso en aplicaciones para el lavado de ropa. Por consiguiente, la presente solicitud incluye un método para lavar un tejido. El método comprende las etapas de poner en contacto un tejido que va a lavarse con una disolución de lavado de ropa que comprende al menos una realización de una composición de detergente, aditivo de limpieza o mezcla de los mismos que comprende la presente solicitud. El tejido puede comprender casi cualquier tejido que puede lavarse en condiciones normales de uso por el consumidor. La disolución tiene preferiblemente un pH de desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 10. Las composiciones se emplean preferiblemente a concentraciones de desde aproximadamente 500 ppm hasta aproximadamente 10.000 ppm en disolución. Las temperaturas del agua oscilan preferiblemente entre aproximadamente 5°C y aproximadamente 60°C. La razón de agua con respecto al tejido es preferiblemente de desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 20:1.

#### Métodos de prueba

El índice de amina se determina según el método descrito en DGF Einheitsmethoden -Abteilung H -Tenside, Methode H-III 20a (98) "Potentiometrische Titration des Gesamtbasenstickstoffs von Tensiden" (métodos

convencionales de DGF-sección H-tensioactivos, método H-III 20a (98) "Valoración potenciométrica del nitrógeno básico total de tensioactivos").

5 El índice de acidez se determina según el método tal como se describe en Europäisches Arzneibuch 4. Ausgabe 2002 S. 127 (Pharmacopoea Europaea, 4. ed. 2002, página 127) o DGF Einheitsmethoden -Abteilung C -fette, Methode C-V (métodos convencionales de DGF-sección F -grasas, método C-V).

10 La alquilación se somete a prueba mediante el procedimiento en R. Preussmann *et al.* *Arzneim.-Forschung* 19, 1059 (1969).

### 10 Ejemplos de síntesis

#### 15 Etapa I. Síntesis de poliaminoamidas no modificadas

15 Se carga a temperatura ambiente (15-20°C) una polialquilenpoliamina en un matraz de fondo redondo de vidrio de 2 l equipado con un puente de destilación. Se purga el reactor con nitrógeno y se añaden x g (x se define a continuación en la tabla 1) de agua desionizada. La temperatura aumentará hasta aproximadamente 50°C. Se calienta la mezcla hasta 60°C y se añade ácido adípico en un plazo de 5 minutos. La temperatura aumentará hasta aproximadamente 100°C. Se calienta la mezcla de reacción hasta 120°C y se agita a esta temperatura durante una hora. Se aumenta lentamente la temperatura hasta 180-190°C y se separa por destilación el agua y la amina sin reaccionar durante al menos 3 horas hasta que la cantidad de agua condensada ha alcanzado al menos el valor teórico para un producto completamente condensado y el índice de acidez está por debajo de 10 mg de KOH/g. Se enfría la mezcla de reacción hasta entre 120°C y 180°C y se diluye con y g (y se define a continuación) de agua desionizada para dar una disolución de poliaminoamida blanca o ligeramente amarilla con un contenido de componente activo desde el 60 hasta el 90% en peso. Dependiendo del contenido de componente activo, el grado de condensación y la identidad del componente amina y ácido el producto es un líquido de alta viscosidad o un sólido.

25 Los materiales de partida y las cantidades empleadas se facilitan en la tabla 1.

30

Tabla 1

Poliamino-amida	Componente amina	Amina m[g]	Ácido [g]	Razón molar amina:ácido	Agua x [g]	Agua y [g]	Contenido de componente activo [%]
A1	DETA <sup>1</sup>	587	780	20:19	173	740	60
A2	DETA <sup>1</sup>	361	460	10:9	110	170	89
A3	DETA <sup>1</sup>	516	585	5:4	129	240	88
A4	N4-amina <sup>2</sup>	471	355	10:9	115	185	85
A5	N4-amina <sup>2</sup>	479	322	5:4	120	180	81
A6	N4-amina <sup>2</sup>	522	292	3:2	131	186	80

<sup>1</sup>DETA: Dietilentriamina, <sup>2</sup>N4-amina: N,N'-Bis(3-aminopropil)etilendiamina

#### 35 Etapa II. Alcoxilación de la poliaminoamida no modificada

35

##### Opción 1. Reacción con 1 mol de óxido de etileno por mol de grupos NH

40 Se carga la disolución acuosa de la poliaminoamida en un reactor de metal de 2 l y entonces se vuelve inerte aplicando de 3 a 5 bares de nitrógeno 3 veces. Se calienta el contenido del reactor hasta 90-130°C y se añade la cantidad requerida de óxido de etileno en porciones (cantidad total equimolar con respecto a los hidrógenos de amino presentes en la poliaminoamida) de tal manera que se aumenta lentamente la presión. Se aumenta la presión adicionalmente añadiendo nitrógeno hasta que se alcanza una presión de 500-800 kPa (5-8 bares) y entonces se agita la mezcla de reacción a 90-130°C hasta que la presión permanece constante. Se enfría la mezcla de reacción hasta 70-80°C. Se purga el reactor con 300 kPa (3 bares) de nitrógeno y se elimina el óxido de etileno residual en un evaporador rotatorio. La poliaminoamida alcoxilada resultante es de color amarillo o ligeramente marrón y dependiendo del contenido de componente activo, el grado de condensación y la identidad del componente amina y ácido el producto es un líquido de alta viscosidad o un sólido.

45

##### Opción 2. Métodos A a C

50

##### Método A:

55 Se obtiene la disolución acuosa de la poliaminoamida modificada según la etapa I, se carga el catalizador y xileno en un reactor de metal de 2 l y se vuelve inerte tal como se describió anteriormente en la opción 1. Se calienta la mezcla hasta 130-160°C bajo una corriente de nitrógeno para eliminar el agua de la mezcla de reacción. Se enfría el contenido del reactor hasta 120-150°C y entonces se añade en porciones óxido de etileno de tal manera que la

presión aumenta lentamente. Se aumenta la presión adicional añadiendo nitrógeno hasta que se alcanza una presión de 500-800 kPa (5-8 bares). Se agita la mezcla de reacción a 120-150°C hasta que la presión permanece constante. Se enfría hasta 80°C. Se purga el reactor con 300 kPa (3 bares) de nitrógeno para eliminar el óxido de etileno residual. Se eliminan los xilenos a 120°C introduciendo 400 kPa (4 bares) de vapor caliente. La poliaminoamida alcoxilada obtenida es una disolución acuosa de color marrón oscuro con un contenido de componente activo del 67% y un pH de 10,5.

#### Método B:

Se obtiene la disolución acuosa de la poliaminoamida según la etapa 1 y se mezcla el catalizador. Se eliminan agua y otros componentes volátiles a 80-120°C a presión reducida. Se carga la mezcla en un reactor de metal de 2 l y se vuelve inerte tal como se describió anteriormente en la opción I. Se añade a 120-150°C el óxido de alquileo en porciones de tal manera que la presión aumenta lentamente. Se aumenta adicionalmente la presión añadiendo nitrógeno, hasta que se alcanza una presión de 500-800 kPa (5-8 bares). Se agita la mezcla de reacción a 120-150°C hasta que la presión permanece constante. En caso de adición gradual de diferentes óxidos de alquileo, se deja que pase un periodo de al menos 2 horas, durante el cual la presión permanece constante, tras de la adición de cada óxido de alquileo antes de añadir el siguiente óxido de alquileo. Tras la adición de todos los óxidos de alquileo, se enfría hasta 80-90°C. Se purga el reactor con 300 kPa (3 bares) de nitrógeno y se elimina el óxido de etileno residual (óxido de alquileo) en un evaporador rotatorio.

#### Método C:

Se elimina agua de la disolución acuosa de la poliaminoamida obtenida según la etapa 1 a 80-120°C a presión reducida. Se enfría la mezcla hasta 50°C y se añade el catalizador bajo una atmósfera de nitrógeno. Se eliminan los compuestos volátiles de la mezcla a 80-120°C a presión reducida. Se carga la mezcla en un reactor de metal de 2 l y se vuelve inerte tal como se describió anteriormente en la opción I. Se añade a 120-150°C el óxido de alquileo en porciones de tal manera que la presión aumenta lentamente. Se aumenta la presión adicionalmente añadiendo nitrógeno, hasta que se alcanza una presión de 500-800 kPa (5-8 bares). Se agita la mezcla de reacción a 120-150°C hasta que la presión permanece constante. Se enfría hasta 80-90°C. Se purga el reactor con 300 kPa (3 bares) de nitrógeno y se elimina el óxido de etileno residual en un evaporador rotatorio.

Los materiales de partida y las cantidades empleadas para las poliaminoamidas modificadas producidas se facilitan en la tabla 2.

Tabla 2

	Poliaminoamida <sup>1)</sup>		Óxido de alquileo			Catalizador	Método
	tipo <sup>2)</sup>	cantidad [g] <sup>3)</sup>	tipo <sup>4)</sup>	[g]	[mol] <sup>5)</sup>		
C1	A1	205 g (disol. ac. al 69% + 280 g de xilenos)	EO	524	24	1,6 g de disolución acuosa al 40% de KOH	A
C2	A2	125 g (disol. ac. al 92%)	EO	1154	44	0,6 g de terc-butóxido de potasio cristalino	C
C3	A3	110,1 g (disol. ac. al 86%)	EO PO EO	250 365 665	10 10 24	0,47 g de terc.-butóxido de potasio cristalino	B
C4	A3	105,2 (disol. ac. al 86%)	EO	609	24	0,45 g de terc-butóxido de potasio cristalino	B
C5	A4	166,5 (disol. ac. al 85%)	EO	907	24	0,71 g de terc-butóxido de potasio cristalino	B
C6	A5	166,7 (disol. ac. al 84%)	EO	1298	30	0,7 g de terc-butóxido de potasio cristalino	B
C7	A6	129 g (disol. ac. al 86,5%)	EO	954	24	0,56 g de terc-butóxido de potasio cristalino	C
1) poliaminoamida modificada de etapa I							
2) material de partida de poliaminoamida no modificada según la etapa I, que se emplea en la opción I							
3) cantidad de poliaminoamida obtenida según la etapa 1 como disolución acuosa							
4) EO = óxido de etileno; PO = óxido de propileno							
5) moles de óxido de alquileo por mol de átomos de hidrógeno unidos a amino en la poliaminoamida no modificada							

#### Etapa III. Cuaternización (ejemplos 1 a 7):

a) Reacción con sulfato de dimetilo

**Ejemplo 1: Poliaminoamida D1: [DETA:AA 20:19] + 24 moles de EO/NH, el 75% de metilquat [% de nitrógenos de amino cuaternizados con grupos metilo])**

Se obtienen 390 g de la disolución acuosa de la poliaminoamida modificada C1 según la etapa II (contenido de componente activo del 66%). Se carga la poliaminoamida modificada en un matraz de reacción de 0,5 l bajo una atmósfera de nitrógeno. Se calienta la mezcla hasta 60-70°C y se añaden 25,3 g de sulfato de dimetilo (1 mol por mol de grupos amino) en porciones en un plazo de 4 horas. Se mantiene la mezcla de reacción a 60-70°C hasta que la prueba de Preussmann para la determinación de sustancias alquilantes es negativa. Se obtiene una poliaminoamida modificada con un grado de cuaternización del 75% (calculado a partir del índice de amina) como un líquido de color marrón oscuro con un pH de 5,5.

**Ejemplos 2 a 6: Procedimiento general (poliaminoamidas modificadas D2 a D6)**

Se obtiene la poliaminoamida modificada obtenida según la etapa II (contenido de componente activo del 100%). Se carga la poliaminoamida en un matraz de reacción de 1 l bajo una atmósfera de nitrógeno. Se calienta la mezcla hasta 60°C y se añade sulfato de dimetilo en porciones dando lugar a un aumento de la temperatura hasta aproximadamente 70°C tras la primera adición de la cantidad principal de sulfato de dimetilo. Se mantiene la mezcla de reacción a 70-80°C hasta que la prueba Preußmann es negativa. Se obtiene una poliaminoamida modificada con un grado de cuaternización por encima del 90% (calculado a partir del índice de amina) como un líquido viscoso o sólido de color marrón oscuro con un pH ácido. El material de partida y la cantidad de sulfato de dimetilo usados se facilitan en la tabla 3.

Tabla 3:

Ejemplo		Material de partida		Sulfato de dimetilo		Cuaternización*
		tipo	[g]	[g]	equivalente	[%]
2	D2	C2	900	52,2	0,95	93
3	D3	C3	800	43,5	1,0	92
4	D4	C4	667	56,5	0,95	93
5	D5	C5	916	89,2	0,93	93
6	D6	C6	850	69,9	0,945	94

\* calculado a partir del índice de amina

**b) Cuaternización con cloruro de bencilo****Ejemplo 7: (Poliaminoamida D7: [N4-amina:AA 3:2] + 24 EO/NH, el 68% de bencilquat [% de nitrógenos de amino cuaternizados con grupos bencilo])**

Se obtienen 365 g de la poliaminoamida modificada C7 obtenida según la etapa II (contenido de componente activo del 100%). Se carga la poliaminoamida en un matraz de reacción de 1 l bajo una atmósfera de nitrógeno y se diluye con 56,4 g de agua destilada. Se calienta la disolución hasta 90°C y se añaden 28,6 g de cloruro de bencilo (0,75 moles por mol de funcionalidades amina) en un plazo de 15 minutos. Se mantiene la mezcla de reacción a 90°C durante 90 minutos y entonces se añaden 2,5 g de una disolución acuosa al 50% en peso de hidróxido de sodio. Se agita la mezcla de reacción durante otras 3 h a 90°C. Para destruir el cloruro de bencilo residual, se añade una disolución de 4,7 g de acetato de sodio en 38 g de agua destilada a la mezcla de reacción y se agita la mezcla obtenida durante otras 4 h a 90°C.

**Etapa IV Introducción de grupos ácidos (ejemplos 8 a 14)****a) Procedimiento de trans-sulfatación****Ejemplos 8 a 11: Procedimiento general (poliaminoamidas modificadas E1, E3, E5 y E6)**

Se obtiene la poliaminoamida modificada D1, D3, D5 o D6 según la etapa III de los ejemplos 1, 3, 5 y 6 (como disolución acuosa o material con un contenido de componente activo de más del 98%). Se introduce la poliaminoamida en un matraz de reacción de 1 l bajo una atmósfera de nitrógeno y se calienta hasta 60°C. Se añade ácido sulfúrico concentrado en porciones, disminuyendo así el pH de la mezcla hasta ser inferior o igual a 2,4. Se agita la mezcla de reacción durante 3 horas a 90°C, a una presión inferior o igual a 20 mbar pasando nitrógeno a través de la mezcla para eliminar agua y el metanol formado. Se descomprime con nitrógeno y se enfría hasta 60°C. Se añaden z g (z se define a continuación) de una disolución acuosa al 50% en peso de hidróxido de sodio en porciones para obtener el producto como una disolución acuosa marrón (contenido de componente activo superior al 95% en peso) con un pH que oscila entre 8 y 9. El producto es o bien un líquido de alta viscosidad o bien un sólido ceroso. El tipo de material de partida y las cantidades relativas de los reactivos se facilitan en la tabla 4.

Tabla 4

Ejemplo		Material de partida		Ácido sulfúrico [g]	Disol. de NaOH z [g]	Grado de cuaternización	Grado de sulfatación
		tipo	[g]				
8	E1	D1	365	3,8	7,0	92	92
9	E3	D3	400	6,4	8,2	92	78
10	E5	D5	515	6,1	6,8	86	86
11	E6	D6	450	4,5	5,3	81	82

## b) Sulfatación con ácido sulfúrico

5

**Ejemplo 12: Síntesis de E2: [DETA:AA 10:9] + 44 EO/NH, el 93% de metilquat, el 100% de sulfatación:**

Se obtienen 202 g de la poliaminoamida modificada D2 obtenida según la etapa III del ejemplo 2. Se introduce en un matraz de reacción de 0,5 l bajo una atmósfera de nitrógeno y se calienta hasta 60°C. Se añaden 4 g de ácido sulfúrico concentrado y se agita la mezcla de reacción durante 8 horas a 90°C y a una presión de  $\leq 20$  mbar pasando nitrógeno a través de la mezcla para eliminar el metanol y el agua de condensación formada. Se descomprime con nitrógeno y se enfría hasta 60°C. Se ajusta el pH a 8,5 añadiendo una disolución acuosa al 50% en peso de hidróxido de sodio. El producto se obtiene como un líquido marrón de alta viscosidad alta.

## c) Reacción con ácido polifosfórico

15

**Ejemplos 13 y 14, procedimiento general (poliaminoamidas modificadas E4 y E7)**

Se obtiene la poliaminoamida modificada D4 o D7 obtenida según la etapa III de los ejemplos 4 y 7. Se introduce la poliaminoamida en un matraz de reacción de 0,25-0,5 l bajo atmósfera de nitrógeno y se calienta hasta 65°C. (Por ejemplo en primer lugar se evaporó agua de E7). Se añade ácido polifosfórico en un plazo de 10-30 min. y al mismo tiempo se aumenta la temperatura hasta 75°C. Se agita durante 6 horas a 75°C. El producto se obtiene como un sólido ceroso de color marrón oscuro con un pH de entre 2 y 3,5. La cantidad de los reactivos y el grado de fosfatación se facilitan en la tabla 5.

25

Tabla 5

Ejemplo		Material de partida			HPO <sub>3</sub> *	Grado de fosfatación
		tipo	cuaternización	cantidad [g]	[g]	
13	E4	D4.	93% de metilo	275	24,25	100
14	E7	D7.	68% de bencilo	238 (disol. ac. al 80%)	9,05	50

\* ácido polifosfórico

En la tabla 6 a continuación se facilita un ejemplo de una composición de detergente adecuada como LD5. LD4 se facilita como una composición de detergente de referencia.

30

Tabla 6

Componentes	LD4	LD5
	[% en peso]	[% en peso]
Alquilbencenosulfonato lineal	10-15	10-15
etoxi <sub>(1,1-2,5)</sub> sulfato de alcohol C <sub>12-15</sub>	1-5	1-5
etoxilato <sub>(7-9)</sub> de alcohol C <sub>12-13</sub>	1-5	1-5
óxido de cocodimetilamina	0,1-1	0,1-1
ácido graso	1-5	1-5
ácido cítrico	1-5	1-5
polímero a <sup>1</sup>	0,1-1,5	
polímero b <sup>2</sup>	0,1-1,5	
polímero c <sup>3</sup>		0,5-3
aceite de ricino hidroxilado (estructurante)	5-20	5-20
agua, perfumes, colorantes y otros componentes en trazas	c.s.p. 100	c.s.p. 100

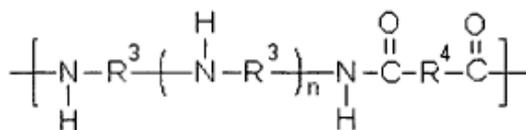
<sup>1</sup> uno o más polímeros según el documento US 4.891.160, VanderMeer, *et al.*  
<sup>2</sup> uno o más polímeros según el documento WO 00/105923, Price, *et al.*  
<sup>3</sup> polímero según uno cualquiera de los ejemplos de poliaminoamidas anteriores de la presente solicitud.

## REIVINDICACIONES

1. Composición de detergente para el lavado de ropa que comprende:

5 (I) desde aproximadamente el 0,01% hasta aproximadamente el 90% en peso de la composición de detergente de un sistema de tensioactivo;

(II) desde aproximadamente el 0,01% hasta aproximadamente el 20% en peso de la composición de detergente de una poliaminoamida modificada que comprende la fórmula (I)



(I)

15 en la que n de la fórmula (I) es un número entero de desde 1 hasta 500; R<sup>3</sup> de la fórmula (I) se selecciona de un alcanodiilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, preferiblemente 1,2-etanodiilo o 1,3-propanodiilo; R<sup>4</sup> de la fórmula (I) se selecciona de un enlace químico, alcanodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alcanodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> que comprende de 1 a 6 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en oxígeno, azufre y nitrógeno, alcanodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> que comprende de 1 a 6 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en oxígeno, azufre y nitrógeno que comprende además uno o más grupos hidroxilo, un radical aromático divalente sustituido o no sustituido y mezclas de los mismos; en la que la fórmula (I) comprende grupos amino secundario de la estructura principal de polímero, los hidrógenos de amino están selectivamente sustituidos en la poliaminoamida modificada de manera que la poliaminoamida modificada comprende una cuaternización parcial de los grupos amino secundario sustituyendo selectivamente al menos un hidrógeno de amino por al menos un resto alcoxilo de fórmula (II):

25  $-(\text{CH}_2-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{O})_p\text{A}$  (II)

30 en la que A de la fórmula (II) se selecciona de un hidrógeno o un grupo ácido, seleccionándose el grupo ácido de -B<sup>1</sup>-PO-(OH)<sub>2</sub>, -B<sup>1</sup>-S(O)<sub>2</sub>OH y -B<sup>2</sup>-COOH; de manera que B<sup>1</sup> de la fórmula (II) es un enlace sencillo o alcanodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; y B<sup>2</sup> de la fórmula (II) es alcanodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; R<sup>1</sup> de la fórmula (II) se selecciona independientemente de hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub> o aril C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; R<sup>2</sup> de la fórmula (II) se selecciona independientemente de hidrógeno o metilo; y p de la fórmula (II) es un número entero que comprende un promedio en número de al menos 10;

35 seleccionándose el resto de los hidrógenos de amino de los grupos amino secundario del grupo que comprende pares de electrones, hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, aril C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y la fórmula (III) Alk-O-A, en la que:

40 A de la fórmula (III) es hidrógeno o un grupo ácido, seleccionándose el grupo ácido de -B<sup>1</sup>-PO(OH)<sub>2</sub>, -B<sup>1</sup>-S(O)<sub>2</sub>OH y -B<sup>2</sup>-COOH; de manera que B<sup>1</sup> de la fórmula (III) se selecciona de un enlace sencillo o un alcanodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; y B<sup>2</sup> de la fórmula (III) se selecciona de un alcanodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, y Alk de la fórmula (III) es alcano-1,2-diilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>;

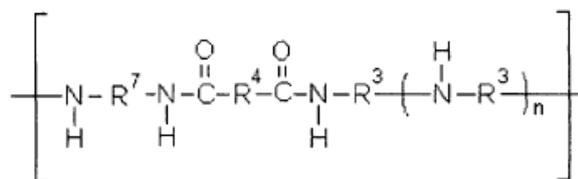
45 los grupos amino secundario de la fórmula (I) se seleccionan además para comprender al menos un resto alquilante de fórmula (IV):

-RX (IV)

50 en la que R de la fórmula (IV) se selecciona del grupo que consiste en: alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, aril C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y la fórmula (III) Alk-O-A y la fórmula (II)  $-(\text{CH}_2-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{O})_p\text{A}$ ; y

X de la fórmula (IV) es un grupo saliente seleccionado de un halógeno, un alquil-halógeno, un sulfato, un alquilsulfonato, un arilsulfonato, un alquilsulfato y mezclas de los mismos.

55 2. Composición de detergente según la reivindicación 1, en la que la poliaminoamida modificada comprende además diaminas alifáticas, aromáticas o cicloalifáticas para dar la fórmula general (VI):



(VI)

- 5 en la que  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  y  $n$  de la fórmula (VI) son los mismos que los de la fórmula (I);  $\text{R}^7$  de la fórmula (VI) es un radical orgánico bivalente que porta desde 1 hasta 20 átomos de carbono, alcanodiilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  que comprende de 1 a 6 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en oxígeno, azufre y nitrógeno, alcanodiilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  que comprende de 1 a 6 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en oxígeno, azufre y nitrógeno que comprende además uno o más grupos hidroxilo, un radical aromático divalente sustituido o no sustituido y mezclas de los mismos.
- 10 3. Composición de detergente según cualquiera de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que la poliaminoamida modificada comprende además un resto de esterificación para el resto alcoxilo, el resto alquilante y mezclas de los mismos, siempre que esté presente un grupo hidroxilo en el resto alcoxilo y el resto alquilante.
- 15 4. Composición de detergente según cualquiera de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que la poliaminoamida comprende grupos amino primario de la estructura principal de polímero.
- 20 5. Composición de detergente según la reivindicación 4, en la que los grupos amino primario de la estructura principal de polímero, los grupos amino primario comprenden hidrógenos de amino, los hidrógenos de amino se modifican comprendiendo al menos un resto alcoxilo de fórmula (II), estando modificado adicionalmente el resto de los hidrógenos de amino de los grupos amino secundario del grupo que consiste en pares de electrones, hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , aril  $\text{C}_6\text{-C}_{16}$ -alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  y la fórmula (III)  $\text{Alk-O-A}$  y los grupos amino primario se modifican adicionalmente comprendiendo al menos un resto alquilante de fórmula (IV).
- 25 6. Composición de detergente según la reivindicación 6 5, en la que la poliaminoamida modificada comprende además un resto de esterificación para el resto alcoxilo, el resto alquilante y mezclas de los mismos cuando está presente un grupo hidroxilo en el resto alcoxilo y el resto alquilante.
- 30 7. Composición de detergente según la reivindicación 5, en la que la poliaminoamida modificada comprende además un resto de esterificación para el resto alcoxilo, el resto alquilante y mezclas de los mismos cuando está presente un grupo hidroxilo en el resto alcoxilo y el resto alquilante.
- 35 8. Composición de detergente según la reivindicación 7, en la que los restos de esterificación se seleccionan de la fórmula (V)  $\text{L-B}^3\text{-A}'$ , en la que  $\text{A}'$  de la fórmula (V) se selecciona de  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$  y  $-\text{PO}(\text{OH})_2$ ,  $\text{B}^3$  de la fórmula (V) se selecciona de alcanodiilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ ; y  $\text{L}$  de la fórmula (V) es un grupo saliente que puede reemplazarse por nucleófilos.
- 40 9. Composición de detergente según la reivindicación 1, que comprende además desde aproximadamente el 1% hasta aproximadamente el 80% en peso de la composición de detergente de un adyuvante.