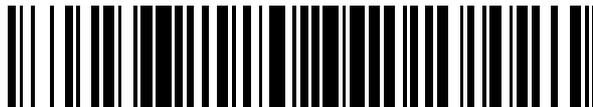


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 485 899**

51 Int. Cl.:

C08F 220/28 (2006.01)

C11D 3/22 (2006.01)

C11D 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2011 E 11725103 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014 EP 2582733**

54 Título: **Polímeros con grupos laterales sacárido y su uso**

30 Prioridad:

17.06.2010 EP 10166409

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

14.08.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KELLER, HARALD;
REN, LIQUN;
ETTL, ROLAND y
ESPER, CLAUDIA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 485 899 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

Polímeros con grupos laterales sacárido y su uso

5 La presente invención se refiere a polímeros con grupos laterales sacárido y a su uso como inhibidores de agrisado en detergentes para artículos textiles y como recubrimiento antimicrobiano, y a composiciones de detergente para artículos textiles que contienen los polímeros.

10 Los detergentes contienen además de los ingredientes indispensables para el proceso de lavado, tales como tensioactivos y materiales coadyuvantes de detergencia, por lo general, otros coadyuvantes de lavado. A los coadyuvantes de este tipo pertenecen también sustancias que confieren propiedades de liberación de la suciedad a las fibras para lavar, o que refuerzan el poder de liberación de la suciedad de los demás componentes del detergente. Estas sustancias con poder liberador de la suciedad se denominan a menudo principios activos "liberadores de la suciedad" o también "repelentes de suciedad" debido a su poder para dotar a la superficie tratada, por ejemplo de la fibra, capacidad para repeler la suciedad.

15 Bajo el concepto "agrisado" se entiende la coloración gris de textiles durante el lavado, que es provocada, entre otras cosas, por una redeposición de la suciedad ya desprendida de la tela, en una distribución más fina. La redeposición se produce, probablemente, por medio de fuerzas electrostáticas. El volumen de la redeposición depende entre otras cosas, del tipo de tejido y el tipo de suciedad, del grado de suciedad del tejido, de la cantidad de agua en el proceso de lavado y del grado de movimiento mecánico en el tambor de lavado.

Copolímeros con poder liberador de suciedad y/o inhibidores del agrisado, así como su uso en detergentes son conocidos hace mucho tiempo. Debido a su similitud química, los copolímeros conocidos muestran una afinidad particular por las fibras de poliéster.

20 Las infecciones bacterianas representan un gran problema en relación con instrumentos y aparatos médicos, materiales de implante, protectores de heridas y materiales de apósitos. Las infecciones bacterianas se desencadenan por la adhesión de las bacterias a la superficie activa y el desarrollo subsiguiente de biopelículas, especialmente sobre superficies hidrófobas. La adhesión de las bacterias a las superficies se basa, por una parte, en interacciones no específicas, tales como interacciones electrostáticas, fuerzas de Van-der-Waals e interacciones ácido-base, y por otra parte, en interacciones específicas como enlaces receptor-ligando. La superficie de bacterias patógenas se cubre con adhesinas, es decir, con proteínas que ayudan a la fijación a las superficies. La naturaleza superficial de los materiales, como la rugosidad y la tensión superficial son criterios decisivos para la colonización de las superficies. Por esta razón es importante minimizar el número de bacterias que se adhieran y con ello la formación de placas y la infección de los tejidos adyacentes, mediante una modificación de las superficies,

30 El documento WO 90/10023 describe un copolímero de una N-(met)acriloliglicosilamina y una (met)acrilamida. Los copolímeros deben ser adecuados para unirse a antígenos en un test ELI-SA.

La invención se basa en el objetivo de proporcionar polímeros que muestren gran afinidad por superficies inorgánicas, tales como metales o productos minerales, o fibras hidrófilas, tales como algodón, y que sean adecuados para la modificación de las propiedades de la superficie de estos materiales.

35 La invención se basa también en el objetivo de proporcionar principios activos capaces de liberar de la suciedad y/o inhibidores de agrisado, que muestren una alta afinidad por fibras hidrófilas, tales como, particularmente, algodón.

La invención se basa también en el objetivo de proporcionar polímeros que minimicen el peligro de colonización microbiana de los materiales recubiertos.

40 El objetivo se logra según la invención mediante un copolímero soluble en agua o dispersable en agua, tal como se define en la reivindicación 1, en el que la proporción en peso de los monómeros etilénicamente insaturados que tienen un grupo lateral sacárido, es preferentemente del 35 al 90 % en peso, de modo particularmente preferente del 50 al 85 % en peso.

Por monómeros etilénicamente insaturados se entiende los que presentan una solubilidad en agua de al menos 50 g/l a 25 °C.

45 Los polímeros de acuerdo con la invención son, dado el caso después de neutralización, solubles en agua o dispersables en agua, es decir, son esencialmente lineales y no ramificados.

Los monómeros hidrófilos etilénicamente insaturados se seleccionan preferentemente entre

b1) acrilato de metilo;

b2) monómeros aniónicos o anionógenos;

50 b3) monómeros catiónicos o cationógenos;

- b4) monómeros con un grupo lateral hidroxialquilo
- b5) monómeros con un grupo lateral poliéter;
- b6) compuestos N-vinílicos; y combinaciones de los mismos.

5 De entre los mismos son preferentes los monómeros aniónicos o anionógenos, monómeros con un grupo lateral hidroxialquilo, monómeros con un grupo lateral poliéter y combinaciones de los mismos.

Las proporciones en peso de las unidades de monómeros polimerizados se indican como proporciones en peso con relación al peso total de las unidades de todos los monómeros polimerizados en el copolímero

En general, los copolímeros de acuerdo con la invención contienen:

- 10 a) del 5 al 95 % en peso, preferentemente del 35 al 90 % en peso, de modo particularmente preferente del 50 al 85 % en peso, de unidades de al menos un monómero etilénicamente insaturado que tiene un grupo lateral sacárido,
- b) del 95 al 5 % en peso, preferentemente del 15 al 50 % en peso de unidades de al menos un monómero hidrófilo etilénicamente insaturado distinto de (met)acrilamida, y
- 15 c) del 0 al 40 % en peso, preferentemente del 5 al 20 % en peso, de unidades de al menos un monómero hidrófilo etilénicamente insaturado distinto de a) y b).

Los copolímeros de acuerdo con la invención muestran en general alta estabilidad electrolítica y alta estabilidad coloidal en agua caliente. Muestran alta afinidad a distintas superficies como algodón, vidrio, cerámica, metal, tal como acero inoxidable, materiales inorgánicos, tales como silicato de calcio o carbonato de calcio.

20 Los copolímeros se basan en materiales de partida no tóxicos procedentes de fuentes renovables y son biológicamente degradables.

Los monómeros etilénicamente insaturados con un grupo lateral sacárido son compuestos con un grupo etilénicamente insaturado como, por ejemplo, un grupo (met)acrilo, vinilo o alilo, al que está unido de forma covalente un resto sacárido mediante un engarce. Como resto sacárido se considera un resto con al menos tres grupos hidroxilo, preferentemente al menos cuatro grupos hidroxilo, que están unidos a átomos de carbono adyacentes (consecutivos), pudiendo ser uno o 25 varios grupos hidroxilo componentes de un enlace glicosídico con otras unidades de sacárido.

El resto sacárido se deriva preferentemente de un sacárido procedente de una fuente natural o un derivado de la misma, tal como un alcohol de azúcar, un ácido de azúcar o una glicosamina.

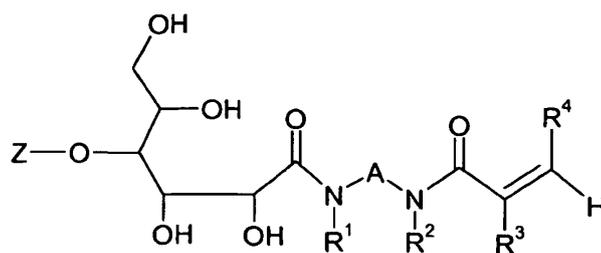
30 El sacárido puede ser un monosacárido, disacárido u oligosacárido. Se entiende que los oligosacáridos son compuestos que tienen de 3 a 20 unidades de sacáridos repetidas. Preferentemente, los oligosacáridos se seleccionan entre tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- y deca-sacáridos, preferentemente sacáridos con 3 a 9 unidades repetidas. El enlace dentro de las cadenas es preferentemente 1,4-glicosídico, y dado el caso, 1,6-glicosídico.

Un resto monosacárido preferente es un resto derivado de una aldo-hexosa, especialmente, arabinosa, ribosa, xilosa, manosa, galactosa y especialmente glucosa.

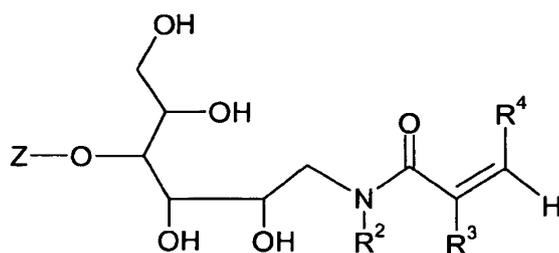
Un resto disacárido es preferentemente un resto derivado de lactosa, maltosa, isomaltosa.

35 Un resto oligosacárido es p. ej. un resto derivado de maltotriosa, maltotetrosa y maltopentosa o un resto derivado de la hidrólisis de un polisacárido, como la hidrólisis de celulosa o almidón, mezcla de sacáridos obtenible. Las mezclas de este tipo se pueden obtener por hidrólisis de un polisacárido, como por ejemplo, hidrólisis enzimática de celulosa o almidón, o hidrólisis catalizada por ácido de celulosa o almidón. Los almidones vegetales están constituidos por amilosa y amilopectina como componente principal de los almidones. La amilosa está constituida predominantemente por cadenas 40 no ramificadas de moléculas de glucosa, que están unidas entre sí por enlaces 1,4-glicosídicos. La amilopectina está constituida por cadenas ramificadas, en las que hay además de uniones 1,4-glicosídicas, adicionalmente, uniones 1,6-glicosídicas, que dan como resultado ramificaciones. De acuerdo con la invención, también son adecuados productos de la hidrólisis de amilopectina como compuesto de partida para el procedimiento de la invención, y están comprendidos en la definición de oligosacáridos.

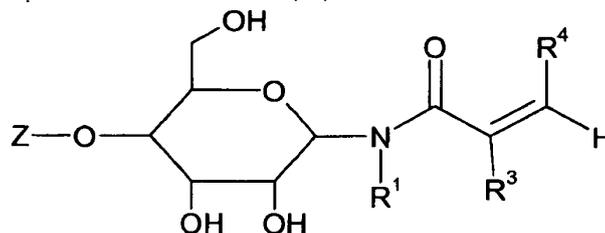
45 Los monómeros etilénicamente insaturados con un grupo lateral sacárido preferentes corresponden a una de las fórmulas (Ia), (Ib), o (Ic)



(1a)



(1b)



(1c)

5 en las que

Z representa H o un resto sacárido;

A representa un resto alquileo C_2-C_{10} , que dado el caso puede estar interrumpido por oxígeno en una función éter y/o puede estar sustituido con uno o dos grupos carboxilo, hidroxilo y/o carboxamida, o un resto cicloalifático;

R_1 y R_2 ; independientemente uno de otro, representan H, alquilo C_1-C_4 o hidroxialquilo C_1-C_4 ;

10 R_3 representa H o metilo;

R_4 representa H, COOH o $COO-M^+$; y

M^+ representa un ión metálico alcalino o un ión amonio, preferentemente Na^+ , K^+ o NH_4^+ .

A representa alquileo C_2-C_{10} , que dado el caso puede estar interrumpido por oxígeno en una función éter y/o puede estar sustituido con uno o dos grupos carboxilo, hidroxilo y/o carboxamida, o un resto cicloalifático. Preferentemente A

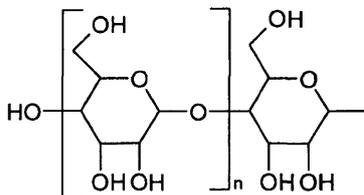
15 representa alquileo C_2-C_6 , tal como 1,2-etanodiilo, 1,2-propanodiilo, 1,3-propanodiilo, 1,4-butanodiilo, 1,5-pentanodiilo, 1,6-hexanodiilo, o un resto cicloalifático, tal como 1,2-ciclopentadienilo, 1,3-ciclopentadienilo, 1,2-ciclohexanodiilo, 1,3-ciclohexanodiilo o 1,4-ciclohexanodiilo,

R_1 y R_2 , independientemente uno de otro, representan hidrógeno, alquilo C_1-C_4 o hidroxialquilo C_1-C_4 , preferentemente representan hidrógeno, metilo, etilo o hidroxietilo, especialmente representan hidrógeno o metilo

20 Z representa H o un resto sacárido. Cuando es un resto sacárido puede ser un monosacárido, disacárido u

oligosacárido. El resto sacárido está por lo general unido a la molécula por un enlace glicosídico.

Cuando Z es un resto sacárido, tiene preferentemente la fórmula:



en la que n es el número 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8.

- 5 Los compuestos de la fórmula (Ia) se pueden obtener haciendo reaccionar el producto de reacción de una lactona de ácido polihidroxiílico y una diamina alifática con el anhídrido de un ácido monoinsaturado, véase la solicitud de patente internacional PCT/EP 2010/054208.

Por lactonas de ácido polihidroxiílico se entiende lactonas de sacáridos de una fuente natural o sintética, oxidados solo en el carbono anomérico. Tales lactonas de ácido polihidroxiílico pueden denominarse también lactonas de ácidos aldólicos.

10 Las lactonas de ácido polihidroxiílico pueden utilizarse individualmente o como sus mezclas.

Los sacáridos se oxidan selectivamente solo en el centro anomérico. Los procedimientos para la oxidación selectiva son conocidos y se describen por ejemplo por J. Lönnegren, I. J. Goldstein, *Methods Enzymology*, 242 (1994) 116. De esta manera la oxidación se puede llevar a cabo con yodo en medio alcalino o con sales de cobre (II).

Las diaminas alifáticas adecuadas pueden ser lineales, cíclicas o ramificadas.

- 15 Preferentemente se usan diaminas alifáticas C₂-C₈ y cicloalifáticas, tales como 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,5-diaminopentano, 1,6-diaminohexano, N-metil-1,3-diaminopropano, N-metil-1,2-diaminoetano, 2,2-dimetilpropan-1,3-diamina, diamino-ciclohexano, isoforondiamina y 4,4'-diaminodiclohexil-metano.

- La reacción de las diaminas con las lactonas se describe por H. U. Geyer, Chem. Ber. 1964, 2271. A este respecto, se puede variar la proporción molar de diamina alifática a lactona de ácido polihidroxiílico en un amplio intervalo, como por ejemplo puede fluctuar en la proporción 5:1 a 0,3:1, especialmente 3:1 a 0,4:1. Preferentemente, se proporciona la diamina alifática a lactona de ácido polihidroxiílico en una proporción molar de aproximadamente 2:1 a 0,5: 1.
- 20

Los anhídridos de ácidos carboxílicos monoinsaturados se seleccionan preferentemente entre anhídrido de ácido acrílico, anhídrido de ácido metacrílico, así como anhídrido de ácido maléico.

- Los compuestos de fórmula (Ib) se pueden obtener mediante la aminación reductora de los correspondientes sacáridos reductores y posterior acrilación con cloruro de ácido acrílico, tal como se describe por R. L. Whistler, *J. Org. Chem.* 26, 1961, 1583-1588.
- 25

Los compuestos de fórmula (Ic) se pueden obtener según el procedimiento que se describe en el documento WO 90/10023. En este caso un azúcar reductor en solución se hace reaccionar con carbonato ácido de amonio para dar una glicosamina, que se hace reaccionar con un derivado de ácido (met)acrílico para dar N-(met)acrililglicosilamina.

- 30 En un procedimiento especialmente conveniente se procede haciendo reaccionar un azúcar reductor con una amina alifática primaria o amoniaco en medio acuoso, y sin aislamiento intermedio, se hace reaccionar con un anhídrido de un ácido carboxílico monoinsaturado, véase la solicitud de patente internacional PCT/EP2010/054211.

En determinadas realizaciones, los copolímeros de acuerdo con la invención contienen unidades de metilacrilato, por ejemplo, en una proporción en peso del 0 al 40 % en peso, preferentemente del 5 al 20 % en peso.

- 35 En determinadas realizaciones los copolímeros de acuerdo con la invención contienen unidades de monómeros aniónógenos/aniónicos, por ejemplo en una proporción en peso del 0 al 95 % en peso. Se entiende por "monómeros aniónónicos" monómeros etilénicamente insaturados con grupos aniónicos. Se entiende por "monómeros aniónógenos" monómeros con un grupo funcional que, dependiendo del valor del pH, se puede convertir en un grupo aniónico en medio acuoso, y por ejemplo, a pH 12 está presente en forma aniónica en más del 90 %.

- 40 Entre los monómeros aniónicos se encuentran las sales de ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, ácidos fosfónicos monoetilénicamente insaturados y mezclas de los mismos, especialmente las sales de sodio, potasio y amonio.

Entre los monómeros aniónógenos/aniónicos se encuentran ácidos mono y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con de 3 a 25 átomos de carbono, preferentemente de 3 a 6 átomos de carbono, que también se pueden usar

en forma de sales o anhídridos. Ejemplos de los mismos son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico y ácido fumárico. Entre los monómeros aniónógenos/aniónicos se encuentran además los hemiésteres de ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 4 a 10, preferentemente 4 a 6 átomos de carbono, por ejemplo del ácido maleico, como monometiléster de ácido maléico. Entre los monómeros aniónógenos/aniónicos se encuentran también ácidos sulfónicos y fosfónicos monoetilénicamente insaturados, por ejemplo, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, acrilato de sulfoetilo, metacrilato de sulfoetilo, acrilato de sulfpropilo, metacrilato de sulfpropilo, ácido 2-hidroxi-3-acriloxipropilsulfónico, ácido 2-hidroxi-3-metacriloxipropilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido vinilfosfónico y ácido alilfosfónico.

Como monómeros aniónógenos/aniónicos son preferentes ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, especialmente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico y ácido maleico. Entre los mismos, el preferente es el ácido metacrílico.

En determinadas realizaciones los copolímeros según la invención contienen unidades de monómeros catiónicos/cationógenos, por ejemplo en una proporción en peso del 0 al 95 % en peso, preferentemente del 5 al 50 % en peso. Por "monómeros catiónicos/cationógenos" se entiende monómeros etilénicamente insaturados con grupos cationógenos/catiónicos. Por "grupo cationógeno" se entiende un grupo funcional, que, dependiendo del valor de pH en medio acuoso, se puede convertir en un grupo catiónico. Preferentemente, los grupos cationógenos/catiónicos son grupos que contienen nitrógeno, tales como grupos amino así como grupos de amonio cuaternario. Grupos catiónicos cargados se pueden obtener a partir de nitrógenos de amina, bien por protonación, por ejemplo con ácidos carboxílicos tales como ácido láctico, o ácidos minerales, tales como ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, o bien por cuaternización, por ejemplo con medios de alquilación, tales como halogenuros de alquilo C₁-C₄ o sulfatos. Ejemplos de tales medios de alquilación son cloruro de etilo, bromuro de etilo, bromuro de metilo, sulfato de dimetilo y sulfato de dietilo.

Son adecuados como monómeros cationógenos, por ejemplo: (met)acrilatos de N,N-dialquilaminoalquilo, tales como (met)acrilato de N,N-dimetilaminometilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminopropilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminopropilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminociclohexilo, etc.

Son adecuados como monómeros cationógenos, además, (met)acrilamidas de N,N-dialquilaminoalquilo, tales como N-[2-(dimetilamino)etil]acrilamida, N-[2-(dimetilamino)etil]metacrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, N-[4-(dimetilamino)butil]acrilamida, N-[4-(dimetilamino)butil]metacrilamida, N-[2-(dietilamino)etil]acrilamida, N-[2-(dietilamino)etil]metacrilamida, N-[4-(dimetilamino)ciclohexil]acrilamida y N-[4-(dimetilamino)ciclohexil]metacrilamida. Son preferentes acrilato de N,N-dimetilamino-propilo, metacrilato de N,N-dimetilaminopropilo, N-[3-(dimetilamino)-propil]acrilamida y N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida.

Otros monómeros cationógenos son aquellos con grupos amino primarios o secundarios, tales como ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos etilénicamente insaturados con aminoalcoholes, amidas de ácidos mono- o dicarboxílicos etilénicamente insaturados con diaminas y mezclas de los mismos

Son adecuados, por ejemplo, los ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos etilénicamente insaturados con aminoalcoholes, preferentemente aminoalcoholes C₂-C₁₂. Estos pueden estar monoalquilados C₁-C₈, preferentemente, en el nitrógeno de la amina. Como componente ácido de estos ésteres son adecuados, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido crotónico, anhídrido maleico, maleato de monobutilo y mezclas de los mismos. Son preferentes ácido acrílico, ácido metacrílico y mezclas de los mismos. Son preferentes (met)acrilato de N-metilamino-etilo, (met)acrilato de N-etilaminoetilo, (met)acrilato de N-(n-propil)aminoetilo, (met)acrilato de N-(n-butil)amino-etilo, (met)acrilato de terc-butilaminoetilo. Es particularmente preferente el metacrilato de N-terc-butilaminoetilo.

También son adecuadas las amidas de los ácidos mono-y dicarboxílicos etilénicamente insaturados anteriormente mencionados con diaminas que tengan al menos un grupo amino primario o secundario. Por ejemplo, son adecuadas N-metilaminoetil(met)acrilamida, N-etilaminoetil(met)acrilamida, N-(n-propil)aminoetil(met)acrilamida, N-(n-butil)aminoetil(met)acrilamida y N-terc-butilaminoetil(met)acrilamida.

Monómeros cationógenos adecuados son también heterociclos de nitrógeno sustituidos con vinilo y alilo, tales como vinilimidazol, N-vinil-2-alquilimidazoles tales como N-vinil-2-metilimidazol, así como 2- y 4-vinilpiridina, 2- y 4-alilpiridina, y las sales de los mismos.

Monómeros catiónicos adecuados son aquellos que tienen al menos un grupo de amonio cuaternario. Ejemplos de monómeros catiónicos que se pueden mencionar son cloruro de N-trimetilamonio-etilacrilamida, cloruro de N-trimetilamonio-etilmetacrilamida, cloruro de éster etilmetacrílico de N-trimetilamonio, cloruro de éster etilacrílico de N-trimetilamonio, metosulfato de trimetilamonio-etilacrilamida, metosulfato de trimetilamonio-etilmetacrilamida, etosulfato de N-etildimetilamonio-etilacrilamida, etosulfato de N-etildimetilamonio-metilmetacrilamida, cloruro de trimetilamonio-propilacrilamida, cloruro de trimetilamonio-propil-metacrilamida, metosulfato de trimetilamonio-propil-acrilamida,

metosulfato de trimetilamonio-propilmetacrilamida y etosulfato de N-etildimetilamonio-propilacrilamida. Es preferente el cloruro de trimetilamonio-propilmetacrilamida.

En determinadas realizaciones de la invención, los copolímeros contienen unidades de monómeros con grupos laterales hidroxialquilo, por ejemplo, en una proporción en peso del 0 al 95 % en peso, preferentemente del 15 al 70 % en peso.

5 Preferentemente este monómero se elige entre ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos etilénicamente insaturados con dioles o amidas de ácidos mono- y dicarboxílicos etilénicamente insaturados con aminoalcoholes.

10 Monómeros adecuados son acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, etacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxibutilo, metacrilato de 3-hidroxibutilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato de 6-hidroxihexilo, metacrilato de 6-hidroxihexilo, acrilato de 3-hidroxi-2-etilhexilo y metacrilato de 3-hidroxi-2-etilhexilo.

Monómeros adecuados son también 2-hidroxietilacrilamida, 2-hidroxietilmetacrilamida, 2-hidroxietiletacrilamida, 2-hidroxipropilacrilamida, 2-hidroxipropilmetacrilamida, 3-hidroxipropilacrilamida, 3-hidroxipropilmetacrilamida, 3-hidroxibutilacrilamida, 3-hidroxibutilmetacrilamida, 4-hidroxibutilacrilamida, 4-hidroxibutilmetacrilamida, 6-hidroxihexilacrilamida, 6-hidroxihexilmetacrilamida, 3-hidroxi-2-etilhexilacrilamida y 3-hidroxi-2-etilhexilmetacrilamida.

15 En determinadas realizaciones los copolímeros de la invención contienen unidades de un monómero no iónico etilénicamente insaturado con un grupo lateral poliéter, por ejemplo, en una proporción en peso del 0 al 95 % en peso, preferentemente del 15 al 70 % en peso.

Monómeros no iónicos etilénicamente insaturados con un grupo lateral poliéter adecuados son conocidos como tales. Se trata por ejemplo de:

20 (a) productos de reacción que contienen grupos uretano de un isocianato monoetilénicamente insaturado y un poliéter

(b) ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y poliéteres

(c) éteres vinílicos y alílicos de poliéteres

25 Como poliéteres son adecuados preferentemente alcoholes C₁-C₃₀ polialcoxilados, tales como alcoxilatos de alcohol graso u alcoxilatos de oxalcohol. Por mol de alcohol se usan al menos 2, por ejemplo de 2 a 100, preferentemente de 3 a 20 moles de al menos un óxido de alquileo C₂-C₄. Diferentes unidades de óxido de alquileo se pueden disponer en bloques o aleatoriamente. Preferentemente, como óxido de alquileo se usa óxido de etileno y/u óxido de propileno.

En realizaciones preferentes, el monómero no iónico etilénicamente insaturado con un grupo lateral poliéter presenta la fórmula general

30
$$R-O-(CH_2-CHR'-O)_n-CO-CR''=CH_2$$

en la que R representa H o alquilo C₁-C₃₀, preferentemente alquilo C₁-C₂₂,

R' representa hidrógeno o metilo, preferentemente representa hidrógeno,

R'' representa hidrógeno o metilo, preferentemente representa metilo, y

n representa un número entero de 2 a 100, preferentemente de 3 a 50.

35 Las unidades de repetición de los paréntesis se derivan de óxido de etileno o de óxido de propileno. El significado de R' es en cada unidad de repetición independiente de otras unidades de repetición. Distintas unidades de repetición pueden estar dispuestas en bloque o distribuidas aleatoriamente.

40 En determinadas realizaciones los copolímeros de la invención contienen unidades de compuestos de N-vinilo, por ejemplo, en una proporción en peso del 0 al 40 % en peso, preferentemente del 5 al 20 % en peso. Preferentemente, los compuestos de N-vinilo se seleccionan entre N-vinilactamas, N-vinilamidas de ácidos monocarboxílicos C₁-C₈ saturados. Entre las mismas se encuentran por ejemplo, N-vinilpirrolidona, N-vinilpiperidona, N-vinilcaprolactama, N-vinil-5-metil-2-pirrolidona, N-vinil-5-etil-2-pirrolidona, N-vinil-6-metil-2-piperidona, N-vinil-6-etil-2-piperidona, N-vinil-7-metil-2-caprolactama, N-vinil-7-etil-2-caprolactama. Compuestos N-vinilamida de cadena abierta adecuados son, por ejemplo, N-vinilformamida, N-vinil-N-metilformamida, N-vinilacetamida, N-vinil-N-metilacetamida, N-vinil-N-etilacetamida, N-vinilpropionamida, N-vinil-N-metilpropionamida y N-vinilbutiramida.

45 Otros monómeros hidrófilos etilénicamente insaturados son además amida de ácido acrílico y amida de ácido metacrílico, así como N-alquil C₁-C₈-amidas y N,N-di-alquil (C₁-C₈)-amidas de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados. Entre los mismos se encuentran N-metil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N-propil(met)acrilamida, N-

isopropil(met)acrilamida, N-(n-butil)(met)acrilamida, N-(terc-butil)(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N,N-dietil(met)acrilamida, piperidinil(met)acrilamida y morfolinil(met)acrilamida.

5 Dado el caso, los copolímeros según la invención contienen unidades de un monómero adicional, que se selecciona preferentemente entre los ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos etilénicamente insaturados con alcanos C_1-C_{30} , ésteres de vinilalcohol o alilalcohol con ácidos monocarboxílicos C_1-C_{30} , viniléteres, compuestos vinilaromáticos, halogenuros de vinilo, halogenuros de vinilideno, monoolefinas C_2-C_8 , hidrocarburos no aromáticos con al menos dos dobles enlaces conjugados y mezclas de los mismos.

10 Monómeros adecuados son, por lo tanto, metacrilato de metilo, etacrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, etacrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de terc-butilo, etacrilato de tert-butilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, (met)acrilato de etilhexilo, (met)acrilato de n-nonilo, (met)acrilato de n-decilo, (met)acrilato de n-undecilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de miristilo, (met)acrilato de pentadecilo, (met)acrilato de palmitilo, (met)acrilato de heptadecilo, (met)acrilato de nonadecilo, (met)acrilato de arraquinilo, (met)acrilato de behenilo, (met)acrilato de lignocerenilo, (met)acrilato de cerotino, (met)acrilato de melisinilo, (met)acrilato de palmitoleinilo, (met)acrilato de oleílo, (met)acrilato de linolilo, (met)acrilato de linolenilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de laurilo
15 y mezclas de los mismos. Son monómeros preferentes los (met)acrilatos de alquilo C_1-C_4 . En determinadas realizaciones los copolímeros según la invención contienen unidades de metacrilato de metilo, por ejemplo, en una proporción en peso del 0 al 40 % en peso, preferentemente del 5 al 20 % en peso.

Monómeros adecuados son, además, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo y mezclas de los mismos.

20 Monómeros adecuados son, además, etileno, propileno, isobutileno, butadieno, estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, fluoruro de mezclas de los mismos.

25 La preparación de los copolímeros según la invención se realiza, por ejemplo de modo análogo al procedimiento general descrito en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sexta Edición, 2000, Publicación electrónica, entrada: Polymerisation Process (Proceso de polimerización)". Preferentemente, la copolimerización se lleva a cabo como una polimerización por radicales libres en forma de polimerización en solución, suspensión, precipitación o emulsión, o por polimerización en sustancia, es decir, sin disolventes. Especialmente, para la preparación de los copolímeros aniónicos se puede usar, bien directamente un monómero tensioactivo aniónico para la polimerización, o bien usar en primer lugar un monómero anionógeno para la polimerización y neutralizar el copolímero resultante de la polimerización con una base.

Para la polimerización se usa un iniciador de polimerización adecuado. Son preferentes como iniciadores de la polimerización por radicales libres activables térmicamente.

30 Iniciadores por radicales libres activables térmicamente adecuados son sobre todo los del tipo peroxi y azo. Entre los mismos se encuentran peróxido de hidrógeno, ácido peracético, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de dibenzoílo, hidroperóxido de benzoílo, peróxido de 2,4-diclorobenzoílo, 2,5-dimetil-2,5-bis (hidroperoxi)hexano, ácido perbenzoico, peroxipivalato de t-butilo, peracetato de t-butilo, peróxido de dilauroílo, peróxido de dicaprilóilo, peróxido de diestearoílo, peróxido de dibenzoílo, peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de didecilo, peroxidicarbonato de dieicosilo, perbenzoato de di-t-butilo, azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis-2,4-dimetilvaleronitrilo, iniciadores azoicos solubles en agua, por ejemplo, diclorhidrato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano],
35 diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida), diclorhidrato de 2,2'-azobis(1-imino-1-pirrolidino-2-etilpropano), propionamida de 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxi-etilo)]; persulfato de amonio, persulfato de potasio, persulfato de sodio y perfosfato de sodio.

40 Los persulfatos (peroxodisulfatos), especialmente el persulfato de sodio y los iniciadores azoicos solubles en agua son los preferentes, especialmente el diclorhidrato de 2'-azobis[(2-imidazolin-2-il) propano].

45 En la realización de la polimerización, el iniciador se usa en una cantidad suficiente para iniciar la polimerización. El iniciador se usa generalmente en una cantidad de aproximadamente el 0,01 al 3 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados. La cantidad de iniciador es preferentemente de aproximadamente el 0,05 al 2 % en peso, y especialmente del 0,1 al 1 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados.

50 De acuerdo con otro modo de preparación preferente, el copolímero se obtiene por polimerización de una mezcla de monómeros en presencia de un sistema iniciador rédox. Un sistema iniciador rédox contiene al menos un componente oxidante y al menos un componente reductor, estando presentes en el medio de reacción preferentemente, además, iones de metales pesados como catalizador, tales como sales de cerio, de manganeso o de hierro (II).

Componentes oxidantes adecuados son, por ejemplo, peróxidos y/o hidroperóxidos tales como peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de pinano, hidroperóxido de diisopropilfenilo, percarbonato de dicitlohexilo, peróxido de dibenzoílo, peróxido de dilauroílo y peróxido de

diacetilo. Peróxido de hidrógeno e hidroperóxido de terc-butilo son los preferentes.

Componentes reductores adecuados son sulfitos de metales alcalinos, ditionitos de metales alcalinos, hiposulfitos de metales alcalinos, sulfito ácido de Na, Rongalit C (formaldehido-sulfoxilato de sodio), mono- y dihidroxi-acetona, azúcares (por ejemplo, glucosa o dextrosa), ácido ascórbico y sus sales, aducto de bisulfito y acetona y/o una sal de metal alcalino del ácido hidroximetanosulfónico. El ácido ascórbico es el preferente.

5 También son adecuados como componente reductor o como catalizador sales de hierro (II), tales como, por ejemplo, sulfato de hierro (II), sales de estaño (II), tales como, por ejemplo, cloruro de estaño (II), sales de titanio (III), tales como sulfato de titanio (III).

10 Las cantidades usadas de oxidante se encuentran del 0,001 al 5,0 % en peso, preferentemente del 0,005 al 1,0 % en peso y de modo especialmente preferente del 0,01 al 0,5 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómero usado. Los reductores se usan en cantidades del 0,001 al 2,0 % en peso, preferentemente del 0,005 al 1,0 % en peso y modo especialmente preferente del 0,01 al 0,5% en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados.

15 Un sistema iniciador rédox especialmente preferente es el sistema peroxodisulfato de sodio/ácido ascórbico. Un sistema iniciador rédox adicional particular es el sistema hidroperóxido de terc-butilo/peróxido de hidrógeno/ácido ascórbico, por ejemplo, con del 0,001 al 5,0 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo.

La polimerización, preferentemente, se realiza como una polimerización en solución.

20 La polimerización en solución generalmente se realiza en agua o en una mezcla de al menos un disolvente orgánico con agua o en un disolvente orgánico o en una mezcla de disolventes, preferentemente en agua o en una mezcla de al menos un disolvente orgánico con agua. Disolventes orgánicos adecuados son aquellos que tienen al menos una miscibilidad limitada con agua, y son completamente miscibles con agua a 20 °C. Esto se debe entender que significa una miscibilidad de al menos el 10 % en volumen, especialmente al menos del 50 % en volumen de disolvente en agua a 20 °C. A modo de ejemplo, se pueden mencionar alcoholes C₁-C₃, por ejemplo, metanol, etanol, propanol, isopropanol, cetonas tales como acetona, metiletilcetona, mono-, oligo- o poli-alquien-
25 glicoles o tioglicoles que tienen unidades de alquileo C₂-C₆, tales como etilenglicol, 1,2- o 1,3-propilenglicol, 1,2- o 1,4-butilenglicol, éteres alquílicos C₁-C₄ de alcoholes polihidroxílicos, tales como etilenglicolmonometil- o monoetil-éteres, dietilenglicolmonometil- o monoetil-éteres, dietilenglicolmonobutiléter (butildiglicol) o trietilenglicolmonometil- o monoetil-éteres, ésteres de alquilo C₁-C₄ de alcoholes polihidroxílicos, γ -butirolactona o dimetilsulfóxido o tetrahidrofurano. Son preferentes las mezclas de disolventes orgánicos con agua, en cuyo caso, el contenido en agua puede ser de hasta el 95 % en peso. Es particularmente preferente la mezcla de metanol con
30 agua.

La polimerización en solución normalmente se realiza entre 35 °C y 95 °C. Se puede realizar bien como un procedimiento por lotes o como un procedimiento en continuo. Es preferible el procedimiento en continuo en el que se dispone al menos una parte del iniciador de la polimerización y, dado el caso, una parte de los, se calienta a la
35 temperatura de polimerización y, posteriormente, se alimenta el resto de la carga de polimerización, normalmente mediante varias cargas separadas, de las que una o varias contienen los monómeros en forma pura, disuelta o emulsionada, de manera continua o en etapas manteniendo la polimerización. Preferentemente, la adición del monómero se realiza en forma de una emulsión acuosa del monómero. En paralelo a la adición del monómero, se puede dosificar, además, un iniciador de polimerización.

40 En la polimerización se pueden usar conjuntamente, dado el caso, agentes de transferencia de cadena. Los agentes de transferencia de cadena típicos comprenden mercaptanos tales como, por ejemplo, 2-mercaptoetanol, ácido tioglicólico, n-dodecilmercaptano y terc-dodecilmercaptano, el dímero del alfa-15-metilestireno, 1-fenilbuten-2-fluoreno, terpinol y cloroformo.

45 Los copolímeros según la invención son adecuados como principios activos de liberación de suciedad y/o inhibición de agrisado en detergentes para artículos textiles.

Los copolímeros según la invención son además adecuados como recubrimiento antimicrobiano.

50 El recubrimiento según la invención es, adecuado en particular para el recubrimiento de superficies de material en aplicaciones médico-terapéuticas, por ejemplo, para el recubrimiento de implantes metálicos, de láminas para protección de heridas y material de apósito o para el recubrimiento de instrumentos y aparatos médicos, tales como catéteres. En el sector de la biotecnología, el recubrimiento según la invención es adecuado especialmente para la construcción de aparatos (por ejemplo, fermentadores), para el recubrimiento de juntas y para la supresión de la bioincrustación.

Además, la invención se refiere a una composición de detergente o agente de limpieza que contiene un copolímero según la invención.

Además de copolímeros, los detergentes o agentes de limpieza contienen tensioactivo(s), pudiéndose usar tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos y/o anfóteros. Desde el punto de vista técnico de las aplicaciones, son preferentes mezclas de tensioactivos aniónicos y no iónicos. El contenido total de tensioactivo de los detergentes o agentes de limpieza líquidos es preferentemente del 5 al 60 % en peso y de modo particularmente preferente del 15 al 40 % en peso, con respecto a la cantidad total de detergente o agente de limpieza líquido.

Como tensioactivos no iónicos se usan, preferentemente, alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados, en particular primarios con preferentemente 8 a 18 átomos de carbono y, de promedio, de 1 a 12 moles de óxido de etileno (OE) por mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede ser lineal o, preferentemente, ramificado con metilo en la posición 2, o puede contener restos lineales y ramificados con metilo en la mezcla, tal como normalmente están presentes en los restos de oxoalcohol. Especialmente, sin embargo, son preferentes etoxilatos de alcohol con restos lineales de alcoholes de origen nativo con 12 a 18 átomos de carbono, por ejemplo de alcohol de coco, alcohol de palma, alcohol graso de sebo o alcohol oleico, y de promedio de 2 a 8 OE por mol de alcohol. A los alcoholes etoxilados preferentes pertenecen, por ejemplo, alcoholes C₁₂-C₁₄ con 3 OE, 4 OE o 7 OE u 8 OE, alcoholes C₉-C₁₁ con 7 OE, alcoholes C₁₃-C₁₅ con 3 OE, 5 OE o 7 OE y mezclas de los mismos, tales como mezclas de alcohol C₁₂-C₁₄ con 3 OE y alcohol C₁₂-C₁₈ con 7 OE. Los grados de etoxilación indicados representan valores promedios estadísticos que pueden ser un número entero o fraccional para un producto específico. Los alcoholes etoxilados preferentes presentan una distribución homóloga estrecha (intervalo estrecho de etoxilato, RRE). Adicionalmente a estos tensioactivos no iónicos, es también posible usar alcoholes grasos con más de 12 OE. Ejemplos de los mismos son alcoholes grasos de sebo con 14 OE, 25 OE, 30 O o 40 OE. Es también posible usar tensioactivos no iónicos que contienen grupos EO y OP juntos en la molécula. A este respecto, es posible usar copolímeros de bloque con unidades de bloque OE-OP o unidades de bloque OP-OE, pero también copolímeros OE-OP-OE o copolímeros OP-OE-OP. Por supuesto, también es posible usar tensioactivos no iónicos alcoxilados mixtos en los que las unidades OE y OP no son del tipo de bloque, sino que están distribuidos estadísticamente. Tales productos se pueden obtener a través de la acción simultánea de óxido de etileno y óxido de propileno sobre los alcoholes grasos.

Además, pueden usarse como tensioactivos no iónicos adicionales también glicósidos de alquilo de fórmula general (1)

30
$$R^1(OG)_x(1)$$

en la que R¹ es una cadena primaria lineal o ramificada con metilo, especialmente resto alifático ramificado con metilo en la posición 2 con 8 a 22, preferentemente 12 a 18, átomos de carbono, y G es una unidad de glicósido con 5 o 6 átomos de carbono, preferentemente glucosa. El grado de oligomerización x, que indica la distribución de monoglicósidos y oligoglicósidos, es un número discrecional entre 1 y 10; preferentemente, x es de 1,2 a 1,4.

35 Una clase adicional de tensioactivo no iónico preferentemente usado que se usa bien como el único tensioactivo no iónico o en combinación con otros tensioactivos no iónicos son ésteres alquílicos de ácido graso alcoxilados, preferentemente etoxilados o etoxilados y propoxilados, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena alquílica, especialmente ésteres metílicos de ácido graso, tal como se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente japonesa JP 58/217598 o que se preparan preferentemente según el método descrito en la
40 solicitud de patente internacional WO-A-90/13533.

También pueden ser adecuados los tensioactivos no iónicos del tipo óxido de amina, por ejemplo óxido de N-cocosalquil-N,N-dimetilamina y óxido de N-sebacilalquil-N,N-dihidroxietilamina, y del tipo de alcanolamida de ácido graso. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos es preferentemente no superior a la de los alcoholes grasos etoxilados, especialmente no superior a la mitad de ellos.

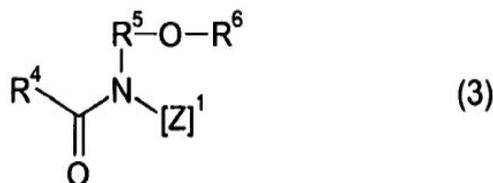
45 Otros tensioactivos adecuados son amidas de ácido graso de la fórmula (2),



en la que R²C(=O) representa un resto acilo alifático con 6 a 22 átomos de carbono, R³ representa hidrógeno, un

resto alquilo o un resto hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono y [Z] representa un resto polihidroxialquilo lineal o ramificado con 3 a 10 átomos de carbono y 3 a 10 grupos hidroxilo. Las amidas de ácido graso polihidroxilado son sustancias conocidas que pueden obtenerse habitualmente por aminación reductora de un azúcar reductor con amoniaco, una alquilamina o una alcanolamina y posterior acilación con un ácido graso, un éster alquílico de ácido graso o un cloruro de ácido graso.

Al grupo de amidas de ácido graso polihidroxilado también pertenecen compuestos de fórmula (3)



en la que R⁴ representa un resto alquilo o alqueno lineal o ramificado con 7 a 12 átomos de carbono, R⁵ representa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico con 2 a 8 átomos de carbono o un resto arileno con 6 a 8 átomos de carbono, y R⁶ representa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo o un resto oxialquílico con 1 a 8 átomos de carbono, siendo preferentes los restos alquilo C₁-C₄ o fenilo, [Z]¹ representa un resto polihidroxialquilo lineal cuya cadena alquílica está sustituida con al menos dos grupos hidroxilo, o derivados alcoxilados, preferentemente etoxilados o propoxilados, de este resto. [Z]¹ se obtiene preferentemente por aminación reductora de un azúcar, por ejemplo glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Los compuestos N-alcoxi- o N-ariloxi-sustituidos pueden convertirse posteriormente en las amidas de los ácidos grasos polihidroxilados deseadas, por ejemplo, de acuerdo con el documento WO-A-95/07331, mediante la reacción con ésteres metílicos de ácido graso en presencia de un alcóxido como catalizador.

El contenido de tensioactivos no iónicos en los detergentes o agentes de limpieza líquidos es preferentemente del 1 al 30 % en peso, preferentemente del 7 al 20 % en peso y, especialmente, del 9 al 15 % en peso, en cada caso con respecto a la composición total.

Como tensioactivos aniónicos se usan, por ejemplo, aquellos de tipo sulfonato y sulfato. Tensioactivos adecuados del tipo sulfonato se consideran, preferentemente, a este respecto, alquil C₉-C₁₃ bencenosulfonatos, olefinsulfonatos, es decir, mezclas de alqueno- e hidroxialcano-sulfonatos, y también disulfonatos, tal como se obtienen, por ejemplo, a partir de monoolefinas C₁₂-C₁₈ con dobles enlaces terminales o internos por sulfonación con trióxido de azufre gaseoso y posterior hidrólisis alcalina o ácida de los productos de sulfonación. También son adecuados los alcanosulfonatos que se obtienen de los alcanos C₁₃-C₁₈, por ejemplo, por sulfocloración o sulfoxidación con posterior hidrólisis o neutralización. Asimismo, los ésteres de α-sulfo-ácidos grasos (estersulfonatos), son también adecuados, por ejemplo, los ésteres metílicos α-sulfonados de los ácidos grasos hidrogenados de aceite de coco, palmiste o de sebo.

Otros tensioactivos aniónicos adecuados son ésteres de glicerina y de ácido graso sulfurados. Por ésteres de glicerina y ácido graso se entiende los mono-, di- y triésteres, y mezclas de ellos, tal como se obtienen en la preparación por esterificación con 1 a 3 moles de ácido graso o en la transesterificación de triglicéridos con 0,3 a 2 moles de glicerina. Los ésteres de glicerina y de ácido graso preferentes son los productos de sulfuración de ácidos grasos saturados con 6 a 22 átomos de carbono, por ejemplo de ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido mirístico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico o ácido behénico.

Son preferentes los sulfatos de alqu(en)ilo de metal alcalino y, especialmente, las sales sódicas de los hemiésteres de ácido sulfúrico de alcoholes grasos C₁₂-C₁₈, por ejemplo, de alcohol graso de coco, alcohol de graso de sebo, alcohol láurico, alcohol mirístico, alcohol cetílico o alcohol esteárico o de los oxoalcoholes C₁₀-C₂₀ y aquellos hemiésteres de alcoholes secundarios de estas longitudes de cadena. Además son preferentes sulfatos de alqu(en)ilo de la longitud de cadena indicada que contienen un resto alquilo de cadena lineal sintético de base petroquímica, que tienen un comportamiento de degradación análogo a los compuestos adecuados a base de materias primas oleoquímicas. Desde el punto de vista técnico del lavado, son preferentes los sulfatos de alquilo C₁₂-C₁₆ y los sulfatos de alquilo C₁₂-C₁₅, así como los sulfatos de alquilo C₁₄-C₁₅. También son tensioactivos aniónicos adecuados los sulfatos de 2,3-alquilo que se preparan, por ejemplo, según los documentos de patente de Estados Unidos N° 3.234.258 o 5.075.041, y pueden obtenerse como productos comerciales de la empresa Shell Oil Company con la denominación DAN®.

También son adecuados los monoésteres de ácido sulfúrico con alcoholes de cadena lineal o ramificada C₇-C₂₁ etoxilados con 1 a 6 moles de óxido de etileno, tales como alcoholes C₉-C₁₁ ramificados en la posición 2 con metilo, con un promedio de 3,5 moles de óxido de etileno (OE) o alcoholes grasos C₁₂-C₁₈ con 1 a 4 OE. A causa

de su comportamiento altamente espumante, se usan cantidades relativamente pequeñas en agentes de limpieza, por ejemplo, cantidades de 1 al 5 % en peso.

5 Otros tensioactivos aniónicos adecuados son también las sales de los ácidos alquilsulfosuccínicos, que se denominan también sulfosuccinatos o ésteres de ácido sulfosuccínico y que constituyen monoésteres y/o diésteres de ácido sulfosuccínico con alcoholes, preferentemente alcoholes grasos y especialmente alcoholes grasos etoxilados. Los sulfosuccinatos preferentes contienen restos de alcohol graso C_1-C_{18} o mezclas de los mismos. Los sulfosuccinatos particularmente preferentes contienen un resto de alcohol graso derivado de alcoholes grasos etoxilados. A este respecto, son especialmente preferentes sulfosuccinatos cuyos restos de ácido graso se derivan de alcoholes grasos etoxilados con una distribución estrecha de homólogos. Asimismo, es también posible usar 10 ácido alqu(en)il-succínico con, preferentemente, de 8 a 18 átomos de carbono en la cadena de alqu(en)ilo o sus sales.

Los jabones son particularmente preferentes como tensioactivos aniónicos. Son adecuados jabones de ácidos grasos saturados e insaturados, tales como las sales de ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido erúcido (hidrogenado) y ácido behénico, y también las mezclas de jabones derivados, 15 especialmente, de ácidos grasos de coco, nuez de palma, aceite de oliva o de sebo.

Los tensioactivos aniónicos, incluidos los jabones, pueden estar presentes en forma de sales de sodio, de potasio o de amonio, y también como sales solubles de bases orgánicas, tales como mono, di-, o tri-etanolamina. Preferentemente, los tensioactivos aniónicos están presentes en forma de sus sales de sodio o de potasio, especialmente en forma de sales de sodio.

20 El contenido de los tensioactivos aniónicos en los detergentes o agentes de limpieza preferentes es del 2 al 30 % en peso, preferentemente del 2 al 40 % en peso y especialmente del 5 al 22 % en peso, en cada caso con respecto a la composición total. Es especialmente preferente que la cantidad de jabón de ácido graso sea al menos del 2 % en peso y, de modo particularmente preferente, de al menos el 4 % en peso y de modo especialmente preferente de al menos el 6 % en peso.

25 La viscosidad de los detergentes o limpiadores líquidos pueden medirse por medio de los procedimientos estándar habituales (por ejemplo en un viscosímetro Brookfield LVT-II a 20 rpm y 20 °C, eje 3) y se encuentra preferentemente en el intervalo de 100 a 5000 mPas. Las composiciones preferentes tienen viscosidades de 300 a 4000 mPas, las especialmente preferentes son las que tienen valores de 1000 a 3000 mPas.

30 Además del colipolímero según la invención y el (los) tensioactivo(s), el detergente o agente de limpieza puede contener ingredientes adicionales que mejoran más la aplicación y/o las propiedades estéticas del detergente o del agente de limpieza líquido. En general, las composiciones preferentes contienen una o más sustancias del grupo de los reforzantes de detergencia, blanqueadores, activadores de blanqueo, enzimas, electrolitos, disolventes no acuosos, agentes de ajuste de pH, fragancias, portadores de perfume, agentes fluorescentes, colorantes, hidrótrofos, inhibidores de espuma, aceites de silicona, agentes antirredeposición, abrillantadores ópticos, 35 inhibidores de agrisado, agentes antiencogimiento, agentes antiarrugas, inhibidores de transferencia de color, principios activos antimicrobianos, germicidas, fungicidas, antioxidantes, inhibidores de la corrosión, antiestáticos, coadyuvantes de planchado, agentes de impermeabilización e impregnación, agentes de hinchamiento y antideslizantes, y también absorbentes de UV.

40 Como reforzantes o coadyuvantes de detergencia que pueden estar presentes en los detergentes o agentes de limpieza se pueden mencionar, especialmente, silicatos, aluminosilicatos (especialmente zeolitas), carbonatos, sales de ácidos orgánicos di- y policarboxílicos y mezclas de estas sustancias.

Policarboxilatos de bajo peso molecular adecuados como coadyuvantes de detergencia orgánicos son, por ejemplo:

45 ácidos di-, tri- y tetra-carboxílicos C_4-C_{20} , tales como, por ejemplo, ácido succínico, ácido propanotricarboxílico, ácido butanotetracarboxílico, ácido ciclopentanotetracarboxílico, y ácidos alquil- y alquilenos-succínicos con restos alquilo o alquilenos C_2-C_{16} ;

ácidos hidroxicarboxílicos C_4-C_{20} , tales como, por ejemplo, ácido málico, ácido tartárico, ácido glucónico, ácido glutámico, ácido cítrico, ácido lactobiónico, y ácido sacarosa mono-, di- y tri-carboxílico;

50 aminopolicarboxilatos, tales como, por ejemplo, ácido nitrilotriacético, ácido metilglicindiacético, ácido alanindiacético, ácido etilendiaminotetraacético y ácido serindiacético;

sales de ácidos fosfónicos, tales como, por ejemplo, ácido hidroxietanodifosfónico, etilendiaminatetra(metilenfosfonato) y dietilentriaminapenta(metilenfosfato).

Policarboxilatos oligoméricos o poliméricos adecuados como coadyuvantes de detergencia orgánicos son, por ejemplo:

ácidos oligomaleicos, como se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A 0 451 508 y EP-A 0 396303;

- 5 co- y ter-polímeros de ácidos dicarboxílicos C_4-C_8 , pudiendo estar contenidos como monómeros monoetilénicamente insaturados
- del grupo (i) en cantidades de hasta el 95 % en peso
- del grupo (ii) en cantidades de hasta el 60 % en peso
- del grupo (iii) en cantidades de hasta el 20 % en peso
- 10 en forma copolimerizada.

Como ácidos dicarboxílicos C_4-C_8 insaturados, a este respecto, son adecuados, por ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico (ácido metilmaleico). Es preferente el ácido maleico.

- 15 El grupo (i) comprende ácidos monocarboxílicos C_3-C_8 monoetilénicamente insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico y ácido vinilacético. Preferentemente del grupo (i) se usan el ácido acrílico y el ácido metacrílico.

El grupo (ii) comprende olefinas C_2-C_{22} monoetilénicamente insaturadas, vinilalquiléteres con grupos alquilo C_1-C_8 , estireno, vinilésteres de ácidos carboxílicos C_1-C_8 , (met)acrilamida y vinilpirrolidona. Preferentemente del grupo (ii) se usan olefinas C_2-C_6 , vinilalquiléteres con grupos alquilo C_1-C_4 , acetato de vinilo y propionato de vinilo.

- 20 El grupo (iii) comprende ésteres (met)acrílicos de alcoholes C_1-C_8 , (met)acrilonitrilo, (met)acrilamidas, (met)acrilamidas de aminas C_1-C_8 , N-vinilformamida y vinilimidazol.

Si los polímeros del grupo (ii) comprenden ésteres de vinilo polimerizados, también pueden estar parcial o completamente hidrolizados dando unidades estructurales de alcohol vinílico. Co-y terpolímeros adecuados se conocen, por ejemplo, por los documentos US 3.887.806 y SE-A 43 13 909.

- 25 Como copolímeros de ácidos dicarboxílicos son adecuados, preferentemente, como coadyuvantes de detergencia orgánicos:

Copolímeros de ácido maleico y ácido acrílico en la proporción en peso 10:90 a 95:5, más preferentemente, en una proporción en peso de 30:70 a 90:10 con pesos moleculares de 10.000 a 150.000;

- 30 Terpolímeros de ácido maleico, ácido acrílico y un éster vinílico de un ácido carboxílico C_1-C_3 en la proporción en peso 10 (ácido maleico): 90 (ácido acrílico + éster de vinilo) a 95 (ácido maleico): 10 (ácido acrílico + éster de vinilo) en los que la proporción en peso de ácido acrílico a éster de vinilo puede variar, y más preferentemente, en el intervalo de 20:80 a 80:20.

- 35 Terpolímeros de ácido maleico, ácido acrílico y acetato de vinilo o propionato de vinilo en la proporción en peso de 20 (ácido maleico): 80 (ácido acrílico + éster de vinilo) a 90 (ácido maleico): 10 (ácido acrílico + éster de vinilo), en la que los proporción en peso de ácido acrílico a éster de vinilo puede variar en el intervalo de 30:70 a 70:30.

Copolímeros de ácido maleico con olefinas C_2-C_8 en una proporción molar de 40:60 a 80:20, siendo particularmente preferentes los copolímeros de ácido maleico con etileno, propileno o isobutano en la proporción molar 50:50.

- 40 Los copolímeros de injerto de ácidos carboxílicos insaturados de hidratos de carbono de bajo peso molecular o hidratos de carbono hidrogenados, véanse los documentos US 5.227.446, DE-A 44 15 623, DE-A 43 13 909, son también adecuados como coadyuvantes de detergencia orgánicos.

- 45 Se injertan ácidos carboxílicos insaturados adecuados a este respecto, por ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico y ácido vinilacético, así como mezclas de ácido acrílico y ácido maleico, en cantidades del 40 a 95 % en peso, con respecto al componente que se va a injertar.

Para la modificación pueden estar presentes, adicionalmente, hasta el 30 % en peso, con respecto al componente

que se va a injertar, otros monómeros monoetilénicamente insaturados polimerizados. Monómeros modificadores adecuados son los monómeros mencionados anteriormente de los grupos (ii) y (iii).

5 Como base de injerto son adecuados polisacáridos degradados, tales como, por ejemplo, almidones degradados por ácido o enzimáticamente, inulinas o celulosa, polisacáridos degradados reducidos (hidrogenados o aminados por hidrogenación) tales como manitol, sorbitol, aminosorbitol y glucamina, así como polialquilenglicoles con pesos moleculares de hasta $M_w = 5.000$, como por ejemplo, polietilenglicoles, copolímeros de bloque de óxido de etileno / óxido de etileno, o copolímeros de bloque de óxido de etileno / óxido de butileno, copolímeros aleatorios de óxido de etileno / óxido de propileno, o copolímeros aleatorios de óxido de etileno / óxido de butileno, alcoholes monobásicos o polibásicos C_1 - C_{22} alcoxilados, véase el documento US 4.746.456.

10 Preferentemente, de este grupo se usan almidones degradados o almidones reducidos degradados y poli(óxidos de etileno) injertados, usándose en la polimerización por injerto del 20 al 80 % en peso de monómeros con respecto al componente de injerto. Para el injerto se usa preferentemente una mezcla de ácido maleico y ácido acrílico en una proporción en peso de 90:10 a 10:90.

15 Ácidos poligioxílicos como coadyuvantes de detergencia orgánicos se describen por ejemplo en los documentos EP-B 0.001.004, US 5.399.286, DE-A 41 06 355 y EP-A 0 656 914. Los grupos terminales de los ácidos poligioxílicos pueden tener diferentes estructuras. Poliamidas de ácidos carboxílicos y poliamidas de ácidos carboxílicos modificadas como aditivos orgánicos son, por ejemplo, conocidas por los documentos EP-A 0454126, EP-B 0511037, WO-A 94/01486 y EP-A 0 581 452.

20 Preferentemente, como coadyuvantes de detergencia orgánicos se usan también ácido poliaspártico o cocondensados de ácido poliaspártico con otros aminoácidos, ácidos mono- o dicarboxílicos y / o mono- o diaminas C_4 - C_{25} . Con especial preferencia se usan ácidos poliaspárticos, preparados en ácidos que contienen fósforo, con ácidos mono- o dicarboxílicos C_6 - C_{22} , o mono- o diaminas C_6 - C_{22} .

25 Productos de condensación de ácido cítrico con ácidos hidroxycarboxílicos o compuestos polihidroxílicos como coadyuvantes de detergencia orgánicos son, por ejemplo, conocidos por el documento WO-A 93/22362 y WO-A 92/16493. Tales condensados que contienen grupos carboxilo tienen, normalmente, pesos moleculares de hasta 10.000, preferentemente de hasta 5.000.

30 Entre los compuestos que sirven como blanqueador, los compuestos que en agua dan H_2O_2 , el perborato de sodio y monohidrato de perborato de sodio son particularmente importantes. Otros agentes de blanqueo útiles son, por ejemplo, el percarbonato de sodio, peroxipirofosfato, perhidrato de citrato, así como sales perácidas o perácidos que proporcionan H_2O_2 , tales como perbenzoato, peroxoftalato, ácido diperacelaico, perácido ftaloimino, o diácido diperdodecanoico.

35 Para alcanzar durante el lavado a temperaturas de 60 °C e inferiores, un efecto de blanqueo mejorado, se pueden incorporar activadores de blanqueo en el detergente o agente de limpieza. Como activadores de blanqueo se pueden usar compuestos que en condiciones de perhidrólisis producen ácidos peroxocarboxílicos alifáticos que tienen preferentemente de 1 a 10 átomos de C, preferentemente de 2 a 4 átomos de C y / o, dado el caso, ácido perbenzoico sustituido. Son sustancias adecuadas las que porten grupos O-acilo y / o N-acilo de dicho número de átomos de carbono y/o, dado el caso, que porten grupos benzoilo sustituidos. Son preferentes alquilendiaminas multiaciladas, especialmente tetraacetiletilendiamina (TAED), derivados acilados de triazina, especialmente 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, especialmente tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimidias, especialmente N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, especialmente n-nonanoil o isononanoiloxibencenosulfonato (n o iso-NOBS), anhídridos carboxílicos, especialmente anhídrido de ácido ftálico, alcoholes polihidroxílicos acilados, especialmente triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano.

45 Además de los activadores de blanqueo convencionales, o en lugar de ellos, se pueden incorporar los denominados catalizadores de blanqueo, en los detergentes o agentes de limpieza. Estas sustancias son sales de metales de transición o complejos de metales de transición, como por ejemplo complejos de sales, o complejos de carbonilo, de Mn, Fe, Co, Ru o Mo reforzantes del blanqueo. También se pueden usar complejos de Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V y Cu con ligandos trípode que contienen nitrógeno, así como aminocomplejos de Co, Fe, Cu y Ru, como catalizadores de blanqueo.

50 Como enzimas se consideran particularmente las de las clases de las hidrolasas, tales como proteasas, esterases, lipasas o enzimas lipolíticas, amilasas, celulasas u otras glicosil-hidrolasas y mezclas de dichas enzimas. Todas estas hidrolasas contribuyen en el lavado a eliminar las manchas, tales como manchas que contienen proteínas, grasa o almidón y agrisado. Las celulasas y otras glicosil-hidrolasas pueden además, mediante la eliminación de la formación de bolas y microfibrillas contribuir al mantenimiento del color y al aumento de la suavidad de los textiles.

55 Para el blanqueo y para inhibir la transferencia de color se pueden usar oxidorreductasas. Especialmente bien

adecuados son ingredientes enzimáticos activos obtenidos a partir de cepas bacterianas u hongos, como *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* y *Humicola insolens*. Preferentemente, se usan las proteasas del tipo de la subtilisina y especialmente las proteasas obtenidas a partir de *Bacillus lentus*. A este respecto, son de especial interés mezclas de enzimas, por ejemplo de proteasa y amilasa o proteasa y lipasa o enzimas con actividad lipolíticas o proteasa y celulasa, o de celulasa y lipasa o enzimas con actividad lipolítica, o de proteasa, amilasa y lipasa o enzimas con actividad lipolítica, o proteasa, lipasa o enzimas con actividad lipolítica y celulasa, pero especialmente mezclas que contienen proteasa y/o lipasa o mezclas con enzimas con actividad lipolítica. Ejemplos de tales enzimas con actividad lipolítica son las conocidas cutinasas. Las peroxidases o las oxidasas también han demostrado ser adecuadas en algunos casos. A las amilasas adecuadas pertenecen, especialmente, α -amilasas, iso-amilasas, pululanases y pectinasas. Como celulasas preferentes se pueden mencionar celobiohidrolasas, endoglucanasas y β -glucosidasas, que también se llaman celobiasas, y mezclas de las mismas. Dado que los diferentes tipos de celulasas se diferencian en su actividad CMCasa y Avicelasa, se pueden ajustar las actividades mediante la mezcla de celulasas deseadas.

Las enzimas pueden ser adsorbidas sobre materiales de soporte con el fin de protegerlas contra la descomposición prematura. La proporción de enzimas, mezclas de enzimas o gránulos de enzimas puede ser, por ejemplo, de aproximadamente el 0,1 al 5 % en peso, preferentemente del 0,12 a aproximadamente el 2,5 % en peso.

Como electrolitos del grupo de sales inorgánicas se puede usar un amplio número de sales diferentes. Cationes preferentes son los cationes alcalinos y alcalinotérreos, aniones preferentes con los halogenuros y los sulfatos. Desde el punto de vista de la preparación, es preferente el uso de NaCl o MgCl₂ en el medio. La proporción de electrolitos en el medio alcanza normalmente del 0,5 al 5 % en peso.

Los disolventes no acuosos que se pueden usar en los detergentes o agentes de limpieza líquidos proceden principalmente del grupo de los alcoholes mono- o polihidroxílicos, alcanolaminas o glicoléteres, siempre que en el intervalo de concentración dado, sean miscibles con agua. Preferentemente se elige el disolvente entre etanol, n- o i-propanol, butanoleno, glicol, propano- o butanodiol, glicerina, diglicol, propil- o butildiglicol, hexilenglicol, etilenglicolmetiléter, etilenglicoletiléter, etilenglicolpropiléter, etilenglicolmono-n-butiléter, dietilenglicolmetiléter, dietilenglicoletiléter, propilenglicolmetil- etil- o propiléter, dipropilenglicolmonometil- o etiléter, diisopropilenglicolmonometil- o etiléter, metoxi-, etoxi- o butoxitriglicol, i-butoxi-2-propanol, 3-metil-3-metoxibutanol, propilenglicol-t-butiléter y mezclas de estos disolventes. Los disolventes no acuosos en los detergentes o agentes de limpieza líquidos se usan en cantidades del 0,5 al 15 % en peso, pero preferentemente inferiores al 12 % en peso y especialmente inferiores al 9 % en peso.

Con el fin de llevar el pH del detergente o agente de limpieza al intervalo deseado, puede ser indicado el uso de agentes de ajuste del pH. Se pueden usar todos los ácidos o bases conocidos, siempre que su uso no esté prohibido en razones técnicas o ambientales, o por razones de protección del consumidor. Por lo general, la cantidad de estos agentes de ajuste no es superior al 7 % en peso de la formulación total.

Con el fin de mejorar la impresión estética del detergente o agente de limpieza, se pueden colorear con tintes adecuados. Los colorantes preferentes, que el experto no tendrá ninguna dificultad en elegir, poseen una alta estabilidad de almacenamiento e insensibilidad frente a los demás ingredientes de los agentes y contra la luz, y ninguna afinidad pronunciada por las fibras textiles, para no manchar éstas.

Como inhibidores de espuma adecuados, que se pueden usar en los detergentes o agentes de limpieza están, por ejemplo, jabones, parafinas o aceites de silicona, que pueden aplicarse, dado el caso, sobre materiales de soporte.

Agentes antirredeposición, también conocidos como "repelentes de la suciedad", adecuados son, por ejemplo, éteres de celulosa no iónicos, como metilcelulosa y metilhidroxipropilcelulosa con una proporción de grupos metoxi del 15 al 30 % en peso y de grupos hidroxipropilo del 1 al 15 % en peso, en cada con respecto al éter de celulosa no iónico. Polímeros de liberación de suciedad adecuados son por ejemplo, poliésteres de óxidos de polietileno con etilenglicol y/o propilenglicol, y ácidos dicarboxílicos aromáticos o ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáticos; Poliésteres de óxidos de polietileno cerrados en un único extremo con alcoholes di- y/o polihidroxílicos y ácidos dicarboxílicos, especialmente polímeros de tereftalato de etileno y/o poli(tereftalatos de etilenglicol) o derivados modificados de los mismos aniónicos y/o no iónicos. Especialmente preferentes entre los mismos son los derivados sulfonados de polímeros de ácido ftálico y ácido tereftálico. Tales poliésteres son conocidos, por ejemplo por los documentos US 3.557.039, GB-A 11 54 730, EP-A 0185427, EP-A 0241984, EP-A 0241985, EP-A 0.272.033 y US-A 5.142.020. Otros polímeros de liberación de suciedad adecuados adicionales son copolímeros de injerto anfífilico o copolímeros de vinilo y/o ésteres acrílicos de poli(óxidos de alquilenos) (véanse los documentos US 4.746.456, US 4.846.995, DE-A 37 11 299, US 4.904.408, US 4.846.994 y US 4.849.126) o celulosas modificadas tales como metilcelulosa, hidroxipropilcelulosa o carboximetilcelulosa.

Abrillantadores ópticos (los denominados "blanqueadores ópticos") se pueden añadir a los detergentes o agentes

- de limpieza, para eliminar el agrisado y coloración amarillenta de los tejidos tratados. Estas sustancias se unen a las fibras y producen un efecto de brillo y efecto blanqueador, mediante el que la radiación ultravioleta se convierte en radiación visible de longitud de onda larga, mediante lo cual la luz ultravioleta absorbida de la luz del sol se emite como débil fluorescencia azulada y el tono amarillo de la ropa agrisada y amarilleada da un color blanco puro. Compuestos adecuados proceden por ejemplo de las clases de sustancias de ácido 4,4'-diamino-2,2'-estilbendisulfónico (ácidos flavónicos), 4,4'-diestirenbifenileno, metilumbeliferona, cumarinas, dihidroquinolinonas, 1,3-diarilpirazolininas, naftalimidinas, sistemas de benzoxazol, bencisoxazol y bencimidazol, así como derivados de pireno sustituidos con heterociclos. Los abrillantadores ópticos se usan generalmente en cantidades del 0,03 al 0,3 % en peso, con respecto a la composición acabada.
- Los inhibidores de agrisado tienen por objeto mantener suspendida la suciedad que se ha desprendido de la fibra en el baño y prevenir así la redeposición de la suciedad. A este respecto, son adecuados los coloides solubles en agua, por lo general de naturaleza orgánica, tales como cola, gelatina, sales de ácidos etersulfónicos de almidón o celulosa o sales de ésteres ácidos del ácido sulfúrico de celulosa o almidón. Poliamidas solubles en agua que contienen grupos ácidos también son adecuadas para este propósito. Además es posible usar preparados de almidón solubles y otros distintos de los productos de almidón mencionados anteriormente, por ejemplo, pueden usarse, por ejemplo almidón degradado, aldehídos de almidón etc. También se puede usar polivinilpirrolidona. Son preferentes éteres de celulosa tales como carboximetilcelulosa (sal de Na), metilcelulosa, hidroxialquilcelulosa éteres mixtos tales como, metilhidroxietilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, metilcarboximetilcelulosa y mezclas de los mismos en cantidades del 0,1 al 5 % en peso, con respecto al agente usado.
- Como los artículos textiles planos, especialmente hechos de rayón, lana, algodón, y sus mezclas, pueden tender a arrugarse, porque las fibras individuales son sensibles a la flexión, plegado, prensado y apretado perpendicular a la dirección de la fibra, los agentes pueden contener agentes antiarrugas sintéticos. Estos incluyen, por ejemplo productos sintéticos a base de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, amidas de ácidos grasos, ésteres grasos de alquilol, amidas grasas de alquilol o alcoholes grasos, que por lo general se hacen reaccionar con óxido de etileno, o productos a base de lecitina o ésteres de ácido fosfórico modificado.
- Para luchar contra los microorganismos los detergentes o agentes de limpieza pueden contener principios activos antimicrobianos. A este respecto, se diferencia según el espectro antimicrobiano y el mecanismo de acción entre bacteriostáticos y bactericidas, fungiestáticos y fungicidas etc. Sustancias importantes en este grupo son, por ejemplo, cloruro de benzalconio, alquilarilsulfonatos, halogenofenoles y acetato de fenolmercurio.
- Para evitar modificaciones indeseadas producidas por el efecto del oxígeno y otros procesos oxidativos en los detergentes o agentes de limpieza y/o los tejidos tratados, los agentes pueden contener antioxidantes. A esta clase de compuestos pertenecen, por ejemplo, fenoles sustituidos, hidroquinonas, pirocatecoles y aminas aromáticas, así como sulfuros orgánicos, polisulfuros, ditiocarbamatos, fosfitos y fosfonatos.
- Un aumento de la comodidad de uso puede venir del uso adicional de agentes antiestáticos, que pueden añadirse adicionalmente a los agentes. Los agentes antiestáticos aumentan la conductividad de la superficie y por lo tanto permiten una mejor disipación de cualquier carga. Agentes antiestáticos externos son las sustancias con al menos un ligando molecular hidrofílico y producen en las superficies una película más o menos higroscópica. Estos agentes antiestáticos, en su mayor parte tensioactivos se pueden dividir en agentes antiestáticos que contienen nitrógeno (aminas, amidas, compuestos de amonio cuaternario), fósforo (ésteres de ácido fosfórico) y azufre (sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo). Agentes antiestáticos externos se describen, por ejemplo, en las solicitudes de patente FR 1.156.513, GB 873.214 y GB 839 407. El cloruro de dimetilbenzilamonio descrito a este respecto (o estearilo) es adecuado como agentes antiestáticos para tejidos textiles o como aditivo para detergentes, y adicionalmente consigue un efecto de suavizado.
- Para mejorar la capacidad de absorción de agua, la rehumectabilidad de los tejidos textiles tratados y para facilitar el planchado de los tejidos textiles tratados se pueden usar en el detergente o agente de limpieza derivados de silicona. Estos mejoran también el aclarado del agente gracias a sus propiedades inhibitorias de espuma. Derivados de silicona preferentes son, por ejemplo poliialquilsiloxanos o alquilarilsiloxanos, en los que los grupos alquilo tienen de uno a cinco átomos de carbono y están total o parcialmente fluorados. Las siliconas preferentes son polidimetilsiloxanos que pueden estar, dado el caso, derivatizados y luego funcionalizados con amina o cuaternizados, o que tienen enlaces Si-OH, Si-H y / o Si-Cl. Las viscosidades de las siliconas preferentes a 25 ° C están en el intervalo de 100 a 100.000 mPas, en el que la silicona se usa en cantidades del 0,2 al 5 % en peso con respecto al agente total.
- Finalmente, los detergentes o agentes de limpieza también pueden contener absorbentes de UV que actúan sobre los tejidos textiles tratados y mejoran la estabilidad de las fibras frente a la luz. Compuestos que muestran las propiedades deseadas son, por ejemplo, los compuestos que actúan por desactivación en ausencia de radiación y derivados de benzofenona con sustituyentes en la posición 2 y/o 4. También son adecuados los benzotriazoles

sustituídos, acrilatos (derivados de ácido cinámico) sustituidos con fenilo en la posición 3, dado el caso, en la posición 2, con grupos ciano, salicilatos, complejos orgánicos de Ni, así como sustancias naturales tales como umbeliferona y el ácido urocánico endógeno.

5 Para evitar la descomposición catalizada por metales pesados de determinados ingredientes de los detergentes, se pueden usar sustancias que acomplejan los metales pesados. Formadores de complejos de metales pesados adecuados, son por ejemplo, las sales de metales alcalinos de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), del ácido nitrilotriacético (NTA), o del ácido metilglicindiacético (MGDA), así como sales de metales alcalinos de polielectrolitos aniónicos, como polimaleatos y polisulfonatos.

10 Una clase preferente de formadores de complejos de metales pesados son los fosfonatos, que están contenidos en detergentes o agentes de limpieza preferentes, en cantidades del 0,01 al 2,5 % en peso, preferentemente del 0,02 al 2 % en peso y especialmente del 0,03 al 1,5 % en peso. Entre los mismos se encuentran como compuestos especialmente preferentes organofosfonatos, tales como por ejemplo ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP), ácido aminotri(metilenfosfónico) (ATMP), ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico) (DTPMP o DETPMP), así como 2-ácido fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBS-AM), que por lo general se usan en forma de sus sales de amonio o de metales alcalinos.

Además de estos componentes, los detergentes o agentes de limpieza pueden contener partículas dispersas cuyo diámetro a lo largo de su máxima dimensión espacial es de 0,01 a 10 000 nm.

Estas partículas pueden ser microcápsulas, también granulados y perlas de olor, de las que las preferentes son las microcápsulas.

20 Por el término "microcápsula" se entiende agregados que contienen al menos un núcleo sólido o líquido, que está envuelto por una cubierta continua, especialmente una cubierta de polímero(s). Habitualmente se trata de fases sólidas o líquidas envueltas en polímeros formadores de película, que durante su preparación precipitan los polímeros tras emulsión, o coacervación o polimerización interfásica, sobre el material que se va a envolver. Las pequeñas cápsulas microscópicas se dejan secar como polvo. Además de microcápsulas con un núcleo hay agregados con varios núcleos, también llamados microsferas, que contienen dos o más núcleos distribuidos de forma continua en el material de la cubierta. Las microcápsulas de uno o más núcleos pueden estar envueltas en cubiertas adicionales segunda, tercera etc. Son preferentes las microcápsulas de un núcleo con una cubierta continua. Las cubiertas pueden ser de materiales naturales o sintéticos, por ejemplo goma arábica, agar agar, agarosa, maltodextrina, ácido algínico, o sus sales, por ejemplo alginato de sodio, alginato cálcico, grasas y ácidos grasos, cetilalcohol, quitosano, lecitina, gelatina, albúmina, goma laca, polisacáridos, tales como almidón o dextrano, sacarosa y ceras. Materiales semisintéticos son, entre otros, celulosas modificadas químicamente, especialmente ésteres y éteres de celulosa, por ejemplo, acetato de celulosa, etilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa y carboximetilcelulosa, así como derivados de almidón, especialmente éteres y ésteres de almidón. Materiales de cubierta sintéticos, son por ejemplo, polímeros tales como poliacrilatos, poliamidas, poli(alcohol vinílico) o polivinilpirrolidona. En el interior las microcápsulas pueden encerrar componentes del detergente o agente de limpieza líquido acuoso, sensibles, química o físicamente incompatibles, así como volátiles (= principios activos), estables en transporte y almacenamiento. En las microcápsulas se pueden encontrar, por ejemplo, abrillantadores ópticos, agentes tensioactivos, formadores de complejos, blanqueadores, activadores de blanqueo, tintes, perfumes, antioxidantes, coadyuvantes, enzimas, estabilizadores de enzimas, agentes antimicrobianos, inhibidores de agrisado, agentes antirredeposición, agentes de ajuste del pH, electrolitos, inhibidores de espuma y absorbentes de UV.

Las microcápsulas pueden contener además tensioactivos catiónicos, vitaminas, proteínas, agentes conservantes, reforzantes de lavado o creadores de blanco perla. Los rellenos de las microcápsulas pueden ser sustancias sólidas o líquidas en forma de soluciones o emulsiones o suspensiones.

45 Las microcápsulas pueden presentar una forma discrecional en el marco de las condiciones de preparación, y están preferentemente en forma aproximadamente esférica. Su diámetro a lo largo de su dimensión espacial más grande puede encontrarse según los componentes de su interior y de la aplicación entre 0,01 µm (no reconocible visualmente como cápsula) y 10.000 µm. Preferentemente son microcápsulas visibles con un diámetro en el intervalo de 100 µm a 7.000 µm, especialmente de 400 µm a 5.000 µm. Las microcápsulas se pueden obtener por procedimientos conocidos, entre los que tienen especial importancia la coacervación y la polimerización en interfase. Como microcápsulas se pueden usar todas las microcápsulas estables a tensioactivos que ofrece el mercado, por ejemplo, como productos comerciales (entre paréntesis se indica siempre el material de la cubierta) *Microcapsules Hallcrest* (gelatina, goma arábica), *Coletica Thalaspheeres* (colágeno marítimo), *Lipotec Millicapseln* (ácido algínico, agar agar), *Induchem Unispheres* (lactosa, celulosa microcristalina, celulosa, hidroxipropilmetilcelulosa); *Unicerin C30* (lactosa, celulosa microcristalina, hidroxipropilmetilcelulosa), *Kobo Glycospheres* (almidón modificado, éster de ácido graso, fosfolípidos), esferas blandas (Softspheres) (agar agar

modificado) y Kuhs Probiol Nanospheres (fosfolípidos).

Alternativamente se pueden usar también partículas que no tienen una estructura de cubierta-núcleo, sino que en las mismas el principio activo está distribuido en una matriz de un material formador de matriz. Tales partículas se denominan "speckies".

- 5 Un material formador de matriz preferente es el alginato. Para preparar "speckies" a base de alginato, se añade gota a gota una solución acuosa de alginato, que también contiene el principio activo o los principios activos que se van a encerrar, y luego se cura en un baño de precipitación que contiene iones Ca^{2+} o Al^{3+} .

10 Como alternativa, se pueden usar en lugar de alginato, otros materiales formadores de matriz. Ejemplos de materiales formadores de matriz comprenden polietilenglicol, polivinilpirrolidona, polimetacrilato, polilisina, poloxámero, poli(alcohol vinílico), poli(ácido acrílico), poli(óxido de etileno), polietoxioxazolina, albúmina, gelatina, goma arábica, quitosano, celulosa, dextrano, Ficoll®, almidón, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, ácido hialurónico, carboximetilcelulosa, quitosano desacetilado, sulfato de dextrano y derivados de estos materiales. La formación de la matriz se lleva a cabo, a partir de estos materiales, por ejemplo, por gelificación, por interacciones polianión-policación o de iones metálicos con polielectrolitos. La preparación de partículas con estos materiales formadores de matriz es conocida en sí.

15 La liberación de los principios activos de las microcápsulas o "speckies", por lo general, se lleva a cabo durante la aplicación de los agentes de que los contienen mediante la destrucción de la cubierta o matriz por acción mecánica, térmica, química o enzimática.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

20 **Ejemplo 1:** Copolimerización de metacrilamidoetilgluconamida (MEGA) con ácido metacrílico

La copolimerización se llevó a cabo a 60 ° C en atmósfera de N_2 . En primer lugar se disolvieron 43 g (0,142 moles) de MEGA en el agua para obtener una solución al 25 % en peso. Se añadieron 0,5 g (0,5 % en peso, con respecto a los monómeros) de 2-mercaptoetanol como agente de transferencia de cadena. A esta solución se dosificaron a lo largo de un período de 4 h en paralelo dos alimentaciones: 58,4 g (0,6780 moles) de ácido metacrílico disuelto en 36 g de metanol; y 1 g de diclorhidrato de 2,2'-azo-bis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] (VAKO-44) como iniciador, disuelto en 60 g de agua. Después de completar la adición, se continuó la polimerización durante 1 h.

Se obtuvo un copolímero con una conversión de monómero del 100 % (demostrado por espectro de RMN de ^1H) y un índice K, según Fikent, de 14 como una solución altamente viscosa en un medio de reacción de metanol / agua. Este copolímero se neutralizó con solución acuosa de NaOH. El copolímero neutralizado se disuelve en agua.

30 **Ejemplo 2:** Copolimerización de metacrilamidoetilgluconamida (MEGA) con metacrilato de sodio

La copolimerización se llevó a cabo a 60 ° C en atmósfera de N_2 . En primer lugar se disolvieron 45 g (0,147 moles) de MEGA en agua para obtener una solución al 15 % en peso. Se añadieron 0,26 g (0,35 % en peso, con respecto a los monómeros) de 2-mercaptoetanol como agente de transferencia de cadena. A esta solución se dosificaron a lo largo de un período de 5 h en paralelo, con dos alimentaciones: 30 g (0,349 moles) de metacrilato de sodio disuelto en 60 g de agua; y 0,75 g de diclorhidrato de 2,2'-azo-bis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] (VAKO-44) como iniciador (1 % en peso, con respecto a los monómeros) disuelto en 60 g de agua. Después de completar la adición, se continuó la polimerización durante 1 h.

Se obtuvo un copolímero con una conversión de monómero del 90 % (demostrado por espectro de RMN de ^1H) y un índice K, según Fikent, de 50 como una solución ligeramente viscosa en un medio de reacción acuoso.

40 **Ejemplo 3:** copolimerización de MEGA con acrilato de metilo y metacrilato de polietilenglicolmonometiléter (MPEGMA)-

La copolimerización se llevó a cabo a 60 ° C en atmósfera de N_2 . En primer lugar se disolvieron 60 g (0,196 moles) de MEGA en agua para obtener una solución al 25 % en peso. Se añadieron 0,25 g (0,25 % en peso, con respecto a los monómeros) de 2-mercaptoetanol como agente de transferencia de cadena. A esta solución se dosificaron a lo largo de un período de 4 h, en paralelo, dos corrientes de alimentación: (i) 20 g (0,2323 moles) de acrilato de metilo, disueltos en 54 g de metanol y 20 g de MPEGMA (peso molecular 1098) (0,0182 moles) disuelto en 35 g de agua; y (ii) 1 g (1 % en peso, con respecto a los monómeros) de diclorhidrato de 2,2'-azo-bis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] (VAKO-44) como iniciador, disuelto en 74 g de agua / metanol (1/1 en peso/peso). Después de completar la adición, se continuó la polimerización durante 1 h.

50 Se obtuvo un copolímero con una conversión de monómero del 100 % (demostrado por espectro de RMN de ^1H) y un índice K, según Fikent, de 21.

Ejemplo 4: copolimerización de MEGA con acrilato de metilo y metacrilato de polietilenglicolmonometiléter (MPEGMA)

La copolimerización se llevó a cabo a 60 ° C en atmósfera de N₂. En primer lugar se disolvieron 60 g (0,196 moles) de MEGA en agua para obtener una solución al 25 % en peso. Se añadieron 0,05 g (0,05 % en peso, con respecto a los monómeros) de 2-mercaptoetanol como agente de transferencia de cadena. A esta solución se dosificaron a lo largo de un período de 4 h en paralelo, dos corrientes de alimentación: (i) 20 g (0,2323 moles) de acrilato de metilo, disueltos en 54 g de metanol y 20 g de MPEGMA (peso molecular 1098) (0,0182 moles) disueltos en 35 g de agua; y (ii) 1 g (1 % en peso, con respecto a los monómeros) de diclorhidrato de 2,2'-azo-bis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] (VAKO-44), como iniciador, disuelto en 74 g de agua / metanol (1/1 peso / peso). Después de completar la adición, se continuó la polimerización durante 1 h.

Se obtuvo un copolímero con una conversión de monómero del 100 % (demostrado por espectro de RMN de ¹H) y un índice K, según Fikent, de 35.

Ejemplo 5: Copolimerización de MEGA con metilacrilato de sodio (NAMA) y metacrilato de polietilenglicolmonometiléter (MPEGMA) (60:20:20 % en peso)

La copolimerización se llevó a cabo a 60 ° C en atmósfera de N₂. En primer lugar se disolvieron 45 g (0,147 moles) de MEGA en agua para obtener una solución al 20 % en peso. Se añadieron 0,26 g (0,35 % en peso, con respecto a los monómeros) a 2-mercaptoetanol como agente de transferencia de cadena. A esta solución se dosificaron a lo largo de un período de 4 h en paralelo, dos corrientes de alimentación: (i) 15 g (0,174 moles) metilacrilato de sodio disuelto en 60 g de agua y 15 g de MPEGMA (peso molecular 1098) (0,0136 moles) disueltos en 60 g de agua; y (ii) 0,75 g (1 % en peso, basado en los monómeros) de diclorhidrato de 2,2'-azobis [2-(2-imidazolin-2-il) propano] (VAKO-44) como iniciador, disuelto en 60 g de agua. Después de completar la adición, se continuó la polimerización durante 1 h.

Se obtuvo un copolímero con una conversión de monómero del 100 % (demostrado por espectro de RMN de ¹H) y un índice K, según Fikent, de 39.

Ejemplo 6: Copolimerización de MEGA con acrilato de metilo (MA), MPEGMA y cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC)

La copolimerización se llevó a cabo a 75 ° C en atmósfera de N₂. En primer lugar se disolvieron 40 g (0,1312 moles) de MEGA en agua para obtener una solución al 25 % en peso. Se añadieron 1 g (1 % en peso, con respecto a los monómeros) de 2-mercaptoetanol como agente de transferencia de cadena. A esta solución se dosificaron a lo largo de un período de 4 h en paralelo, tres corrientes de alimentación: (i) 25 g (0,2919 moles) de acrilato de metilo disuelto en 54 g de metanol; (II) 30 g (0,0274 moles) de MPEGMA (peso molecular 1098) disueltos en 50 g de agua y 5 g de MAPTAC (0,0456 mol) disueltos en 74 g de agua; y (iii) 2 g (2 % en peso, con respecto a los monómeros) de diclorhidrato de 2,2'-azo-bis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] (VAKO-44) como iniciador, disuelto en 74 g de agua / metanol (1/1 peso / peso). Después de completar la adición, se continuó la polimerización durante 1 h.

Se obtuvo un copolímero con una conversión de monómero del 100 % (demostrado por espectro de RMN de ¹H) y un índice K, según Fikent, de 22. Mn: 6800, Mw: 19400.

Ejemplo 7: Copolimerización acrilato de glucosa-1β-etilo (GEA) con acrilato de hidroxietilo

GEA y acrilato de 2-hidroxietilo (relación molar 1:1) con una masa total de 1,5 g se disolvieron en 30 ml de agua hirviendo. Se añadieron 0,2 ml de (NH₄)₂S₂O₈ (12 % en agua) y 0,2 ml de K₂S₂O₅ (6 % en agua) como iniciadores. Se dispuso la mezcla de reacción en un baño de aceite a 50 ° C. La polimerización se continuó durante 20 horas en atmósfera de nitrógeno. Luego se precipitó el polímero en acetona y se secó a 50 ° C al vacío.

Se obtuvo un copolímero con el 80 % de monómero (comparación del peso de los monómeros usados y el polímero obtenido). La estructura del polímero se confirmó mediante espectros de RMN de ¹H y ¹³C.

Ejemplo 8: Ensayos de adsorción en celulosa

Los ensayos se realizaron con la técnica de microbalanza de cuarzo. Se usó una microbalanza de cristal de cuarzo QCMD D (Q-Sense, Västra Frölunda, Suecia). El procedimiento se basó en la frecuencia natural de cambio de un disco piezoeléctrico de cristal de cuarzo tan pronto como se carga con una masa externa. La superficie del cuarzo se puede modificar por revestimiento por rotación (spin-coating) o deposición de vapor. En una célula de medición se encuentra el oscilador de cuarzo. Desde un recipiente de alimentación se bombea la solución de ensayo a la célula de medición. La velocidad de bombeo durante el tiempo de medición se mantuvo constante a 250 ml/min y se debe cuidar que los conductos y la célula de medida estén exentos de burbujas de aire. Cada ensayo comienza

con la toma de la línea base en agua totalmente desmineralizada con respecto a la que se establecen como punto cero todas las frecuencias y valores de medidas de disipación.

5 En este ejemplo, una QCM-D de cuarzo recubierta de celulosa (celulosa microfibrilar de baja carga, espesor aproximado: 6 nm, rugosidad superficial de 3-4 nm RMS (según AFM), como agente de adhesión se usó polietilenimina).

Se examinaron las soluciones de polímero acuosas con una concentración de polímero de 10 ppm, 100 ppm y 1000 ppm. A partir de los datos medidos se calculó la masa de polímero unido. Los resultados se resumen en la tabla siguiente:

Tabla 1: Adsorción de copolímeros sobre celulosa.

Ej.	Monómero	Concentración (ppm)	Masa adsorbida [ng/cm ²]
6	MEGA/MA/MPEGMA/MAPTAC (40/25/30/5 % en peso)	10	n.d
		100	n.d.
		1000	20
3	MEGA/MA/MPEGMA (60/20/20 % en peso)	10	50
		100	750
		1000	750
4	MEGA/MA/MPEGMA (60/20/20 % en peso)	10	n.d.
		100	100
		1000	950
n.d.: no detectada			

10

Ejemplo 9: Ensayos de adsorción sobre acero inoxidable

Se usó una disposición como en el Ejemplo 5. En este ejemplo se usó un sensor con un recubrimiento de acero inoxidable de 50 nm (SS2343). Se examinaron las soluciones acuosas de polímero con una concentración de polímero de 100 ppm y 1000 ppm. Los resultados se resumen en la tabla siguiente:

15

Tabla 2: Adsorción de copolímeros sobre acero inoxidable

Ej.	Monómero	Concentración (ppm)	Masa adsorbida [ng/cm ²]
6	MEGA/MA/MPEGMA/MAPTAC (40/25/30/5 % en peso)	100	250
		1000	275
3	MEGA/MA/MPEGMA (60/20/20 % en peso)	100	450
		1000	500

Ejemplo 10: Investigación de la repulsión de proteínas por superficies cubiertas de polímeros

20 Para investigar el rechazo de proteínas por una película de polímero de MEGA / MA / MPEGMA (Ejemplo 3), adsorbido sobre celulosa, éste se adsorbió de una solución acuosa con una concentración de aproximadamente 500 ppm a lo largo de 2,5 h, tal como se describe en el Ejemplo 8. Después de enjuagar con agua, la solución que fluía a través de la celda de medición se sustituyó por una solución acuosa de 0,1 g/l de albúmina de suero bovino

(BSA). Al pasar a BSA se observó que no había cambio en la frecuencia, es decir, no se adsorbió nada de BSA.

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero soluble en agua o dispersable en agua que contiene unidades polimerizadas

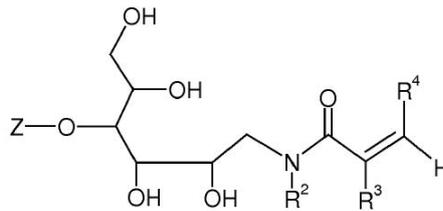
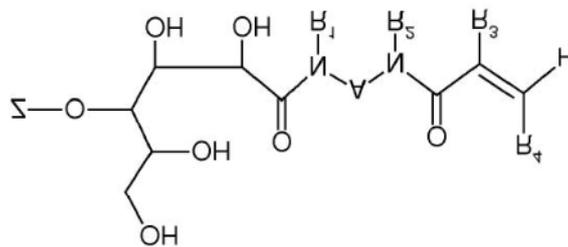
a) de al menos un monómero etilénicamente insaturado con un grupo lateral sacárido y

b) de al menos un monómero etilénicamente insaturado hidrófilo distinto de (met)acrilamida,

5 en el que la proporción en peso de los monómeros etilénicamente insaturados con un grupo lateral sacárido es del 5 al 95 % en peso, y

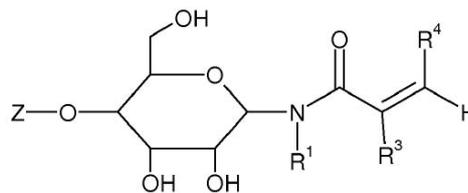
en el que el monómero etilénicamente insaturado con un grupo lateral sacárido corresponde a uno de las fórmulas (Ia), (Ib) o (Ic).

(Ia)



(Ib)

10



(Ic)

en las que

Z representa H o un resto sacárido;

15 A representa un alquileo C₂-C₁₀ que puede estar, dado el caso, interrumpido por oxígeno en una función éter y/o puede estar sustituido con uno o dos grupos carboxilo, hidroxilo y/o carboxamido, o representa un resto cicloalifático;

R¹ y R², independiente uno de otro, representan hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₁-C₄;

R³ representa H o metilo:

R⁴ representa H, COOH o COO⁻M⁺; y

M⁺ representa un ión de metal alcalino o un ión amonio.

2. El copolímero según la reivindicación 1, en el que el monómero etilénicamente insaturado hidrófilo se selecciona de

b1) acrilato de metilo;

5 b2) monómeros aniónicos/anionógenos;

b3) monómeros catiónicos/cationógenos;

b4) monómeros con un grupo lateral hidroxialquilo;

b5) monómeros con un grupo lateral poliéter;

b6) compuestos N-vinílicos; y

10 combinaciones de los mismos.

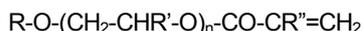
3. El copolímero según la reivindicación 2, en el que el monómero aniónico/anionógeno se selecciona de ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, ácidos fosfónicos o ésteres de ácido fosfórico etilénicamente insaturados y sales de los mismos.

15 4. El copolímeros según la reivindicación 3, en el que el ácido carboxílico etilénicamente insaturado se selecciona de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico y ácido maleico.

5. El copolímero según la reivindicación 3, en el que el ácido sulfónico etilénicamente insaturado se selecciona de ácido 2-propeno-1-sulfónico, metacrilato de 2-sulfoetilo, acrilato de 3-sulfopropilo, ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

20 6. El copolímero según la reivindicación 3, en el que el ácido fosfónico etilénicamente insaturado o el éster de ácido fosfórico etilénicamente insaturado se selecciona de ácido vinilfosfónico y éster de ácido acriloxietilmonofosfórico.

7. El copolímero según una de las reivindicaciones 2 a 6, en el que el monómero con un grupo lateral poliéter presenta la fórmula general



en la que R representa H o alquilo C₁-C₃₀,

25 R' representa hidrógeno o metilo,

R'' representa hidrógeno o metilo, y

n representa un número entero de 2 a 100.

8. El copolímero según una de las reivindicaciones 2 a 6, en el que el compuesto N-vinílico se selecciona entre N-vinil-lactamas y N-vinil-amidas de ácidos monocarboxílicos C₁-C₈ saturados.

30 9. Uso de un copolímero según una de las reivindicaciones anteriores como principio activo liberador de suciedad y/o inhibidor del agrisado en detergentes para artículos textiles.

10. Uso de un copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 8 como recubrimiento antimicrobiano.

11. Composición de detergente para textiles que contiene un copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 8.

35