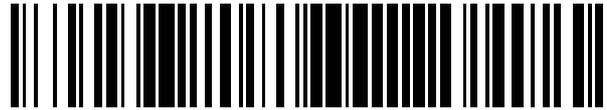


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 997**

51 Int. Cl.:

C08G 63/66 (2006.01)
C11D 3/00 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)
C11D 17/00 (2006.01)
C11D 3/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.01.2012 E 12700850 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2015 EP 2670788**

54 Título: **Composiciones detergentes líquidas alcalinas**

30 Prioridad:

31.01.2011 EP 11152787

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

25.06.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CARSWELL, ROBERT, JOHN;
CROSSMAN, MARTIN, CHARLES;
JARVIS, ADAM, PETER;
PARRY, ALYN, JAMES;
ROGERS, SUSAN, HENNING;
WELLS, JOHN, FRANCIS y
WINTER, JEREMY, NICHOLAS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 538 997 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones detergentes líquidas alcalinas

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones detergentes líquidas alcalinas que comprenden un polímero de desprendimiento de suciedad (SRP) sustantivo para tejidos de poliéster, contribuyendo el polímero de desprendimiento de suciedad a la limpieza de suciedad grasienta en tejidos que comprenden poliéster durante un procedimiento de lavado de ropa.

Antecedentes de la invención

10 Durante muchos años, y en muchos documentos, existen divulgaciones sobre agentes de desprendimiento de suciedad poliméricos u oligoméricos diseñados para contribuir con la retirada de suciedad de tejidos que comprenden fibras de poliéster. En la presente memoria descriptiva, a menos que se indique lo contrario, no se hace distinción alguna entre polímero y oligómero. Ambos se denominan polímeros.

15 Muchos SRP destinados a favorecer una retirada mejor de la suciedad de tejidos de poliéster son los propios poliésteres. Los inventores han encontrado que estos poliésteres de la técnica anterior resultan inapropiados para su uso en líquidos alcalinos para lavado de ropa. Las memorias descriptivas de patente, u otros documentos, que divulgan los SRP pueden no resultar claros en ese sentido, ya que posiblemente se proporcionan ejemplos de uso del polímero en dicho líquido. El hecho es que la resistencia de la mayoría de los SRP de poliéster de la técnica anterior frente al ataque hidrolítico resulta insuficiente para permitir la incorporación de los mismos a las composiciones detergentes líquidas alcalinas con suficiente estabilidad de forma que su rendimiento no se vea comprometido debido a la ruptura hidrolítica durante el almacenamiento de la composición.

20 La hidrólisis resulta incluso peor cuando se usa trietanolamina (TEA) en la composición. TEA se usa comúnmente como agente de neutralización y tampón en líquidos detergentes y se acaba de encontrar que cataliza la descomposición de muchos SRP de poliéster, especialmente si comprenden óxido de etileno o etileno no sustituido a continuación de un enlace de éster. La mayoría de los polímeros de desprendimiento de suciedad diseñados para ser sustantivos frente a poliéster no comprenden dicho óxido de etileno o restos de etileno, o ambos. Muchos de los citados polímeros tienen estos restos (o un grupo de polietilén glicol) en el bloque medio polimérico. Se ha encontrado que dichos restos en el bloque medio polimérico, especialmente aquellos adyacentes a los restos éster, son un factor principal en la descomposición de SRP por medio de hidrólisis.

25 Se han llevado a cabo muchas propuestas para que los SRP tengan una carga permanente, incluyendo las cargas positivas y negativas equilibradas sobre los diferentes restos en el SRP. Los inventores han encontrado que dichos polímeros cargados resultan inapropiados para su uso en las composiciones líquidas que comprenden otras especies cargadas, especialmente tensioactivos aniónicos.

30 Han existido propuestas para SRP de poliéster del tipo E-M-E. El bloque medio sustantivo para el tejido es M y cada E es un bloque terminal generalmente hidrófilo, que preferentemente comprende un bloque de unidades repetidas de óxido de etileno tal como mPEG (polietilén glicol con remate terminal de metilo) que actúa para modificar la superficie del tejido de poliéster hidrófobo una vez que el bloque medio sustantivo para el tejido ha provocado el depósito de SRP sobre la superficie. Es este tipo de SRP tipo E-M-E el que los inventores pretenden estabilizar en las composiciones líquidas detergentes alcalinas, especialmente las composiciones que comprenden un tensioactivo aniónico y TEA.

35 El documento WO2009/153184 propone la dosificación de niveles principales de tensioactivo de lavado de forma que el nivel de tensioactivo de lavado sea más bajo de lo normal. Lo que supondría el rendimiento de lavado insatisfactorio como consecuencia de los niveles bajos de tensioactivo de lavado, queda reforzado por la inclusión de niveles inusualmente elevados de polímeros específicos y enzimas en el líquido. Uno de los polímeros clave que preferentemente se incluye en niveles elevados en la composición es un SRP sustantivo para poliéster. Uno usado en los ejemplos del documento WO2009/153184, y también uno de los tres preferidos de la página 39, es de química de poliéster (polímero de condensación de ácido tereftálico/propanodiol con remate terminal de metoxi PEG 750). Se comercializa con el nombre comercial Texcare® SRN170 por Clariant. Ahora se piensa que este material es sustancialmente lineal.

40 Los inventores han encontrado que la estabilidad durante el almacenamiento de SRP incluido en los ejemplos del documento WO2009/153184 no es suficiente para un producto comercial que se puede someter a temperaturas elevadas y que requiere proporcionar un rendimiento que no se vea comprometido por el almacenamiento durante largos periodos de tiempo. De este modo, resulta deseable sustituir este SRP por un SRP modificado que sea suficientemente resistente frente a la hidrólisis en composiciones detergentes alcalinas, especialmente aquellas que comprenden un tensioactivo aniónico y del modo más preferido que además comprenden TEA, y que todavía
 45 conserven el rendimiento excelente de desprendimiento de suciedad, que es el caso de Texcare®SPN 170 cuando se formula de forma nueva para dar lugar a dicha composición líquida alcalina.

En la práctica, a pesar del amplio conjunto de opciones que se presentan por sí mismas en la bibliografía, parece que no muchos SRPs son solubles en líquidos detergentes alcalinos. Si no se logra solubilidad, el líquido se vuelve turbio y el rendimiento del producto puede verse comprometido, especialmente si la falta de solubilidad conduce a una distribución no uniforme de SRP a través de la composición. La solubilidad de un SRP en una composición se define como su capacidad para permanecer isotrópico en la composición y no producir el efecto no deseado de formación de turbidez. De este modo, la solubilidad puede simplemente determinarse para cualquier SRP en una composición concreta.

El documento EP 1 661 933 (Sasol) describe oligoésteres no iónicos anfífilos que tienen propiedades de desprendimiento de suciedad tras el almacenamiento en un líquido detergente alcalino.

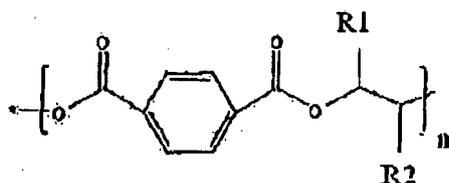
En las fórmulas a modo de ejemplo un bloque de PO de hasta 10, pero preferentemente de 2 a 4, puede estar en posición adyacente al bloque medio. El material sometido a ensayo tiene 4 PO. El bloque medio es esencialmente 1,4-fenileno y 1,2-propilideno. No se usa TEA con estos polímeros.

Los inventores han encontrado ahora diversos SRP modificados que tienen la estabilidad alcalina requerida, compatibilidad de formulación y rendimiento de desprendimiento de suciedad de poliéster. Estos SRP y otros SRP concebidos por el trabajador experto sin necesidad de un esfuerzo adicional de la invención una vez que se conoce la información sobre los SRP que se han producido, cuando se formulan para dar lugar a detergentes líquidos alcalinos, proporcionan un grupo nuevo de composiciones estables que se pueden unir juntas y se puede generalizar que forman un concepto individual de la invención que es más amplio que las composiciones que comprenden los SRP individuales. Por tanto, la invención resultante engloba grupos adicionales de polímeros que la persona experta, conocedora de las consideraciones de la presente memoria descriptiva de patente, podría pensar que tienen propiedades iguales o similares en los líquidos alcalinos del tipo reivindicado.

Sumario de la invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición líquida detergente concentrada isotrópica alcalina y acuosa con un pH no diluido de al menos 7,8 y como máximo 9 que comprende:

- a) de un 10 a un 60 % en peso de tensioactivo no jabonoso,
 - b) de un 0 a un 20 % en peso de hidrotropo,
 - c) de un 0 a un 4 % en peso de jabón,
 - d) de un 0 a un 10 % en peso de EPEI no iónico,
 - e) al menos un 1 % en peso de trietanolamina (TEA),
- caracterizada porque en el líquido isotrópico alcalino se disuelve:
- f) al menos un 1 % en peso, preferentemente al menos un 1,5 % en peso, de un polímero de desprendimiento de suciedad no iónico sustantivo para poliéster del tipo E-M-L-E, donde el bloque medio M está conectado a un bloque E terminal generalmente hidrófilo y los bloques E comprenden cada uno oligómeros con remate de polietilén glicol separados del bloque medio, con al menos 10 unidades de repetición de EO, estando los bloques terminales libres de enlaces de éster, ya sea directamente o por medio del resto L de unión que comprende el motivo: B-Ar-B en el que B está seleccionado entre restos éster y Ar es 1,4-fenileno y el bloque medio M comprende el motivo:



en la que R1 y R2 pueden ser iguales o diferentes y están seleccionados entre alquilo C1-C4, alcoxi C1-C4 e hidrógeno, con la condición de que R1 y R2 pueden no ser ambos hidrógeno, n es al menos 2, preferentemente más de 6, los enlaces éster pueden formarse de otra forma alrededor (no mostrado), si están invertidos de ese modo entonces todos ellos están invertidos de ese modo,

en la que la composición que comprende el polímero proporciona desprendimiento de suciedad menor de un ΔE de 6 con DMO sobre poliéster tejido tras el almacenamiento del polímero en la composición detergente a 60 °C durante 8 días a pH > 7,5.

Preferentemente, cada E comprende cadenas con remate C1-C4 de polietilenglicol separadas del bloque medio, con al menos 10 unidades de repetición EO, estando los bloques terminales libres de enlaces de éster, debido a que el resto de etileno sustituido del motivo de bloque medio no se puede unir directamente a un bloque terminal E, el bloque medio está conectado al mismo y al bloque E por medio de un resto de unión L, en el que el polímero tiene un peso molecular Mw de al menos 4000 y está provisto de impedimento estérico suficiente de sus enlaces de éster para proporcionar un desprendimiento de suciedad mayor que ΔE de 5 con DMO sobre poliéster tejido tras el almacenamiento del polímero a 37 °C durante 8 semanas, o a 60 °C durante 8 días, a un pH > 7,5, en una

composición en presencia de un 1 % o más de TEA.

Por medio de un valor de desprendimiento de suciedad ΔE de 5 o menos, los inventores presenten abarcar una retirada de DMO a partir de una reflectancia de mancha inicial de 42 hasta como máximo 5. De hecho, la retirada probable es mayor de eso.

- 5 Preferentemente, cada E en el polímero (f) comprende oligómeros de polietilen glicol con remate de alquilo, y el polímero tiene un peso molecular M_w de al menos 4000. Más preferentemente, cada E comprende oligómeros de polietilen glicol con remate C1-C4.

10 Es importante mantener los ésteres del bloque medio intactos, ya que la sustantividad para el tejido, y con ello las propiedades de desprendimiento de suciedad, de lo contrario se pierden y la resistencia mejorada frente a la hidrólisis carece de importancia práctica.

Las composiciones detergentes líquidas alcalinas pueden comprender el polímero (f) en cantidades de un 1 a un 15 % en peso, preferentemente de un 1 a un 10 % en peso, del modo más preferido de un 1,5 a un 7 % en peso.

15 Preferentemente, la composición líquida detergente concentrada isotrópica alcalina comprende al menos un 5 % en peso de tensioactivo aniónico. De manera apropiada, el líquido puede comprender LAS, SLES, sustancias no iónicas y opcionalmente betaína, neutralizándose LAS a partir de ácido LAS, al menos en parte, con TEA.

Para maximizar el beneficio de las otras tecnologías limpiadoras que se incluyen esencial u opcionalmente en el líquido, especialmente un tensioactivo aniónico, el líquido tiene un pH no diluido de al menos 7,8. El líquido detergente alcalino tiene un pH no diluido de como máximo 9, preferentemente como máximo 8,4, incluso como máximo 8,2.

20 De manera deseable, R1 y R2 del motivo del bloque medio están seleccionados entre H y Me.

Los polímeros inestables de la técnica anterior comprenden mPEG como E y usan ésteres a lo largo de todo M y L. El más estable de este tipo de polímero divulgado en la técnica anterior, por ejemplo Texcare 240, usa etileno sustituido por un Me o un H en el bloque medio M y el grupo de unión L. Este grupo lateral metilo individual, o por el contrario el motivo lineal, no proporciona el impedimento estérico suficiente de los ésteres adyacentes. Se puede usar un número de estrategias para aumentar el grado de impedimento estérico de los enlaces de éster y, de este modo, mejorar la resistencia del polímero frente a la hidrólisis alcalina.

30 Una primera estrategia consiste en insertar un bloque de poli(óxido de propileno) como parte del bloque terminal E situado entre los enlaces de éster en el extremo del bloque medio M y el bloque hidrófilo de poli(óxido de etileno) que forma parte del bloque terminal E que más lejos se encuentra del bloque medio M. Dichas inserciones de PO se han mencionado en la técnica anterior pero su importancia para la estabilidad alcalina mejorada no se ha reconocido.

35 Una segunda estrategia consiste en introducir, en el bloque M, etileno que se ha sustituido por 2 grupos metilo. Es decir, tanto R1 como R2 son metilo. No todos los grupos etileno sustituidos se deben reemplazar de este modo. Una forma apropiada de lograr esto es por medio del uso de una mezcla de una parte secundaria de 2,3-butanodiol con una parte principal de 1,2-propanodiol convencionalmente usado para formar el bloque medio M.

En una tercera estrategia, el bloque terminal E puede comprender al menos 40, preferentemente al menos 45 grupos EQ y la proporción del número de grupos EO en cada uno de los bloques terminales E con respecto al número de unidades de repetición en el bloque medio n es de 4 a 8.

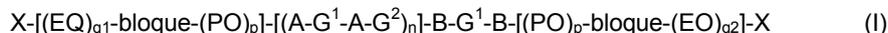
40 Cada una de estas estrategias se puede emplear por sí misma, o incluso se pueden usar combinaciones más preferidas de 2 o incluso las tres estrategias.

45 Las composiciones del documento WO09153184 presentaban niveles elevados de jabón para efecto anti-formación de espuma cuando se usan las composiciones en lavadoras automáticas de carga frontal. Los inventores han encontrado que esto puede requerir mucho hidrotropo para estabilizar la composición. De este modo, es preferible que la cantidad de ácido graso añadido a la composición (precursor de jabón antes de la neutralización) se mantenga en un mínimo de un 1,5 % en peso, con el fin de facilitar los niveles de hidrotropo reivindicados, especialmente a niveles bajos de hidrotropo. Mantener el nivel de jabón bajo significa que se pueden formular las composiciones con niveles bajos de hidrotropo (menores de un 15 % en peso, incluso menores de un 12 % en peso). Este nivel bajo de hidrotropo significa que únicamente determinados SRP, y especialmente aquellos de acuerdo con la invención, se pueden incorporar en forma isotrópica (disueltos en la composición). Muchos polímeros conocidos, especialmente aquellos que usan grupos diferentes de ésteres como B y los que tienen bloques medios M de peso molecular muy elevado, provocan formación de turbidez no deseada en la composición.

50 Los inventores han encontrado que la flexibilidad de formulación es mejor con SRP que tengan ésteres terminales en el motivo de bloque medio y B protegido por bloques de PO, ligeramente menos preferidos son SRP con grupos EO grandes y bloques medios grandes y los menos preferidos, pero todavía aceptables, son SRP formados usando

2,3-butanodiol como diol para formar el bloque medio M.

Los polímeros (f) de desprendimiento de suciedad de poliéster están seleccionados entre los que tienen la fórmula general (I):



5 en la que EO es óxido de etileno (CH₂CH₂O);

en la que PO es al menos un 80 % en peso de óxido de propileno (CH₂CH(CH₃)O) y preferentemente 100 % de unidades de PO;

10 en la que p es un número de 0 a 60, y cuando p no es cero es preferentemente de 2 a 50, más preferentemente de 5 a 45, incluso más preferentemente de 6 a 40, todavía más preferentemente de 7 a 40 y del modo más preferido de 8 a 40, incluso de 11 a 35;

en la que q₁ y q₂ es un número de 6 a 120, preferentemente de 18 a 80, del modo más preferido de 40 a 70, con la condición de que q₂ sea mayor que p y preferentemente q₂ sea al menos 1,5 veces tan grande como p;

en la que X es un resto de remate, preferentemente seleccionado entre alquilo C₁₋₄, ramificado y no ramificado;

en la que n es un número de 2 a 26; preferentemente de 5 a 15;

15 A y B son restos éster;

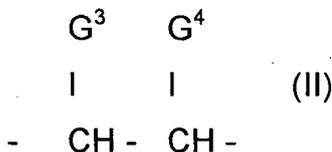
cuando los restos A y B adyacentes a los bloques PO son ésteres, entonces es preferible que p no sea cero,

alternativamente, es preferible que la proporción de (q₁+q₂)n sea de 4 a 10 y que q₂ sea de 40 a 120;

G¹ comprende 1,4-fenileno;

G² es etileno, que está sustituido;

20 Es preferible que los restos G² sean todos etileno de fórmula (II)



25 en la que G³ y G⁴ están seleccionados entre hidrógeno, alquilo C₁₋₄ y alcoxi C₁₋₄, con la condición de que al menos uno de G³ y G⁴ no sea hidrógeno y de que al menos un 10 % de los grupos G² no tenga ni G³ ni G⁴ como hidrógeno. Preferentemente, cuando G³ y G⁴ no son hidrógeno, entonces son restos metilo. Preferentemente, los sustituyentes que no son H, más preferentemente los restos metilo, se disponen en configuración syn sobre el esqueleto de etileno -CH-CH- de restos G².

En la fórmula (I) los grupos corresponden a la fórmula general E-M-L-E como se muestra a continuación:

30 E es X-[(EO)_{q1}-bloque-(PO)_p]- y -[(PO)_p-bloque-(EO)_{q2}]-X
M es -[(A-G¹-A-G²)_n]-; y
L es -[B-G¹-B]-

35 Debido a que es un valor medio, n no necesariamente es un número entero para el polímero en masa. Lo mismo resulta cierto, en menor medida, para p, q₁ y q₂. Debido a que p, q₁ y q₂ se preparan por medio de rutas de polimerización aniónica (dando como resultado bloques poliméricos con longitudes de bloque muy discretas) frente al bloque medio preparado por medio de rutas de policondensación (dando como resultado bloques con longitudes de bloque más polidispersas).

40 En la fórmula (I), el resto [(A-G¹-A-G²)_n]-B-G¹-B]- forma el bloque medio polimérico o esqueleto y se describe con más detalle a continuación. Para lograr las ventajas de la invención, impidiendo el ataque hidrolítico sobre los enlaces de éster, los restos A y B más próximos a cualesquiera bloques de PO son ésteres. Sin pretender quedar avalado por teoría, se piensa que los bloques de PO definidos adyacentes a esos restos éster terminales impiden la hidrólisis de estos restos éster. Se ha encontrado que la protección de esos restos éster proporciona un beneficio significativo en términos de estabilidad polimérica total. Se piensa que esto se debe a la hidrólisis que comienza a partir del extremo del bloque medio que inmediatamente produce la escisión del EO terminal y el bloque terminal a partir de la parte del polímero sustantiva para el tejido, del bloque medio, si es que ocurre. Esta separación de los bloques terminales de PEO hidrófilos (EO)_q a partir del bloque medio sustantivo para el tejido (por ejemplo, que

contienen fenileno/alquilenos) reduce las propiedades de desprendimiento de suciedad del polímero.

5 Cuando p es cero, es preferible que q_2 y q_1 , si están presentes, sean al menos 40. Además, los inventores han determinado que para dichos polímeros resulta deseable que estén provistos de un bloque medio grande donde n sea al menos 5 y preferentemente al menos 8, ya que parece que esto confiere ventajas para el desprendimiento prolongado de suciedad tras un almacenamiento prolongado en condiciones alcalinas.

Preferentemente, los restos G^1 son 1,4-fenileno para una sustantividad máxima para el tejido del motivo de bloque medio.

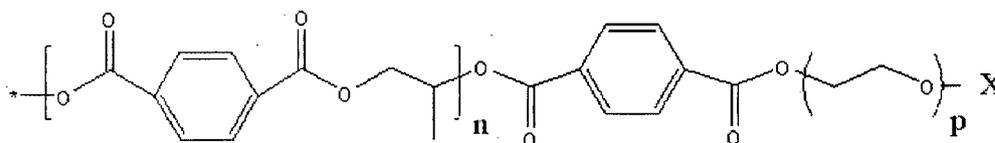
Si el bloque medio está formado por la condensación de un éster de ácido tereftálico con un diol, se puede seleccionar un diol preferido para formar el grupo G^2 deseado entre el grupo de dioles de fórmula (III):

10 $\text{syn } n+1, n+2$ alquilen diol (III)

siendo n un número entero de 1 a c-3, en la que c es el número de carbonos de la cadena de alquilenos. Los dioles más preferidos son *syn* 2,3-butano diol y 1,2 propano diol.

cuando q_1 es 0, o de 40 a 120, y q_2 es de 40 a 120, n es preferentemente un número de 5 a 26 y la proporción de $(q_1+q_2):n$ es de 4 a como máximo 10, preferentemente de 5 a 8;

15 La Fórmula (IV) muestra un polímero apropiado en el que el bloque medio se forma completamente a partir de restos de oxipropileno y restos de tereftaloilo (1,4-dicarboxi-fenileno y 1,2-propileno), unidos por medio de grupos éster a uno o más bloques terminales de polietilén glicol con remate, uno de los cuales se muestra como que tiene p unidades de óxido de etileno (q_2). El motivo sustantivo para el poliéster en el bloque medio se repite n veces.



(IV)

20 **Descripción detallada de la invención**

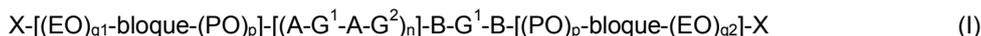
La invención es una combinación de un grupo seleccionado de polímeros de desprendimiento de suciedad de poliéster con elevado rendimiento y estabilidad y una base líquida detergente que alberga el polímero de forma estable en solución y que provoca la destrucción no deseada del rendimiento y estructura poliméricos por medio de hidrólisis como los inventores han encontrado que es el caso de los polímeros de la técnica anterior cuando se incorporaban a dichos líquidos detergentes alcalinos e isotrópicos.

25 Todos los porcentajes están en peso, excepto cuando se indica lo contrario o cuando a partir del contexto resulte obvio que se pretende algo más.

Polímero de desprendimiento de suciedad hidrolíticamente estable (con enlaces con impedimento estérico)

30 La invención requiere la selección de un polímero de desprendimiento de suciedad de alto rendimiento y estable y su incorporación a un líquido detergente concentrado y alcalino, que comprende un tensioactivo y trietanolamina, que se sabe que cataliza la hidrólisis del polímero.

Los SRP tienen la fórmula (I);

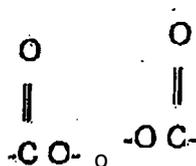


35 $X-[(EO)_{q_1}\text{-bloque-(PO)}_p]-$ y $-[(PO)_p\text{-bloque-(EO)}_{q_2}]-X$ generalmente están conectados en los extremos de el esqueleto polimérico o bloque medio. El bloque medio es responsable de hacer que el polímero sea sustantivo para el polímero, en particular para los tejidos de poliéster. Los remates terminales de los bloques grandes de los grupos EO son altamente hidrófilos y se puede considerar que oscilan a partir del tejido para proporcionar la modificación superficial que favorece el desprendimiento de suciedad. De este modo, es una característica esencial de los polímeros de la presente invención el hecho de tener bloque(s) terminal(es) EO con remate.

40 Bloque medio o esqueleto

El bloque medio $[(A-G^1-A-G^2)_n]-B-G^1-B-(-M-L)$ es responsable de hacer que el polímero sea sustantivo para el tejido, en particular para tejidos de poliéster.

Los restos de unión A son ésteres. Los restos B del grupo de unión L son también ésteres. En la estructura polimérica, dicho éster se puede formar de cualquier forma alrededor y, de este modo, puede adoptar la forma del resto:



5 Los restos A consisten completamente en dichos restos éster.

Los restos G¹ comprenden restos de 1,4-fenileno.

Es posible, como se muestra por medio de la técnica anterior, sustituir parcialmente algunos de estos restos de 1,4-fenileno por otros restos de arileno o alcarileno, por ejemplo, 1,3-fenileno, 1,2-fenileno, 1,8-naftileno, 1,4-naftileno, 2,2'-bifenileno, 4,4'-bifenileno y sus mezclas. No obstante, dicha sustitución no resulta deseable ya que afecta de manera negativa a la capacidad del bloque medio para depositarse sobre el tejido de poliéster. Una cantidad secundaria, menor de un 10 % en moles, de dicha sustitución resulta permisible, aunque no preferida.

Los restos G² son restos de etileno sustituidos que tienen sustituyentes alquilo C₁₋₄ o alcoxi. Los restos G² consisten completamente en restos de etileno sustituido. Un resto de etileno sustituido preferido es 1,2-propileno que procede de la condensación de 1,2-propano diol. Es preferible evitar completamente el uso de etileno no sustituido.

15 Para los restos G², los restos de etileno sustituido apropiados son G² sustituido con monometilo formado a partir de 1,2-propanodiol, y G² sustituido con dimetilo formado a partir de 2,3-butileno diol. Sin pretender quedar avalado por teoría alguna, se piensa que el etileno con sustitución de 1,2-dimetilo muestra una protección superior o enlaces de éster adyacentes debido al hecho de que siempre se va a dar el caso de que exista un grupo metilo sobre el átomo de carbono adyacente al éster. Esto contrasta con la situación para el material de monometilo formado a partir de 1,2-propano diol. En ese caso el grupo metilo se puede disponer por sí mismo en posición adyacente al éster o se puede disponer por sí mismo, de forma alternativa, sobre el carbono del etileno que se encuentra más lejos del éster.

25 El 2,3-butileno es un compuesto meso estereo isomérico. Se piensa que una vez que ha alcanzado la cadena polimérica, las diferentes formas se comportan de manera similar, por lo que respecta al impedimento de la hidrólisis. Se prefieren los diastereoisómeros RR o SS, ópticamente activos con respecto al diastereoisómero RS (meso). De este modo, la forma preferida de 2,3-butileno glicol usado es la forma ópticamente activa RR o SS ya sea aislada o en forma de mezcla racémica. En la práctica, se ha encontrado que una mezcla de las formas meso y racémicas proporciona resultados satisfactorios.

30 Generalmente, el grado de sustitución parcial de G¹ que se puede tolerar depende del número de unidades de repetición n del bloque medio, es decir, los bloques medios más grandes pueden tener una sustitución parcial mayor. De ese modo, para un polímero en el que n sea de al menos 5, el grado de sustitución de G¹ preferido en el motivo sustantivo para el tejido puede ser tan elevado como un 20 % en moles. No obstante, resulta deseable minimizar dicha sustitución parcial, con objeto de que la mejor actividad de desprendimiento de suciedad se encuentre ausente.

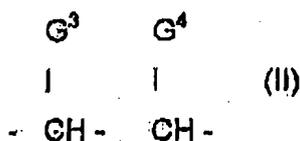
35 G² comprende un 100 % en moles de restos de etileno sustituidos que proporcionan una longitud de cadena de carbono de 2 en el esqueleto. Dichos restos incluyen derivados de 2,3-butano diol, es decir, un resto de etileno con un grupo metilo sustituido sobre cada carbono del esqueleto.

40 La persona experta apreciará que aunque se prefieren las cadenas poliméricas lineales, se puede introducir cierto grado de ramificación por medio del uso de trioles o restos de 1,3,5-fenileno y estos también se pueden usar como grupos G¹ sustituyentes, con la condición de que al menos un 80 % en moles de esos grupos sean los restos preferidos anteriormente descritos.

Preferentemente, el polímero debería ser no iónico ya que generalmente los polímeros iónicos no están en fase estable en líquidos detergentes alcalinos concentrados.

45 Se ha encontrado que es necesario que el valor de n sea al menos 2 con el fin de que los polímeros estables usados en la invención tengan una sustantividad de poliéster suficiente. El valor máximo en el que n puede variar es hasta 26. A modo de comparación, normalmente los poliésteres usados en la fabricación de fibras tienen un peso molecular mucho más elevado con n adoptando un valor de 50 a 250. Normalmente, n varía de 2 a 16, preferentemente de 4 a 9. Generalmente, cuanto mayor es el valor de n, menor es la solubilidad del polímero.

50 Los restos G² preferidos son restos de etileno esencialmente sustituidos, seleccionados entre etileno sustituido de fórmula (II)



5 en la que G^3 y G^4 están seleccionados entre hidrógeno, alquilo C_{1-4} y alcoxi C_{1-4} , con la condición de que al menos uno de G^3 y G^4 no sea hidrógeno y al menos un 10 % en moles, preferentemente al menos un 20 % en moles, de los grupos G^2 no tenga G^3 ni G^4 como hidrógeno. Preferentemente, cuando G^3 y G^4 no son hidrógeno, entonces son restos metilo. Preferentemente, los sustituyentes que no son hidrógeno, más preferentemente los restos metilo, se disponen en configuración syn sobre el esqueleto de etileno.

Si se forma el bloque medio por medio de condensación de un éster de ácido tereftálico con un diol, el diol preferido para formar el grupo deseado está seleccionado entre el grupo de dioles de fórmula (III):



10 siendo n un número entero de 1 a c-3, en el que c es el número de carbonos en la cadena de alquilen.

Los dioles más preferidos son syn 2,3-butano diol y 1,2-propano diol.

Se prefieren especialmente las mezclas de hasta un 80 % en moles de 1,2-propileno con el producto de condensación de SS o RR 2,3-butileno; cada X es alquilo C_{1-4} , preferentemente metilo o n-butilo; cada q es de 12 a 80; cada p es de 0 a 50; n es de 3 a 10.

15 En una realización preferida, los agentes poliméricos de desprendimiento de suciedad de acuerdo con la invención tienen la fórmula (V):

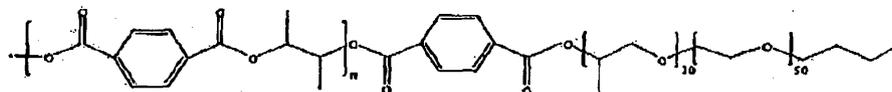


en la que:

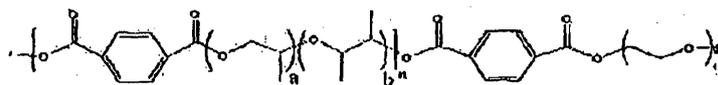
- 20 - cada uno de los restos G^1 es un resto 1,4-fenileno;
- cada uno de los restos G^2 está seleccionado entre el grupo que consiste en monometil etileno y dimetil etileno, con la condición de que dimetil etileno tenga los dos grupos metilo en carbonos separados y que este resto forme al menos un 20 % en moles de los restos G^2 .
- cada X es alquilo C_{1-4} ; cada q es de 40 a 70; n es de 3 a 10.

25 Preferentemente, en la fórmula (V), los restos G^2 comprenden una mezcla de un 40 a un 90 % en moles de restos de etileno con sustitución de monometilo, y de un 10 a un 60 % en peso de restos de 1,2-dimetil etileno.

En la mayoría de las realizaciones preferidas de la presente invención, los agentes poliméricos de desprendimiento de suciedad tienen la fórmula (VI) o (VII):



(VI)



(VII)

30 Cuando en la fórmula VII $a+b = 1$ y "a" se encuentra dentro del intervalo de 0 a 0,8 en ambas fórmulas, n tiene el valor de 2 a 20.

Bloque terminal

El polímero de desprendimiento de suciedad comprende dos bloques terminales E.

Los bloques terminales X-[EOq1] y [EOq2]-X pueden ser grupos PEG con remate, convencionales, de diversos pesos moleculares o alternatively, en el caso de que p no sea cero, pueden ser grupos PPG/mPEG con remate es decir X-[(EO)_q-bloque-(PO)_p]- y -[(PO)_p-bloque-(EO)_q]-X. Los bloques terminales están conectados al bloque M medio polimérico o bloque de unión L por medio de restos éster, A y B.

- 5 Para obtener la combinación de estabilidad hidrolítica y propiedades de desprendimiento de suciedad cuando se almacena, y se suministra a partir de un líquido opcional alcalino, se pueden disponer grupos PO de bloques terminales opcionales en bloques adyacentes a los restos éster terminal del bloque medio M y la parte de unión L y los grupos EO de bloques terminales se disponen de forma similar en bloques más separados del bloque medio. Se prefieren bloques de PO y EO puros, es decir de un 100 %. De este modo, se prepara un bloque de EO preferido usando PEG con remate tal como PEG con remate de metilo o mPEG. El peso molecular Mw de mPEG puede estar dentro del intervalo de 700 a 3000 Da.

- 15 Cuando está presente el bloque PO debería comprender al menos un 80 % en número de unidades de PO. Los inventores han determinado que un bloque de PO/bloque de EO confiere cierta mejora de la resistencia frente a la hidrólisis de los restos A y B de éster terminal. No obstante, con el fin de evitar que este bloque hidrófobo se vuelva innecesariamente grande, es preferible que comprenda, tanto como resulte posible, unidades de PO de impedimento estérico de enlace de éster. Preferentemente, consiste en al menos un 90 % y del modo más preferido un 100 %, en número, de unidades de PO. El número, p, de unidades del bloque PO es de 2 a 50, más preferentemente de 4 a 45, incluso más preferentemente de 6 a 40, todavía más preferentemente de 7 a 40, y del modo más preferido de 8 a 40, incluso de 11 a 35;

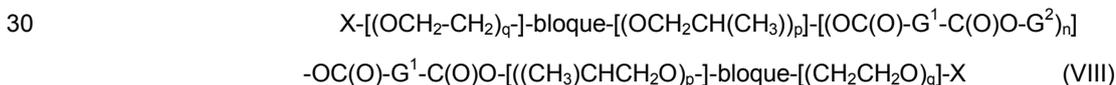
- 20 Los polímeros preferidos tienen un bloque de EO que tiene más unidades que el bloque de PO, cuando está presente, preferentemente el bloque de EO tiene al menos 1,5 veces el número de moles o unidades (q2) del bloque PO (p).

Preferentemente, el valor de X de protección terminal sobre el bloque de EO es tan pequeño como resulte posible, por ejemplo alquilo C₁-C₄. Preferentemente, X es metilo, etilo, o n-butilo y del modo más preferido metilo o n-butilo.

- 25 Cuando p no es cero, q es al menos 6, y es preferentemente al menos 10. Normalmente, el valor de q varía de 18 a 80. Normalmente, el valor de q está dentro del intervalo de 30 a 70, preferentemente de 40 a 70.

A medida que aumenta el valor de q, el valor de n debería aumentar de forma que el polímero se deposite bien sobre el tejido durante el lavado.

Los compuestos preferidos de fórmula (I) son polímeros que tienen la fórmula (VIII):

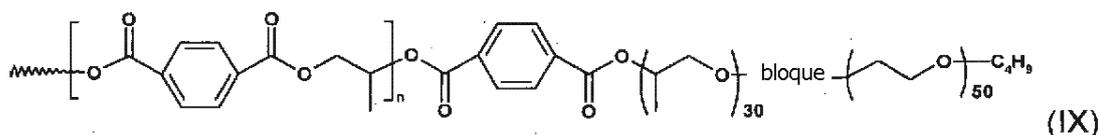


en la que los restos G¹ son todos restos 1,4-fenileno; los restos G² son todos restos de etileno sustituido, cada X es alquilo C₁₋₄, preferentemente metilo o n-butilo; cada q es de 12 a 120; cada p es de 2 a 50, preferentemente de 6 a 40; y n es de 2 a 10.

- 35 Los poliésteres de bloques de la fórmula VIII son poliésteres de bloques lineales. Para estos poliésteres de bloques lineales, preferentemente n varía de 3 a 9, especialmente para los formados a partir de tereftalato de dimetilo y 1,2-propileno glicol. Los más preferidos de estos poliésteres de bloques lineales son aquellos en los cuales n es de 3 a 5.

Del modo más preferido, en la fórmula (VIII), en el polímero de acuerdo con la presente invención, p es de 11 a 50 y q es de 18 a 60.

- 40 Una realización particularmente preferida de este tipo de polímero de desprendimiento de suciedad de fórmula (I) tiene la fórmula (IX), en la que n es como máximo 15, preferentemente como máximo 12 y más preferentemente como máximo 9 y n es al menos 2, preferentemente al menos 3 y más preferentemente al menos 4, por ejemplo n es de 2 a 15, preferentemente de 3 a 12, más preferentemente de 4 a 9.

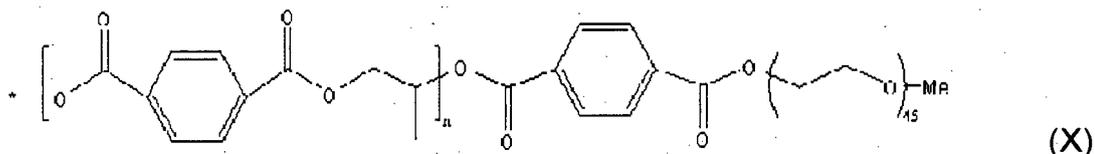


- 45 A medida que aumenta el valor de q, el valor de n debería aumentar de forma que el compuesto se deposite mejor sobre el tejido durante el lavado.

El valor de q1 es bien cero, o bien al menos 40, preferentemente de forma aproximada 45 y q2 es de al menos 40, preferentemente de forma aproximada 45. Los inventores han encontrado que la proporción del bloque terminal con respecto al bloque medio es importante para el desprendimiento de suciedad y la estabilidad. Parece que el polímero de la técnica anterior Texcare® SRN 240 tiene casi el mismo bloque terminal (un PEG con remate de metilo de un peso molecular de aproximadamente 2000), que ya se ha encontrado que resulta inapropiado para su uso en composiciones líquidas alcalinas, en particular aquellas que comprenden trietanolamina (TEA).

A medida que aumenta el valor de q1+q2, el valor de n debería aumentar para mantener la proporción dentro de los límites definidos y para garantizar que el compuesto se deposita bien sobre el tejido durante el lavado.

Los compuestos preferidos de la presente invención son poliésteres que tienen la fórmula (X):



en la que n es al menos 7.

Peso molecular

Los polímeros preferidos para su uso en las composiciones detergentes líquidas tienen pesos moleculares Mw dentro del intervalo de 1000 a 20 000, preferentemente de 1500 a 10 000.

Es preferible que la polidispersidad de los polímeros sea menor de 3.

Preparación del polímero

Se pueden preparar los polímeros de desprendimiento de suciedad de la presente invención por medio de procedimientos conocidos por la persona experta en la materia. Los documentos US 4.702.857 y US 4.711.730 describen un procedimiento de síntesis que se puede adaptar para producir los poliésteres de bloques de la presente invención.

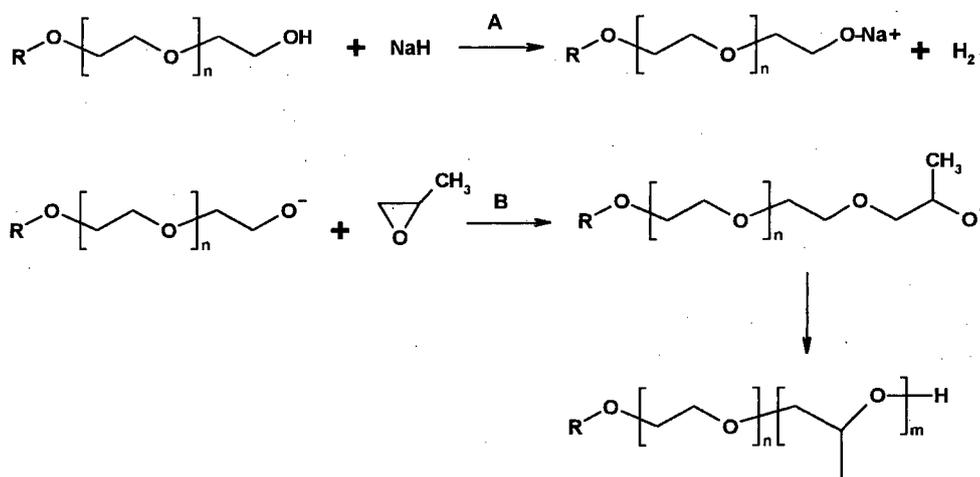
En un procedimiento preferido, los bloques terminales se preparan en un procedimiento separado y posteriormente se añaden al bloque medio. A continuación, se describe un procedimiento apropiado para la fabricación de copolímeros de bloques usados para los bloques terminales.

Fabricación de bloque terminal

Se puede preparar el mPEG para las variantes del polímero sin bloques de PO en los bloques terminales (p=0) por medio de procedimientos conocidos por la persona experta en la materia.

En un procedimiento preferido, se preforman los bloques terminales PO/EO opcionales por medio de polimerización aniónica de óxido de propileno usando PEG mono-funcional preformado como iniciador. Dicho procedimiento, por ejemplo, se describe en M. I. Malik, B. Trathnigg, C.O. Kappe, Macromol. Chem. Phys., 2007, 108, 2510-2524.

El esquema de reacción se expone a continuación:



Reacción A: Se hace reaccionar hidruro de sodio con PEG para dar lugar a extremos de cadena activados. Reacción B: la adición de PO transcurre en los extremos de las cadenas de PEG para formar un bloque de PO.

Un procedimiento alternativo, pero menos controlable y por tanto menos preferido, para construir los bloques terminales sería tomar el bloque medio y hacerlo reaccionar con PO y mPEG.

5 Fabricación de bloque medio

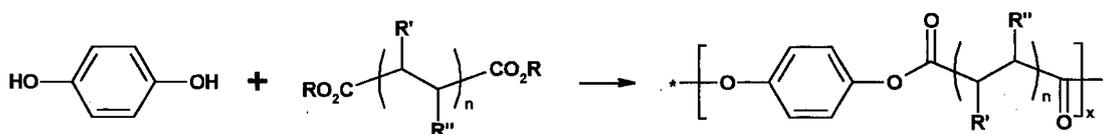
Es preferible fabricar el bloque medio por medio de condensación de ésteres metílicos de ácido tereftálico con el diol alifático apropiado, preferentemente usando un exceso de uno de ellos como se explica con más detalle en los siguientes ejemplos. Si se usa el ácido dicarboxílico en forma de éster alquílico, de manera apropiada se lleva a cabo la reacción en presencia de un catalizador de base, a una temperatura elevada, por ejemplo de 120 a 180 °C, y, si se desea, a presión reducida. Se destila el alcohol inferior, normalmente metanol, generado durante la reacción.

Catalizadores apropiados incluyen alquilo y metales alcalino térreos, por ejemplo, litio, sodio, calcio y magnesio, así como también metales de transición y del Grupo IIB, por ejemplo, antimonio, manganeso, cobalto y cinc. Normalmente, los catalizadores se usan en forma de óxidos, carbonatos o acetatos. Un catalizador preferido comprende trióxido de antimonio y acetato de calcio.

15 Los ésteres y oligómeros producidos en la reacción de condensación (intercambio de éster) se pueden posteriormente polimerizar hasta el peso molecular deseado, por medio de aumento de la temperatura de forma adicional, normalmente hasta un valor de 180 a 250 °C.

Se puede controlar el grado de polimerización por medio de cromatografía de permeabilidad de gel, RMN y valoraciones de grupos terminales.

20 No obstante, es posible obtener un motivo de reconocimiento de poliéster muy similar con los restos éster invertidos si los materiales de partida son ácidos bis-carboxílicos alifáticos y bisalcohol aromático. Por ejemplo, se puede usar hidroquinona como alcohol aromático y se pueden usar derivados de ácido succínico como ácido carboxílico (en este caso, R' y R'' = H).



25 Los líquidos isotrópicos

La cantidad de tensioactivo detergente constituye al menos un 10 % en peso de la composición líquida total, preferentemente constituye de un 12 a un 60 % en peso. Las composiciones de acuerdo con la invención, del modo más preferido, tienen niveles totales de tensioactivo detergente activo de al menos un 15 % en peso.

30 Las composiciones pueden ser composiciones concentradas diseñadas para añadirse a un lavado de 10 litros en pequeñas dosis que requieren dilución en al menos 500 veces su volumen de agua, para formar un licor de lavado principal que comprende como máximo 0,5 g/l de tensioactivo. Pueden también ser composiciones concentradas diseñadas para el lavado a mano o para lavadoras automáticas de carga superior. En el lavado a mano, se puede usar menos agua y en las lavadoras automáticas de carga superior normalmente se usa una cantidad de agua mayor. Por consiguiente, se ajusta la dosis de líquido detergente para proporcionar concentraciones similares de licor de lavado.

Tensioactivos

Los tensioactivos contribuyen al desprendimiento de suciedad de materiales textiles y también contribuyen a mantener la suciedad eliminada en solución o suspensión en el líquido de lavado. Los tensioactivos aniónicos o las mezclas de tensioactivos aniónicos y no iónicos son una característica preferida de la presente invención. Preferentemente, la cantidad de tensioactivo aniónico es al menos un 5 % en peso.

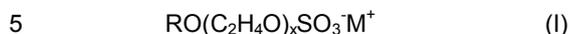
Preferentemente, el tensioactivo aniónico forma la mayoría del tensioactivo no jabonoso (a).

Aniónico

Los sulfonatos de alquilo preferidos son sulfonatos de alquibenceno, en particular sulfonatos de alquibenceno lineales que tienen una longitud de cadena alquílica de C₈-C₁₅. Generalmente, el contra ión de los tensioactivos aniónicos es un metal alcalino, normalmente sodio, aunque se pueden usar otros contra-iones tales como MEA, TEA o amonio.

Los tensioactivos de sulfonato de alquil benceno lineales preferidos son Detal LAS con una longitud de cadena alquílica de 8 a 15, más preferentemente de 12 a 14.

De manera adicional, resulta deseable que la composición comprenda un tensioactivo aniónico de poli(sulfato de etoxilato de alquilo) de fórmula (I):



en la que R es una cadena alquílica que tiene de 10 a 22 átomos de carbono, saturados o insaturados, M es un catión que convierte al compuesto en soluble en agua, especialmente un metal alcalino, amonio o un catión de amonio sustituido y x varía de 1 a 15.

10 Preferentemente, R es una cadena alquílica que tiene de 12 a 16 átomos de carbono, M es sodio y x varía de 1 a 3, preferentemente x es 3; Este es el tensioactivo aniónico lauril éter sulfato de sodio (SLES). Es la sal de sodio de ácido lauril éter sulfónico, en la que, de forma predominante, se ha etoxilado un grupo lauril alquílico C12 con una medida de 3 moles de óxido de etileno por mol.

No iónico

15 Los tensioactivos no iónicos incluyen etoxilatos de alcohol primario y secundario, especialmente alcohol alifático C₈-C₂₀ etoxilado con una media de 1 a 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol, y más especialmente los alcoholes alifáticos primarios y secundarios C₁₀-C₁₅ etoxilados con una media de 1 a 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Los tensioactivos no iónicos no etoxilados incluyen poliglicósidos de alquilo, monoéteres de glicerol y polihidroxi amidas (glucamida). Se pueden usar mezclas de tensioactivo no iónico. Cuando se incluye en el presente documento, la composición contiene de un 0,2 % en peso a un 40 % en peso, preferentemente de un 1 % en peso a un 20 % en peso, más preferentemente de un 5 a un 15 % en peso de tensioactivo no iónico, tal como un etoxilato de alcohol, etoxilato de nonilfenol, alquilpoliglicósido, alquildimetilaminaóxido, monoetanolamida de ácido graso etoxilado, monoetanolamida de ácido graso, amida de ácido graso de polihidroxi alquilo o derivados de N-acilo y N-alquilo de glucosamina ("glucamidas").

20 Los tensioactivos no iónicos que se pueden usar incluyen etoxilatos de alcohol primario y secundario, especialmente alcoholes alifáticos C₈-C₂₀ etoxilados con una media de 1 a 35 moles de óxido de etileno por mol de alcohol, y más especialmente los alcoholes alifáticos primarios y secundarios C₁₀-C₁₅ etoxilados con una media de 1 a 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

Óxido de amina

La composición puede comprender hasta un 10 % en peso de óxido de amina de la fórmula (2):



En la que R¹ es un resto de cadena larga en la que cada CH₂R² son restos de cadena corta. Preferentemente, R² está seleccionado entre hidrógeno, metilo y -CH₂OH. En general, R¹ es un resto de hidrocarbilo primario o ramificado que puede ser saturado o insaturado, preferentemente, R¹ es un resto de alquilo primario. R¹ es un resto de hidrocarbilo que tiene una longitud de cadena de aproximadamente 8 a aproximadamente 18.

35 Los óxidos de amina preferidos tienen R¹ que es alquilo C₈-C₁₈ y R² que es H. Estos óxidos de amina se ilustran por medio de óxido de alquildimetil amina C₁₂₋₁₄, óxido de hexadecil dimetilamina, óxido de octadecilamina.

Un material de óxido de amina preferido es óxido de lauril dimetilamina, también mostrado como óxido de dodecildimetilamina o DDAO. Dicho material de óxido de amina se encuentra comercialmente disponible en Hunstman con el nombre comercial Empigen® OB.

40 Los óxidos de amina apropiados para su uso en el presente documento también se encuentran disponibles en Akzo Chemie y Ethyl Corp. Véase la recopilación de McCutcheon y el artículo de revisión de Kirk-Othmer para fabricantes alternativos de óxido de amina.

Mientras en determinadas realizaciones preferidas R² es H, es posible tener R² ligeramente más grande que H. Específicamente, R² puede ser CH₂OH, tal como: óxido de hexadecilbis(2-hidroxietyl)amina, óxido de talowbis(2-hidroxietyl)amina, óxido de estearilbis(2-hidroxietyl)amina y óxido de oleilbis(2-hidroxietyl)amina.

Los óxidos de amina preferidos tienen la fórmula:



en la que R¹ es alquilo C₁₂₋₁₆, preferentemente alquilo C₁₂₋₁₄; Me es un grupo metilo.

Zwiteriónico

Los sistemas libres no iónicos con hasta un 95 % en peso de LAS se pueden usar con la condición de que esté presente cierta cantidad de tensioactivo zwiteriónico, tal como sulfobetaina. Un material zwiteriónico preferido es una betaína disponible en Hunstman con el nombre Empigen® BB. Las betaínas mejoran la detergencia de suciedad en forma de partículas en las composiciones de la invención.

Tensioactivos adicionales

Se pueden añadir otros tensioactivos diferentes de los LAS, SLE, no iónicos y zwiteriónicos (betaína) preferidos, a la mezcla de tensioactivos detergentes. No obstante, preferentemente, los tensioactivos catiónicos se encuentran sustancialmente ausentes.

Aunque menos preferidos, se puede usar algo de tensioactivo de sulfato de alquilo (PAS), especialmente el sulfato de alquilo primario y secundario C₁₂₋₁₅ no etoxilado. Un material particularmente preferido, comercialmente disponible en Cognis, es Sulphopon 1214G.

Otro polímeroEPEI

Una clase particularmente preferida de polímero para su uso en combinación con los polímeros de desprendimiento de suciedad de la presente invención es polietileno imina, preferentemente polietileno imina modificada. Las polietileno iminas son materiales formados por unidades de etileno imina -CH₂CH₂NH- y, cuando son ramificadas, el hidrógeno o el nitrógeno se sustituye por otra cadena de unidades de etileno imina. Se pueden preparar estas polietileno iminas, por ejemplo, por medio de polimerización de etileno imina en presencia de un catalizador tal como dióxido de carbono, bisulfato de sodio, ácido sulfúrico, agua oxigenada, ácido clorhídrico, ácido acético y similares. Procedimientos específicos para la preparación de estas cadenas principales de poliamina se divulgan en la patente de Estados Unidos N° 2.182.306, Ulrich y col., expedida el 5 de diciembre de 1939; la patente de Estados Unidos N° 3.033.746, Mayle y col., expedida el 8 de mayo de 1962; la patente de Estados Unidos N° 2.208.095, Esselmann y col., expedida el 16 de julio de 1940; la patente de Estados Unidos N° 2.806.839, Crowther, expedida el 17 de septiembre de 1957; y la patente de Estados Unidos N° 2.553.696, Wilson, expedida el 21 de mayo de 1951.

Preferentemente, EPEI comprende un esqueleto de polietileno imina de aproximadamente 300 a aproximadamente 10000 de peso molecular medio expresado en peso; en la que la modificación del esqueleto de polietileno imina se pretende que deje el polímero sin cuaternización. Dicho EPEI no iónico puede venir representado por PEI(X)YEO en la que X representa el peso molecular de PEI no modificado e Y representa los moles medios de etoxilación por átomo de nitrógeno en el esqueleto de polietileno imina. La etoxilación puede variar de 9 a 49 restos etoxi por modificación, preferentemente está dentro del intervalo de 16 a 26, del modo más preferido de 18 a 22.

El polímero de polietileno imina está presente en la composición preferentemente en una cantidad de entre un 0,01 y un 25 % en peso, pero más preferentemente en una cantidad de al menos un 2 % en peso y/o menos de un 9,5 % en peso, del modo más preferido de un 3 a un 9 % en peso y con una proporción de tensioactivo no jabonoso con respecto a EPEI de 2:1 a 7:1, preferentemente de 3:1 a 6:1, o incluso hasta 5:1.

Otros tipos de polímeros

Además del polímero de desprendimiento de suciedad, se pueden usar polímeros de inhibición de transferencia de colorante, polímeros anti-deposición y polímeros de desprendimiento de suciedad de algodón, especialmente los basados en materiales celulósicos modificados.

Hidrotropo

En el contexto de la presente invención, un hidrotropo es un disolvente que no es ni agua ni un tensioactivo convencional que coadyuva la solubilización de los tensioactivos y otros componentes en el líquido acuoso para convertirlo en isotrópico. Entre los hidrotropos apropiados se pueden mencionar como preferidos: MPG (monopropileno glicol), glicerol, cumeno sulfonato de sodio, etanol, otros glicoles, por ejemplo, di propileno glicol, diéteres y urea.

Enzimas

Es preferible que al menos una o más enzimas puedan estar presentes en las composiciones.

Lipasa

Lipasa es una enzima particularmente preferida. Preferentemente, la composición contiene de aproximadamente 5 a aproximadamente 20000 de LU/g de una lipasa. Enzimas de lipasa preferidas incluyen aquellas de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes sometidos a estudio técnico de proteínas o los modificados por vía química. Los ejemplos de lipasas útiles incluyen lipasas procedentes de *Humicola*, más preferentemente las que comprenden un

polipéptido que tiene una secuencia de amino ácidos que tiene al menos un 90 % de identidad de secuencia con la lipasa de tipo salvaje procedente de *Humicola lanuginosa*, del modo más preferido la cepa DSM 4109. La cantidad en la composición es mayor que la que se encuentra normalmente en los detergentes líquidos. Esto se puede observar por medio de la proporción de tensioactivo no jabonoso con respecto a enzima de lipasa, en particular. Una enzima de lipasa particularmente preferida se encuentra disponible con el nombre comercial de Lipocean™ de Novozymes.

Como se ha comentado anteriormente, las lipasas apropiadas incluyen aquellas de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen mutantes sometidos a estudio técnico de proteínas o los modificados por vía química. Los ejemplos de lipasas útiles incluyen lipasas de *Humicola* (sinónimo de *Thermomyces*) por ejemplo de *H. lanuginosa* (*T. lanuginosus*) como se describe en el documento EP 258 068 y en el documento EP 305 216 o de *H. insolens* como se describe en el documento WO 96/13580, una lipasa de *Pseudomonas*, por ejemplo de *P. alcaligenes* o *P. pseudoalcaligenes* (documento EP 218 272), *P. cepacia* (documento EP 331 376), *P. stutzeri* (documento GB, 1.372.034), *P. fluorescens*, *Pseudomonas* sp. cepa SD 705 (documento 95/06720 y documento WO 96/27002), *P. wisconsinensis* (documento WO 96/12012), una lipasa *Bacillus*, por ejemplo de *B. subtilis* (Dartois y col. (1993), *Biochemica et Biophysica Acta*, 1131, 253-360), *B. stearothermophilus* (documento JP 64/744992) o *B. pumilus* (documento WO 91/16422). Como se ha comentado anteriormente, las preferidas tienen un elevado grado de homología con la lipasa de tipo salvaje procedente de *Humicola lanuginosa*.

Otros ejemplos son variantes de lipasas tales como las descritas en los documentos WO 92/05249, WO 94/01541, EP 407 225, EP 260 105, WO 95/35381, WO 96/00292, WO 95/30744, WO 94/25578, WO 95/14783, WO 95/22615, 97/04079 y WO 97/07202.

Las enzimas de lipasas disponibles comercialmente y preferidas incluyen Lipolase™ y Lipolase Ultra™ y Lipoclean™ (Novozymes A/S).

Además de, o como alternativa a, la lipasa, pueden estar presentes una o más enzimas. No obstante, la lipasa resulta particularmente preferida.

Ventajosamente, la presencia de niveles relativamente elevados de calcio en las composiciones construidas o escasamente construidas de la invención tiene un efecto beneficioso sobre la renovación de determinadas enzimas, en particular enzimas de lipasas y preferentemente lipasas procedentes de *Humicola*.

Las lipasas preferidas incluyen las primeras lipasas de lavado que comprenden un polipéptido que tiene una secuencia de amino ácidos que tiene al menos un 90 % de identidad de secuencia con la lipasa de tipo salvaje procedente de la cepa DSM 4109 de *Humicola lanuginosa* y en comparación con dicha lipasa de tipo salvaje, comprende una sustitución de un amino ácido cargado negativamente o eléctricamente neutro con 15 A de E1 o Q249 con un amino ácido cargado positivamente; y además puede comprender

(I) una adición de péptido al C-terminal;

(II) una adición de péptido al N-terminal;

(III) cumple las siguientes limitaciones:

i. comprende un amino ácido cargado negativamente en la posición E210 de dicha lipasa de tipo salvaje;

ii. comprende un amino ácido cargado negativamente en la región correspondiente a las posiciones 90-101 de dicha lipasa de tipo salvaje; y

iii. comprende un amino ácido neutro o cargado negativamente en una posición que corresponde a N94 de dicha lipasa de tipo salvaje; y/o

iv. tiene una carga negativa o carga neutra en la región que corresponde a las posiciones 90-101 de dicha lipasa de tipo salvaje; y

v. sus mezclas.

Estas están disponibles con la marca Lipex™ de Novozymes. Se comercializa una enzima similar de Novozymes, pero considerada fuera de la definición anterior, por parte de Novozymes con el nombre de Lipoclean™ y también resulta preferida.

Fosfolipasa

El procedimiento de la invención se puede llevar a cabo en presencia de fosfolipasa clasificada como EC 3.1.1.4 y/o EC 3.1.1.32. Según se usa en el presente documento, el término fosfolipasa es una enzima que tiene actividad frente a fosfolípidos. Los fosfolípidos, tales como lecitina o fosfatidilcolina, consisten en glicerol esterificado con dos ácidos grasos en una posición externa (sn-1) y una posición media (sn-2) y esterificado con ácido fosfórico en la tercera posición; el ácido fosfórico, a su vez, puede estar esterificado hasta un amino-alcohol. Las fosfolipasas son

enzimas que participan en la hidrólisis de fosfolípidos. Se pueden distinguir diversos tipos de actividad de fosfolipasa, incluyendo las fosfolipasas A1 y A2 que hidrolizan un grupo de ácido graso (en la posición sn-1 y sn-2, respectivamente) para formar un lisofosfolípido; y lisofosfolipasa (o fosfolipasa B) que puede hidrolizar el grupo acilo graso restante del lisofosfolípido. Las fosfolipasa C y la fosfolipasa D (fosfodiestearasas) liberan diacil glicerol o ácido fosfatídico respectivamente.

Proteasa:

Las proteasas apropiadas incluyen aquellas de origen animal, vegetal o microbiano. Se prefiere el origen microbiano. Se incluyen los mutantes químicamente modificados o los sometidos a estudio técnico de proteínas. La proteasa puede ser un proteasa de serina o una metalo proteasa, preferentemente una proteasa microbiana alcalina o una proteasa de tipo tripsina. Las enzimas de proteasas disponibles comercialmente preferidas incluyen Alcalase™, Savinase™, Primase™, Duralase™, Dyrzym™, Esperase™, Everlase™, Polarzyme™ y Kannase™, (Novozymes A/S), Maxatase™, Maxacal™, Maxapem™, Properase™, Purafect™, Purafect OXP™, FN2™ y FN3™ (Genencor International Inc.).

Cutinasa:

El procedimiento de la invención se puede llevar a cabo en presencia de cutinasa modificada en EC 3.1.1.74. La cutinasa usada de acuerdo con la invención puede ser de cualquier origen. Preferentemente, las cutinasas son de origen microbiano, en particular de origen bacteriano, fúngico o de levadura.

Amilasa:

Amilasas apropiadas (alfa y/o beta) incluyen aquellas de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes químicamente modificados o los sometidos a estudio técnico de proteínas. Las amilasas incluyen, por ejemplo, alfa-amilasas obtenidas a partir de *Bacillus*, por ejemplo una cepa especial de *B. licheniformis*, descrita con más detalle en el documento GB 1.296.839, o las cepas de *Bacillus sp.* divulgadas en el documento WO 95/026397 o el documento WO 00/060060. Las amilasas comercialmente disponibles son Duramyl™, Termamyl™, Termamyl Ultra™, Natalase™, Stainzyme™, Fungamyl™ y BAN™ (Novozymes A/S), Rapidase™ y Purastar™ (de Genencor International Inc.).

Celulasa:

Las celulasas apropiadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes químicamente modificados o los sometidos a estudio técnico de proteínas. Las celulasas apropiadas incluyen celulasas de los géneros *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Humicola*, *Fusarium*, *Thielavia*, *Acremonium*, por ejemplo las celulasas producidas a partir de *Humicola insolens*, *Thielavia terrestris*, *Myceliophthora thermophila* y *Fusarium oxysporum* divulgadas en los documentos US 4.435.307, US 5.648.263, US 5.691.178, US 5.776.757, WO 89/09259, WO 96/029397 y WO 98/012307. Las celulasas comercialmente disponibles incluyen Celluzyme™, Carezyme™, Endolase™, Renozyme™ (Novozymes A/S), Clazinase™ y Puradax™ (Genencor International Inc.) y KAC 500(B)™ (Kao Corporation).

Peroxidasas/oxidases:

Las peroxidasas/oxidases apropiadas incluyen aquellas de origen de plantas, bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes químicamente modificados o los sometidos a estudio técnico de proteínas. Los ejemplos de peroxidasas útiles incluyen peroxidasas de *Coprinus*, por ejemplo de *C. cinereus* y sus variantes como las descritas en los documentos WO 93/24618, WO 95/10602 y WO 98/15257. Las peroxidasas comercialmente disponibles incluyen Guardzyme™ y Novozym™ 51004 (Novozymes A/S).

Pectato liasas:

Pectato liasas (también denominadas poligalacturanato liasas): Los ejemplos de pectato liasas incluyen pectato liasas que se han clonado a partir de diferentes géneros de bacterias tales como *Erwinia*, *Pseudomonas*, *Klebsiella* y *Xanthomonas*, así como también de *Bacillus subtilis* (Nasser y col. (1993) FEBS Letts. 335:319-326) y *Bacillus sp* YA-14 (Kim y col. (1994) Biosci. Biotech. Biochem. 58:947-949). También se ha descrito la purificación de las pectato liasas con una actividad máxima dentro del intervalo de pH de 8-10, producidas a partir de *Bacillus pumilus* (Dave y Vaughn (1971) J. Bacteriol. 108: 166-174), *B. polymyxa* (Nagel y Vaughn (1961) Arch. Biochem. Biophys. 93:344-352), *B. stearothermophilus* (Karbassi and Vaughn (1980) Can. J. Microbiol. 26:377-384), *Bacillus sp.* (Hasegawa y Nagel (1966) J. Food Sci. 31:838-845) y *Bacillus sp.* RK9 (Kelly y Fogarty (1978) Can. J. Microbiol. 24: 1164-1172). Cualquiera de las anteriores, así como las pectato liasas divalentes independientes de catión y/o las termoestables, se pueden usar en la práctica de la invención. En realizaciones preferidas, la pectato liasa comprende la pectato liasa divulgada en Heffron y col. (1995) Mol. Plant-Microbe Interact. 8: 331-334 y Henrissat y col. (1995) Plant Physiol. 107: 963-976. Las pectato liasas específicamente contempladas se divulgan en el documento WO 99/27083 y el documento WO 99/27084. Otras pectato liasas específicamente contempladas (procedentes de *Bacillus licheniformis*) se divulgan en patente de Estados Unidos nº 6.284.524 (documento que se incorpora por referencia). Las variantes de pectato liasa específicamente contempladas se divulgan en el documento

WO 02/006442, especialmente las variantes descritas en los Ejemplos del documento WO 02/006442 (documento que se incorpora por referencia).

Los ejemplos de pectato liasas alcalinas comercialmente disponibles incluyen BIOPREPT™ y SCORZYME™ L de Novozymes A/S Dinamarca.

5 Mananasas:

Mananasa: Los ejemplos de mananasas (EC. 3.2.1.78) incluyen mananasas de origen bacteriano y fúngico. En una realización específica, la mananasa procede de una cepa del género fúngico filamentoso *Aspergillus*, preferentemente *Aspergillus niger* o *Aspergillus aculeatus* (documento WO 94/25576), El documento WO 93/24622 divulga una mananasa aislada a partir de *Trichoderma reesei*. Las mananasas también se han aislado a partir de

10 diversas bacterias, incluyendo organismos de *Bacillus*. Por ejemplo, Talbot y col., Appl. Environ. Microbiol., Vol. 56, N°. 11, pp. 3505-3510 (1990) describe una beta-mananasa procedente de *Bacillus stearothermophilus*. Mendoza y col., World J. Microbiol. Biotech, Vol. 10, N°. 5, pp 551-555 (1994) describen una beta-mananasa procedente de *Bacillus subtilis*. El documento JP-A-03047076 divulga una beta-mananasa procedente de *Bacillus sp.*

El documento JP-A-63056289 describe la producción de una beta-mananasa termoestable y alcalina. El documento JP-A-63036775 se refiere al microorganismo de *Bacillus FERM P-8856* que produce una beta-mananasa y beta-manosidasa. El documento JP-A-08051975 divulga beta-mananasas alcalinas procedentes de *Bacillus sp AM-001* alcalófilos. Una mananasa purificada de *Bacillus amyloliquefaciens* se divulga en el documento WO 97/11164. El documento 91/18974 describe una hemicelulasa tal como un activo de glucanasa, xilanasa o mananasa. Se contemplan mananasas de la familia alcalina 5 y 26 procedentes de *Bacillus agaradhaerens*, *Bacillus licheniformis*, *Bacillus halodurans*, *Bacillus clausii*, *Bacillus sp.*, y *Humicola insolens* divulgados en el documento WO 99/64619. Se contemplan especialmente las mananasas *Bacillus sp.* referidas en los Ejemplos del documento WO 99/64619.

Ejemplos de mananasas comercialmente disponibles incluyen Mannaway™ disponibles en Novozymes A/S Dinamarca.

La enzima y cualquier perfume/fragancia o pro-fragancia presente pueden mostrar interacción y deberían escogerse de manera que esta interacción no sea negativa. Se pueden evitar algunas interacciones negativas por medio de encapsulado de una u otra enzima y pro-fragancia y/u otra segregación dentro del producto.

25

Estabilizadores de Enzima:

Se puede estabilizar cualquiera enzima presente en la composición usando agentes de estabilización convencionales, por ejemplo, un poliol tal como propilen glicol o glicerol, un azúcar o alcohol de azúcar, ácido láctico, ácido bórico, o un derivado de ácido bórico, por ejemplo un éster de borato aromático, o un derivado de ácido fenil borónico tal como ácido 4-formilfenil borónico, y se puede formular la composición como se describe, por ejemplo, en el documento WO 92/19709 y el documento WO 92/19708.

30

Agentes Fluorescentes:

Puede resultar ventajoso incluir un agente fluorescente en la composición. Normalmente, estos agentes fluorescentes se suministran y se usan en forma de sales de metal alcalino, por ejemplo, sales de sodio. La cantidad total de agente fluorescente o agentes usados en la composición es generalmente de un 0,005 a un 2 % en peso, más preferentemente de un 0,01 a un 0,5 % en peso.

35

Las clases preferidas de agente fluorescente son: compuestos de di-estiril bifenilo, por ejemplo Tinopal (Marca Comercial) CBS-X, compuestos de ácido di-amino-estilben disulfónico, por ejemplo Tinopal DMS pure Xtra y Blankophor (Marca Comercial) HRH y compuestos de pirazolina, por ejemplo Blankophor SN.

40

Los agentes fluorescentes preferidos son: 2-(4-estiril-3-sulfofenil)-2H-naftol[1,2-d]triazol de sodio, 4,4'-bis[[4-anilino-6-(N metil-N-2 hidroxietil)amino 1,3,5-triazin-2il]amino]estilben-2,2'-disulfonato de disodio, 4,4'-bis[[4-anilino-6-morfolino-1,3,5-triazin-2il]amino]estilben-2,2'-disulfonato de disodio y 4,4'-bis(2-sulfosilil)bifenilo de disodio.

Catalizador de Blanqueo:

Las composiciones detergentes de acuerdo con la invención pueden comprender un sistema de blanqueo eficaz en peso. Dichos sistemas normalmente no utilizan el percarbonato convencional y el enfoque de activador de blanqueo.

45

Se puede usar la presente invención en una formulación que se usa para blanqueo al aire, o en un sistema de catalizador de blanqueo al aire. Los complejos apropiados y los precursores de moléculas orgánicas (ligando) para la formación de complejos se encuentran disponibles para el trabajador experto, por ejemplo, en: los documentos WO 98/39098; WO 98/39406, WO 97/48787, WO 00/29537; WO 00/52124 y WO 00/60045, incorporados por referencia. Un ejemplo de un catalizador preferido es un complejo de metal de transición de un ligando MeN4Py (N,N-bis(piridin-2-il-metil)-1-1-bis(piridin-2-il)-1-aminoetano). Los materiales de catalizador de bispidon apropiados y su acción se describen en el documento WO 02/48301.

50

- También se pueden emplear fotoblanqueadores. En el contexto de la presente invención, un "fotoblanqueador" es cualquier especie química que forme una especie de blanqueador reactivo tras la exposición a luz solar, y preferentemente no se consume de forma permanente en la reacción. Los foto-blanqueadores preferidos incluyen fotoblanqueadores de oxígeno singlete y fotoblanqueadores de radicales. Los fotoblanqueadores de oxígeno singlete apropiados pueden estar seleccionados entre compuestos de ftalocianina solubles en agua, en particular compuestos de ftalocianina metalados en los que el metal es Zr o Al-Z1 en la que Z1 es un haluro, sulfato, nitrato, carboxilato, alcanoato o ión hidroxilo. Preferentemente, la ftalocianina tiene 1-4 grupos SO₃X unidos covalentemente a la misma, en la que X es un metal alcalino o ión de amonio. Dichos compuestos se describen en el documento WO 2005/014769 (Ciba).
- 5
- 10 Cuando está presente, normalmente el catalizador de blanqueador se incorpora en una cantidad de aproximadamente un 0,0001 a aproximadamente un 10 % en peso, preferentemente de aproximadamente un 0,001 a aproximadamente un 5 % en peso.

Perfume

- Considerando que la composición de la presente invención está diseñada para su uso en cantidades muy bajas de dosificación de producto, resulta ventajoso garantizar que el perfume se emplea de forma eficaz.
- 15
- Una forma particularmente preferida de garantizar que el perfume se emplea de forma eficaz consiste en usar un perfume encapsulado. El uso de un perfume que está encapsulado reduce la cantidad de vapor de perfume que se produce por parte de la composición antes de la dilución. Esto es importante cuando la concentración de perfume aumenta para permitir que la cantidad de perfume por lavado se mantenga en un nivel razonablemente elevado.
- 20 Incluso resulta más preferido que el perfume no solo esté encapsulado sino que también el perfume encapsulado se proporcione con un coadyuvante de deposición para aumentar la eficacia de la deposición de perfume y la retención sobre los tejidos. Preferentemente, el coadyuvante de deposición se une al encapsulado por medio de un enlace covalente, entrelazado o adsorción intensa, preferentemente por medio de un enlace covalente o entrelazado.

Ingredientes Opcionales Adicionales:

- Las composiciones de la invención pueden contener uno o más de otros ingredientes. Dichos ingredientes incluyen modificadores de viscosidad, agentes de estimulación de espuma, conservantes (por ejemplo, bactericidas), agentes de regulación de pH, polielectrolitos, agentes anti-contracción, agentes anti-arrugas, anti-oxidantes, filtros solares, agentes anti-corrosión, agentes que confieren distensión, agentes anti-estáticos y coadyuvantes de planchado. Las composiciones además pueden comprender colorantes, perlizadores y/o agentes de opacidad, y un colorante de tono.
- 25
- 30

Colorantes de tono

- Se puede usar un colorante de tono para mejorar el rendimiento de las composiciones usadas en el procedimiento de la presente invención. La deposición del colorante de tono se mejora cuando se usa en composiciones de la invención y de acuerdo con el procedimiento de la invención. Los colorantes preferidos son violetas o azules. Se piensa que la composición sobre los tejidos de una baja cantidad de un colorante de estos tonos enmascara el amarilleo de los tejidos. Otra ventaja de los colorantes de tono es que se pueden usar para enmascarar cualquier tinte de amarilleo en la proporción composición.
- 35

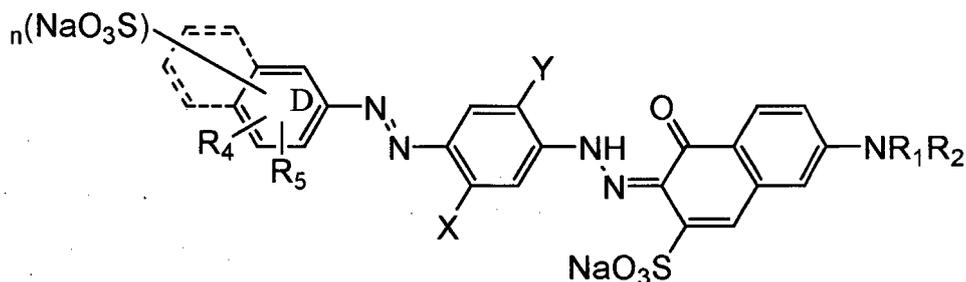
A continuación se comentan clases preferidas y apropiadas de colorantes.

Colorantes Directos:

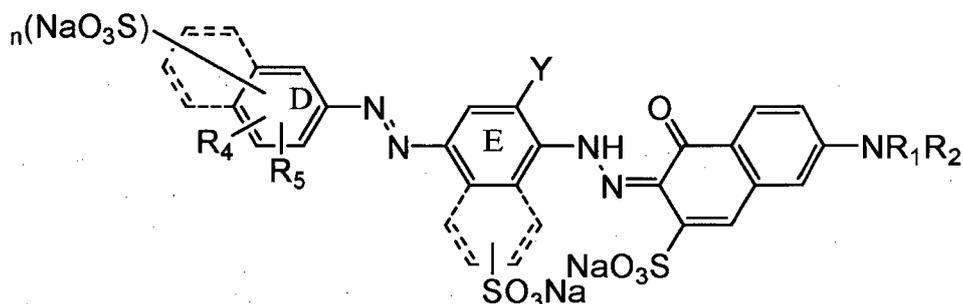
- Los colorantes directos (también conocidos como colorantes sustantivos) son una clase de colorantes solubles en agua que tienen una afinidad por las fibras y que se captan de forma directa. Se prefieren colorantes de violeta directo y azul directo.
- 40

Preferentemente, se usan colorantes bis-azo y tris-azo.

Del modo más preferido, el colorante es un violeta directo de las siguientes estructuras:



o



en la que:

- 5 el anillo D y E pueden ser de forma independiente naftilo o fenilo como se muestra;
 R_1 está seleccionado entre: hidrógeno y alquilo C_1-C_4 , preferentemente hidrógeno;
 R_2 está seleccionado entre: hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , fenilo sustituido o no sustituido y naftilo sustituido o no sustituido, preferentemente fenilo;
 R_3 y R_4 están seleccionados de forma independiente entre: hidrógeno o alquilo C_1-C_4 , preferentemente hidrógeno o metilo;
 10 X e Y están seleccionados de forma independiente entre: hidrógeno, alquilo C_1-C_4 y alcoxi C_1-C_4 ; preferentemente el colorante tiene X = metilo; e Y = metoxi y n es 0, 1 o 2, preferentemente 1 o 2.

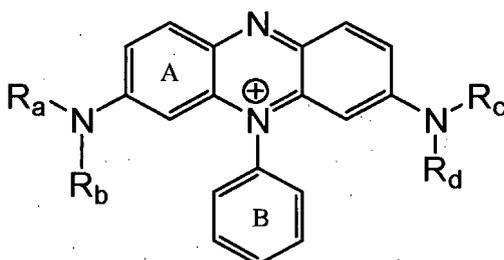
15 Los colorante preferidos son violeta directo 7, violeta directo 9, violeta directo 11, violeta directo 36, violeta directo 31, violeta directo 35, violeta directo 40, violeta directo 51 y violeta directo 99. Se pueden usar colorantes que contengan bis-azo cobre tal como violeta directo 66. Los colorantes basados en bencideno son menos preferidos. Preferentemente, el colorante directo está presente en un 0,00001 a un 1 % en peso, más preferentemente de un 0,00001 % en peso a un 0,0010 % en peso de la composición.

En otra realización, el colorante directo puede estar unido de forma covalente al fotoblanqueador, por ejemplo como se describe en el documento WO 2006/024612.

20 **Colorantes ácidos:**

Los colorantes ácidos sustantivos para algodón suponen un beneficio para las prendas de ropa que contienen algodón. Los colorantes y mezclas de colorantes preferidos son azules o violetas. Los colorantes ácidos preferidos son:

- (i) colorantes de azina, en los que el colorante tiene la siguiente estructura nuclear:



25

en la que R_a, R_b, R_c y R_d están seleccionados entre: H, una cadena alquílica C1 a C7 lineal o ramificada, bencilo, fenilo y naftilo.

el colorante está sustituido con al menos un grupo SO₃⁻ o -COO⁻; el anillo B no contiene un grupo con carga negativa o su sal;

5 y el anillo A además puede estar sustituido para formar un naftilo;

el colorante está opcionalmente sustituido por grupos seleccionados entre: amina, metilo, etilo, hidroxilo, metoxi, etoxi, fenoxi, Cl, Br, I, F y NO₂.

Los colorantes de azina preferidos son: azul ácido 98, violeta ácido 50 y azul ácido 59, más preferentemente violeta ácido 50 y azul ácido 98.

10 Otros colorantes ácidos que no son de azina preferidos son violeta ácido 17, negro ácido 1 y azul ácido 29.

Preferentemente, el colorante ácido está presente en un 0,0005 % en peso a un 0,01 % en peso de la formulación.

Colorantes hidrófobos:

15 La composición puede comprender uno o más colorantes hidrófobos seleccionados entre benzodifuranos, metino, trifenilmetanos, naftilimidaz, pirazol, naftoquinona, antraquinona y cromóforos de colorantes mono-azo o di-azo. Los colorantes hidrófobos son colorantes que no contienen ningún grupo de solubilización en agua. Los colorantes hidrófobos pueden estar seleccionados entre los grupos de colorantes dispersos y de disolvente. Se prefieren antraquinona azul y violeta y colorante mono-azo.

Los colorantes preferidos incluyen violeta de disolvente 13, violeta disperso 27, violeta disperso 26, violeta disperso 28, violeta disperso 63 y violeta disperso 77.

20 Preferentemente, el colorante hidrófobo está presente en un 0,0001 % en peso a un 0,005 % en peso de la formulación.

Colorantes básicos:

25 Los colorantes básicos son colorantes orgánicos que transportan una carga neta positiva. Se depositan sobre algodón. Son de utilidad particular para su uso en la composición que contiene tensioactivos predominantemente catiónicos. Los colorantes pueden estar seleccionados entre colorantes de violeta básico y azul básico en el Colour Index International.

30 Los ejemplos preferidos incluyen colorantes básicos de triarilmetano, colorante básico de metano, colorantes básicos de antraquinona, azul básico 16, azul básico 65, azul básico 66, azul básico 67, azul básico 71, azul básico 159, violeta básico 19, violeta básico 35, violeta básico 38, violeta básico 48; azul básico 3, azul básico 75, azul básico 95, azul básico 122, azul básico 124, azul básico 141.

Colorantes reactivos:

Los colorantes reactivos son colorantes que contiene un grupo orgánico capaz de reaccionar con celulosa y unir el colorante a la celulosa con un enlace covalente. Se depositan sobre algodón.

35 Preferentemente, el grupo reactivo está hidrolizado o un grupo reactivo de los colorantes se ha hidrolizado con una especie orgánica tal como un polímero, para unir el colorante a esta especie. Los colorantes pueden estar seleccionados entre colorantes de violeta reactivo y azul reactivo listados en el Colour Index International.

Los ejemplos preferidos incluyen azul reactivo 19, azul reactivo 163, azul reactivo 182 y azul reactivo, azul reactivo 96.

Conjugados de colorante:

40 Los conjugados de colorante se forman por medio de unión de colorantes directos, ácidos o básicos a polímeros o partículas por medio de fuerzas físicas. Dependiendo de la elección del polímero o partícula, se depositan sobre algodón o tejidos sintéticos. El documento WO 2006/055787 proporciona una descripción.

45 Los colorantes particularmente preferidos son: violeta directo 7, violeta directo 9, violeta directo 11, violeta directo 26, violeta directo 31, violeta directo 35, violeta directo 40, violeta directo 41, violeta directo 51, violeta directo 99, azul ácido 98, violeta ácido 50, azul ácido 59, violeta ácido 17, negro ácido 1, azul ácido 29, violeta de disolvente 13, violeta disperso 27, violeta disperso 26, violeta disperso 28, violeta disperso 63, violeta disperso 77 y sus mezclas.

Se puede usar un colorante de tono en ausencia de un fluorescente, pero se prefiere especialmente el uso de un colorante de tono en combinación con un fluorescente, por ejemplo con el fin de reducir el amarilleo debido a cambios químicos en el fluorescente adsorbido.

Aditivos e secuestrantes

De manera opcional, las composiciones detergentes también pueden contener cantidades relativamente bajas de un aditivo detergente orgánico o un material secuestrante. Los ejemplos incluyen metales alcalinos, citratos, succinatos, malonatos, succinatos de carboximetilo, carboxilatos, policarboxilatos y poli(carboxilatos de acetilo). Los ejemplos específicos incluyen sales de sodio, potasio y litio de ácido oxidisuccínico, ácido mellítico, poli(ácidos benceno carboxílicos) y ácido cítrico. Otros ejemplos son DEQUEST™, agentes secuestrantes de tipo fosfonato orgánico comercializados por Thermphos y alcanohidroxi fosfonatos.

Otros aditivos orgánicos apropiados incluyen polímeros de peso molecular elevado y copolímeros conocidos por tener propiedades de aditivo. Por ejemplo, dichos materiales incluyen poli(ácido acrílico), poli(ácido maleico) y poli(ácido acrílico)/poli(ácido maleico) y sus sales, tales como las comercializadas por BASF con el nombre de SOKALAN™.

Si se utilizan, los materiales aditivos orgánicos pueden comprender de aproximadamente un 0,5 % a un 20 % en peso, preferentemente de un 1 % en peso a un 10 % en peso de la composición. El nivel de aditivo preferido es menor de un 10 % en peso, y preferentemente menor de un 5 % en peso de la composición. Un secuestrante preferido es HEDP (ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfónico), por ejemplo comercializado como Dequest 2010. También apropiado pero menos preferido ya que proporciona resultados limpiadores inferiores es Dequest®2066 (ácido dietilentriamino penta(metilen fosfónico) o DTPMP de heptasodio.

Tampones

Además de TEA de un 1 %, se prefiere la presencia de un tampón para el control de pH; tampones preferidos son MEA y TEA. Preferentemente, se usan en la composición en cantidades de un 5 a un 15 % en peso, incluyendo TEA de un 1 %.

Estructurantes Externos

La composición puede tener su reología modificada por medio del uso de un material o materiales que formen una red de estructuración en la composición. Los estructurantes apropiados incluyen aceite de ricino hidrogenado, celulosa microfibrada y estructurantes de base natural tal como fibra de pulpa de cítrico. La fibra de pulpa de cítrico es particularmente preferida, especialmente si se incluye la enzima lipasa en la composición.

Señales visuales

Las composiciones pueden comprender, y preferentemente comprenden, señales visuales de material sólido que no se disuelve en la composición. Preferentemente, se usan en combinación con un estructurante externo para garantizar que permanecen en suspensión. Las señales visuales preferidas son señales lamelares formadas a partir de una película polimérica y que comprenden posiblemente ingredientes funcionales y que pueden no ser estables si se exponen al líquido alcalino. Las enzimas y los catalizadores de blanqueadores son ejemplos de dichos ingredientes. También perfume, en particular perfume microencapsulado.

Envasado y dosificación

Los líquidos se pueden envasar como dosificaciones unitarias en película polimérica adaptada para que sea insoluble hasta que se añaden al agua de lavado. Los líquidos más preferidos se proporcionan en paquetes plásticos de multi-uso con un cierre superior o inferior. Se puede proporcionar una medida de dosificación con el paquete, ya sea en forma de pasta de recubrimiento o como sistema integrado.

Procedimiento de uso

Siguiendo las consideraciones del documento WO 2009/153184, se pretende que los líquidos de acuerdo con la invención se formulen con el fin de permitir la dosificación de los mismos en una lavadora normal automática de carga frontal en una cantidad de dosificación de 20 ml. El bajo nivel de tensioactivo de lavado se compensa por la presencia de enzimas, el polímero estable de desprendimiento de suciedad y los ingredientes adicionales opcionales limpiadores de alta eficacia, tales como EPEI. No obstante, la invención también resulta apropiada para los niveles de dosificación más convencionales de aproximadamente 35 ml. Para obtener líquidos apropiados de este tipo, todo lo que se requiere es añadir agua adicional y posiblemente perfume al líquido de tipo 20 ml. Los polímeros de desprendimiento de suciedad reivindicados también son estables en estas composiciones más diluidas.

A continuación, se describe la invención de forma adicional con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos**50 Evaluación de Desprendimiento de suciedad (DMO):**

DMO es aceite de motor sucio. Se disolvió el polímero de desprendimiento de suciedad o se dispersó en bases de detergente líquido alcalino concentrado para preparar las composiciones detergentes líquidas alcalinas

ES 2 538 997 T3

concentradas que se proporcionan en la Tabla 1.

MPG	es mono propilen glicol.
TEA	es trietanolmina.
NI 7EO	es etoxilato de alcohol C12-C15 Neodol® 25-7 no iónico 7EO (de Shell Chemicals)
Ácido LAS	es ácido alquilbencen sulfónico lineal C12-C14
Prifac® 5908	es un ácido graso laurico saturado de Croda.
SLES 3EO	es lauril éter sulfato de sodio con 3 moles de EO.
Empigen® BB	es una alquil betaína de Hunstman (dimetil carbobetaina de coco).
EPEI	es Sokalan HP20 - un polímero limpiador de polietilen imina etoxilada: PEI(600) 20EO de BASF.
Perfume	es perfume que no contiene aceite.
SRP	es un polímero de desprendimiento de suciedad.
PCF	fibra de cítrico Herbacel AQ plus, un material de fruta cítrica en forma de polvo de Herba foods.
SLES 1 EO	es Lauril Éter Sulfato de Sodio con una media de 1 EO.
Prifac® 5908	es ácido graso laurico saturado de Croda.
MEA	es Monoetanolamina.
NaOH	es una solución de hidróxido de sodio de un 47 %.
Dequest® 2066	es ácido dietilentriamino penta(metilen fosfónico) (o DTPMP de heptasodio)
Dequest® 2010	es HEDP (ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico).
Lipex®	es Lipex 100L de Novozymes.
Carezyme®	es una celulasa de Novozymes.
Stainzyme 12L	es una amilasa formulada para líquidos de Novozymes.
Mannaway	es una mananasa de Novozymes.

Tabla 1: Composiciones líquidas detergentes

Componente	Composición A (5x) Ingrediente (como 100 % activo) %	Composición B (3x) Ingrediente (como 100 % activo) %
Agua Desmineralizada (inicial - más añadida cuando se ajusta el pH)	27,85	45,91
MPG	20,00	20,00
TEA	2,00	1,14
NI 7EO	12,74	7,28
Ácido LAS	8,49	4,85
Prifac® 5908	1,50	0,86
SLES 3EO	4,24	2,42
Empigen® BB	1,50	0,86
EPEI	5,50	3,14
SRP	3,75	2,14
Perfume	2,43	1,39
Orificio de ajuste de pH*	10,00	10,00
TOTAL	100,00	100,00

* que comprende NaOH para el pH requerido, y equilibrio de agua desmineralizada. Esencialmente la Composición B 3x es una dilución de la Composición A 5x (es decir, la concentración x20/35 en porcentaje de ingrediente 5x). Una composición 5x es una diseñada para tener una dosis recomendada por lavado de 20 ml; Una composición 3x es una que tiene una dosis recomendada por lavado de aproximadamente 35 ml. Las excepciones al escalado entre las Composiciones A y B son la cantidad de agua y la cantidad de hidrotropo MPG que se ha mantenido en un 20 % para ambas composiciones.

- 5 Las composiciones, que comprenden el polímero, se almacenaron para permitir que el polímero quedara expuesto a las condiciones en las cuales puede experimentar hidrólisis, con la consiguiente reducción del rendimiento de desprendimiento de suciedad.

De este modo, mientras se afirma que la cantidad teórica de polímero dosificado en el lavado es de 50 ppm, la cantidad actual usada tras el almacenamiento habría sido inferior debido a la degradación del polímero durante el almacenamiento.

10

Procedimiento de Lavado

Se llevaron a cabo todos los lavados y pre-lavados en un Tergotómetro que contenía 1 litro de licor de agua a 25 °C. Se prepararon los licores de lavado usando agua a 26 °FH. La velocidad del Tergotómetro se ajustó en 100 oscilaciones/minuto para todos los pre-lavados y lavados.

- 5 Se añadió 1,3 g/l de la Composición A o 2,3 g/l de la Composición B a agua para preparar un licor de lavado.

- Se llevaron a cabo dos pre-lavados de 30 minutos de muestras de ensayo de poliéster tricotadas con materiales fibrosos de poliéster y algodón de manera que el peso total de tejido fuera de 40 g y la proporción de algodón : poliéster fuera de 1:1. Tras cada pre-lavado, se aclaró el tejido dos veces (durante 20 segundos) en agua a 26 °FH y se secó. Se usó material fibroso nuevo para cada pre-lavado (y posterior lavado). Una vez que se hubieron secado las muestras de ensayo de poliéster, tras el segundo pre-lavado, se mancharon usando una gota de aceite de motor sucio (DMO) añadido con una pipeta de vidrio desechable. Se extendieron las manchas rápidamente con la mano con el fin de contribuir a la disipación y para garantizar una mancha uniforme, y se dejó durante la noche antes del lavado. Se incluyeron tres réplicas de muestras de ensayo de poliéster manchadas en cada lavado; se llevaron a cabo tres lavados repetidos.
- 10
- 15 Se midió el valor de ΔE de la mancha residual seca (con respecto al sustrato limpio no manchado, es decir, poliéster tricotado) usando un espectrofotómetro de reflectancia XE Hunterlab Ultrascan equipado con un filtro UV a 420 nm. Se incluyó la reflectancia especular.

Identificación de la estabilidad polimérica

- Para someter a ensayo la resistencia de un polímero a hidrólisis, se incluyó la muestra en la composición B y posteriormente se almacenó a 60 °C en recipientes de vidrio sellado durante 8 días. Se sometió la muestra periódicamente a RMN ¹H. Se define el tiempo hasta el fallo como la pérdida significativa de picos poliméricos como viene determinado por medio del examen de señales aromáticas de RMN-¹H en la región de 7,9-8,1 ppm, que corresponde a las señales de protón aromáticas. Los inventores usan el término "significativo" cuando las señales que aparecen (nuevas, ya que son el producto de ruptura) debido a las señales aromáticas de moléculas pequeñas son mayores que el resto (señales de protón aromáticas de polímero original), lo cual, los inventores han definido como el punto de fallo de un polímero. Las composiciones presentaron una cantidad de polímero suficiente para proporcionar al lavado, cuando están recién preparadas, 50 ppm de polímero y se sometieron a regulación de pH con TEA hasta pH 8. Los inventores han mostrado - véase el ejemplo 1b y 1c - que la estabilidad de almacenamiento actual de un SRP está en línea con la predicha por el ensayo acelerado. La cantidad de polímero 3x (composición B) es de un 2,14 % y en 5x (composición A) es de un 3,75 % en peso.
- 20
- 25
- 30

Ejemplos Comparativos

Para ilustrar el problema, los inventores sometieron a ensayo en primer lugar parte de los polímeros de la técnica anterior y parte de los polímeros a través de uso público. Estos incluyeron el polímero Texcare®SRN 170 como se divulga en el documento WO 2009/153184. Los resultados se proporcionan en la Tabla 2.

35

Tabla 2

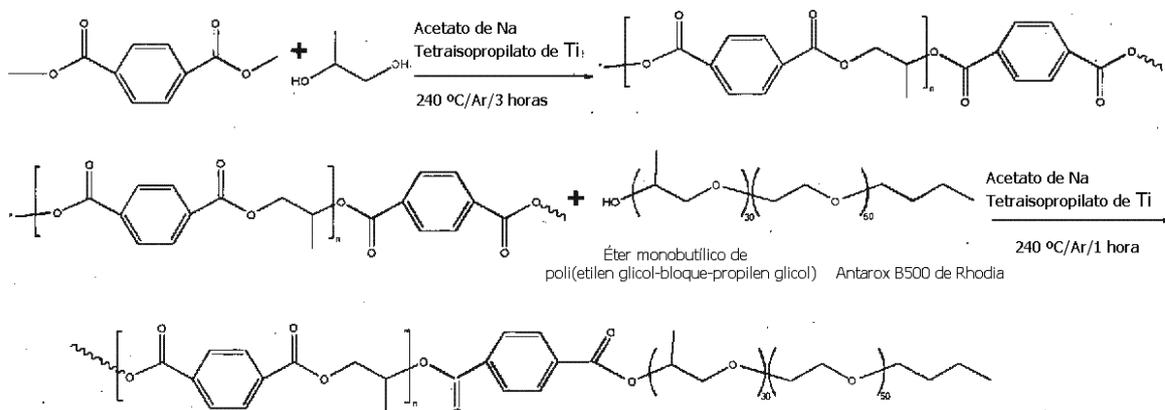
Nombre de polímero	Suministrador	Ingrediente activo (% en peso)	Probables componentes básicos	Mn	Tiempo hasta el fallo (horas)
Texcare® SRN170	Clariant	70	PEG-(TA-PG)	1.702	24
Texcare® SRN240	Clariant	40	PEG-(TA-PG)	7.220	72
Texcare® SRN300	Clariant	100	PEG-(TA-PG)(TA-PEG)	11.512	24
Marloquest® L235M	Sasol	70	PEG-PG-(TA-PG)	2.815	24
Marloquest® HSCB	Sasol	70	PEG-(TA-EG)	3.311	24
Repelotex® Crystal	Rhodia	70	PEG-(TA-PG)	1.868	24

De estos, únicamente SRP con aceptabilidad marginal es Texcare SRN®240. No obstante, este polímero no se disuelve fácilmente en las composiciones detergentes alcalinas que comprenden hasta un 40 % de tensioactivo y EPEI, por eso es difícil para formar un líquido isotrópico usándolo como niveles en exceso de un 1 %.

40

Los siguientes son procedimientos preparativos y resultados de ensayo de identificación para seis polímeros apropiados para su uso en la invención:

Ejemplo 1 - Síntesis de poliéster de tereftalato con remate terminal de EO y bloque de PO / propano diol usando un procedimiento de reacción de 2 etapas



5

Usando un matraz de fondo redondo de 100 ml de 3 bocas equipado con un termómetro digital, entrada de argón y borboteador conectado a un condensador de aire, se pesaron dimetil tereftalato (3,88 g, 0,02 mol) y 1,2-propano diol (3,35 g, 0,04 mol) en el interior del matraz, que también contenía una barra agitadora magnética. También se añadieron tetraisopropilato de titanio de catalizador de condensación (0,004 g, $1,4 \times 10^{-5}$ mol) y acetato de sodio (0,0074 g, 9×10^{-5} mol). Se calentaron los contenidos hasta una temperatura de 240 °C a 260 °C bajo corriente constante de argón y agitación constante. Cuando la temperatura de la mezcla fundida en el matraz alcanzó 160 °C, se destiló metanol, indicando que tuvo lugar la policondensación. El calentamiento continuó hasta que la temperatura de la mezcla alcanzó 240 °C, lo cual se mantuvo durante 3 horas. A continuación, se permitió el enfriamiento de los contenidos del matraz hasta aproximadamente 140 °C, momento en el que se añadió Antarox B500 (suministrado por Rhodia) (6 g, 0,003 mol) al matraz. Antarox B500 es un copolímero de bloques con un bloque con remate terminal de n-butilo de 50 unidades de óxido de etileno polimerizado con un bloque de 30 unidades de óxido de propileno. El extremo de óxido de propileno del polímero es hidrófobo. A continuación, se recalentó la mezcla hasta 240 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. Se purificó el producto por medio de sublimación para eliminar cualquier tereftalato de dimetilo residual. Rendimiento final = 6,6 g.

10

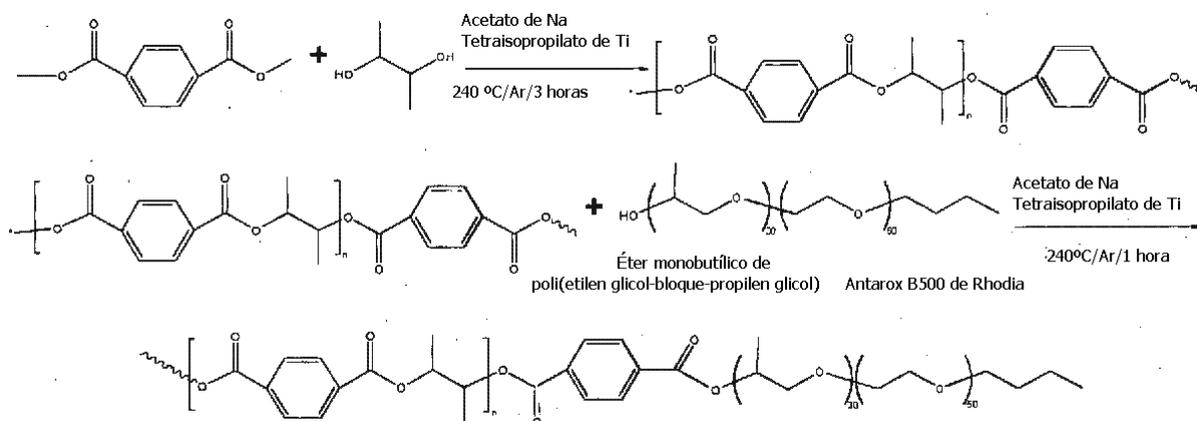
15

20 RMN-¹H (CDCl₃) - indica n = 7,7

TD-SEC (THF) - Mn medio = 1.616; Mw medio = 2.904; PD medio = 1,8.

PD = polidispersidad = Mw/Mn

Ejemplo 2 - Síntesis de poliéster SRP de tereftalato con remate terminal de EO y bloque de PO / 2,3-butanodiol usando un procedimiento de reacción de 2 etapas



25

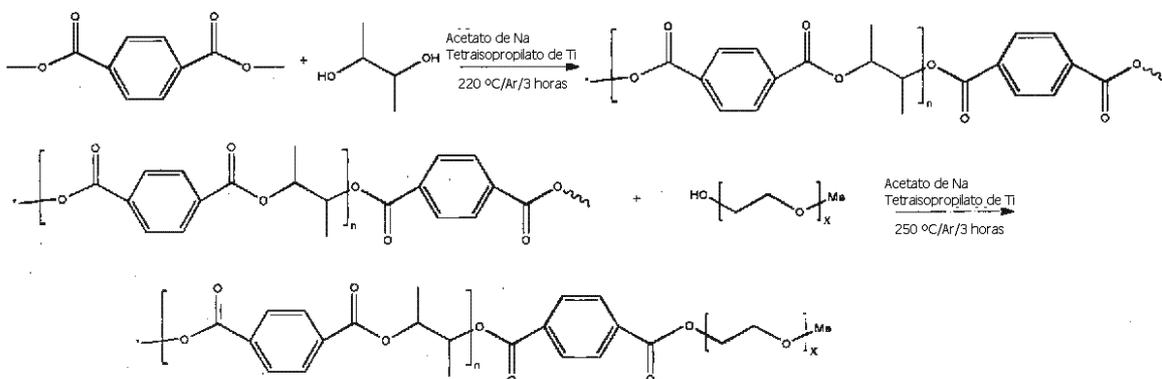
El 2,3-butanodiol usado fue una mezcla de las formas racémicas y meso de Aldrich: B84904, 2,3-Butanodiol 98 %, N° CAS 513-89-5.

Usando un matraz de fondo redondo de 100 ml de 3 bocas equipado con un termómetro digital, entrada de argón y borboteador conectado a un condensador de aire, se pesaron dimetiltereftalato (11,64 g, 59,94 mmol) y 2,3-butanodiol (10,80 g, 119,89 mmol) en el interior del matraz, que también contenía una barra agitadora magnética. También se añadieron tetraisopropilato de titanio de catalizador de condensación (3 gotas) y acetato de sodio (2 pequeñas espátulas). Se calentaron los contenidos del matraz bajo corriente constante de argón y agitación constante. Cuando la temperatura de la mezcla fundida en el matraz alcanzó 160 °C, se destiló metanol, indicando que tuvo lugar la policondensación. El calentamiento continuó hasta que la temperatura de la mezcla alcanzó 240 °C, lo cual se mantuvo durante 2,75 horas. A continuación, se permitió el enfriamiento de los contenidos del matraz hasta aproximadamente 140 °C, momento en el que se añadió AntaroX B500 (suministrado por Rhodia) (11,99 g, 5,99 mmol) al matraz y tres gotas adicionales de tetraisopropilato de titanio. Se recalentó la mezcla hasta 250 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 2,5 horas. Se purificó el producto por medio de sublimación para eliminar cualquier dimetiltereftalato residual. Rendimiento final = 18,9 g.

RMN-¹H (D₂O) - Los datos acelerados en la Composición B líquida para Lavado de Ropa concentrada y tamponada con TEA a pH 8 y mantenida a 60 °C durante 8 días (usando RMN-¹H como herramienta de seguimiento de la estabilidad del polímero) han mostrado que el polímero del ejemplo 1 es hidrolíticamente estable.
TD-SEC (THF) - Mn medio = 4.800; Mw medio = 14.150; PD medio = 2,95.

Ejemplo 3 - Síntesis de poliéster de tereftalato con remate terminal de éter metílico de poli(etilen glicol) 2000/2,3-butanodiol usando un procedimiento de reacción de 2 etapas

Usando un matraz de fondo redondo de 100 ml de 3 bocas equipado con un termómetro digital, entrada de argón y borboteador conectado a un condensador de aire, se pesaron dimetiltereftalato (11,64 g, 59,94 mmol) y 2,3-butanodiol (10,80 g, 119,89 mmol) en el interior del matraz, que también contenía una barra agitadora magnética. También se añadieron tetraisopropilato de titanio de catalizador de condensación (3 gotas) y acetato de sodio (2 pequeñas espátulas). Se calentaron los contenidos del matraz bajo corriente constante de argón y agitación constante. Cuando la temperatura de la mezcla fundida en el matraz alcanzó 160 °C, se destiló metanol, indicando que tuvo lugar la policondensación. El calentamiento continuó hasta que la temperatura de la mezcla alcanzó 220 °C, lo cual se mantuvo durante 3 horas. A continuación, se permitió el enfriamiento de los contenidos del matraz hasta aproximadamente 140 °C, momento en el que se añadió éter metílico de poli(etilen glicol) 2000 (11,99 g, 5,99 mmol) al matraz y 2 gotas adicionales de tetraisopropilato de titanio. Posteriormente, se calentó la mezcla hasta 250 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 3 horas. Se purificó el producto por medio de sublimación para eliminar cualquier dimetiltereftalato residual. Rendimiento final = 20,0 g.



Caracterización del polímero del Ejemplo 3:

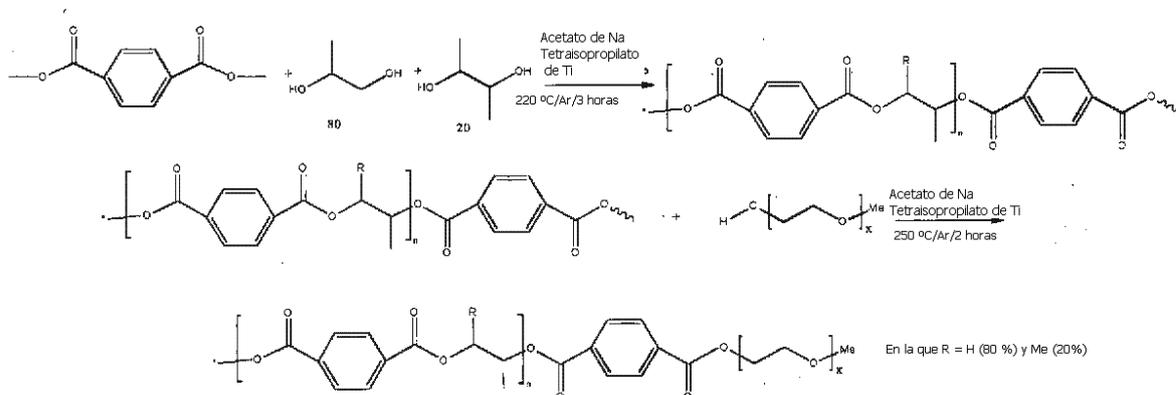
TD-SEC (THF) - Mn medio = 3.400; Mw medio = 4.230; PD medio = 1,23

Se comprobó que el polímero del Ejemplo 3 era hidrolíticamente estable en la Composición B líquida para Lavado de Ropa concentrada y tamponada con TEA a pH 8 a 60 °C durante 8 días (usando RMN-¹H (D₂O) como herramienta de seguimiento de la estabilidad del polímero).

Ejemplo 4 - Síntesis de poliéster de tereftalato con remate terminal de éter metílico de poli(etilen glicol) 2000/1,2 propanodiol (80 % en moles)/2,3-butanodiol usando un procedimiento de reacción de 2 etapas

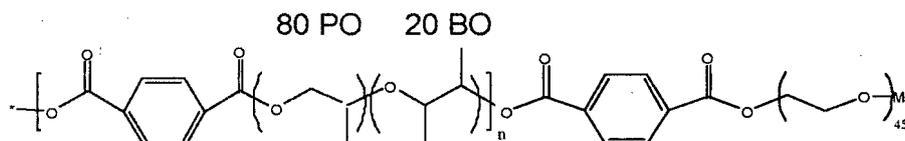
Usando un matraz de fondo redondo de 100 ml de 3 bocas equipado con un termómetro digital, entrada de argón y borboteador conectado a un condensador de aire, se pesaron dimetiltereftalato (10,0 g, 51,50 mmol) y 1,2-propanodiol (6,27 g, 82,40 mmol) y 2,3-butanodiol (1,86 g, 20,60 mmol) en el interior del matraz, que también contenía una barra agitadora magnética. También se añadieron tetraisopropilato de titanio de catalizador de condensación (3 gotas) y acetato de sodio (1 pequeña espátula). Se calentaron los contenidos del matraz bajo corriente constante de argón y agitación constante. Cuando la temperatura de la mezcla fundida en el matraz

- 5 alcanzó 160 °C, se destiló metanol, indicando que tuvo lugar la policondensación. El calentamiento continuó hasta que la temperatura de la mezcla alcanzó 220 °C, lo cual se mantuvo durante 3 horas. A continuación, se permitió el enfriamiento de los contenidos del matraz hasta aproximadamente 140 °C, momento en el que se añadió éter metílico de poli(etilen glicol) 2000 (10,30 g, 5,15 mmol) al matraz y 3 gotas adicionales de tetraisopropilato de titanio. Posteriormente, se calentó la mezcla hasta 250 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. Se purificó el producto por medio de sublimación para eliminar cualquier dimetiltereftalato residual. Rendimiento final = 14,5 g.



Caracterización del polímero del Ejemplo 4:

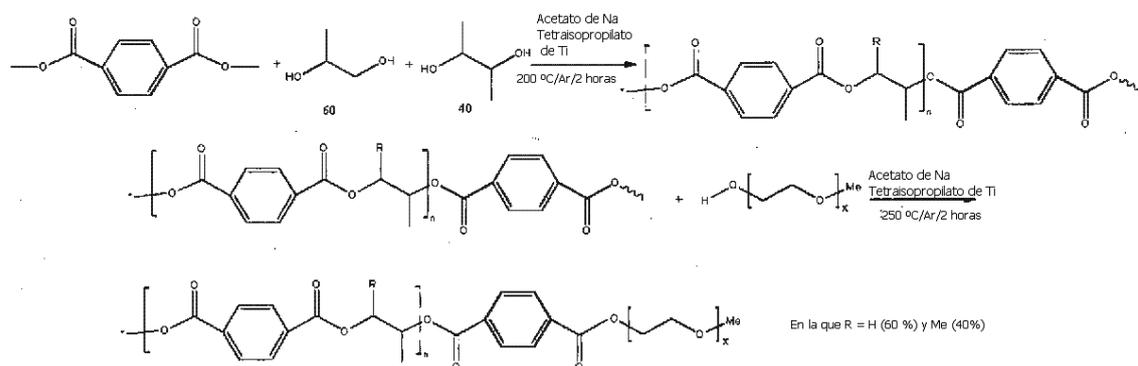
- 10 RMN-¹H (d⁶-acetona) - Composición PO:BO = 85,9:14,1.
 Nótese que la proporción teórica de 80:20 se encuentra que es 86:14 por medio de este estudio de RMN.
 TD-SEC (THF) - Mn medio = 2.130; Mw medio = 6.890; PD medio = 3,24.



- 15 Se comprobó que el polímero del Ejemplo 4 era hidrolíticamente estable en la Composición B Líquida para Lavado de Ropa tamponada con TEA hasta pH 8 y mantenida a 60 °C durante 8 días (usando RMN-¹H como herramienta de seguimiento de estabilidad del polímero).

Ejemplo 5 - Síntesis de poliéster de tereftalato con remate terminal de éter metílico de poli(etilen glicol) 2000/1,2-propanodiol (60 % en moles)/2,3-butanodiol usando un procedimiento de reacción de 2 etapas

- 20 Usando un matraz de fondo redondo de 100 ml de 3 bocas equipado con un termómetro digital, entrada de argón y borboteador conectado a un condensador de aire, se pesaron dimetiltereftalato (10,0 g, 51,50 mmol) y 1,2-propanodiol (4,70 g, 61,80 mmol) y 2,3-butanodiol (3,71 g, 41,20 mmol) en el interior del matraz, que también contenía una barra agitadora magnética. También se añadieron tetraisopropilato de titanio de catalizador de condensación (3 gotas) y acetato de sodio (1 pequeña espátula). Se calentaron los contenidos del matraz bajo corriente constante de argón y agitación constante. Cuando la temperatura de la mezcla fundida en el matraz alcanzó 160 °C, se destiló metanol, indicando que tuvo lugar la policondensación. El calentamiento continuó hasta que la temperatura de la mezcla alcanzó 200 °C, lo cual se mantuvo durante 2 horas. A continuación, se permitió el enfriamiento de los contenidos del matraz hasta aproximadamente 140 °C, momento en el que se añadió éter metílico de poli(etilen glicol) 2000 (10,30 g, 5,15 mmol) al matraz y 3 gotas adicionales de tetraisopropilato de titanio. Posteriormente, se calentó la mezcla hasta 250 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. Se purificó el producto por medio de sublimación para eliminar cualquier dimetiltereftalato residual. Rendimiento final = 13,6 g.



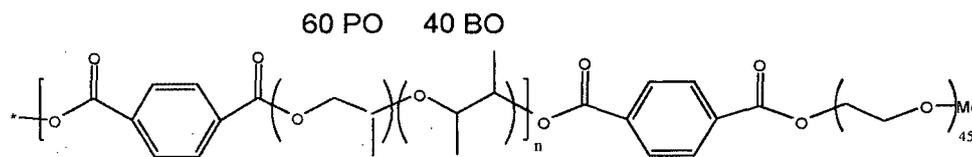
RMN-¹H (D₂O) - El polímero del Ejemplo 5 se mostró hidrolíticamente estable en la Composición B de líquido de lavado de ropa concentrada tamponada con TEA hasta pH 8 y mantenida a 60 °C durante 8 días (usando RMN-¹H como herramienta de seguimiento de la estabilidad del polímero).

5 **Caracterización:**

RMN-¹H (d⁶-acetona) - Composición PO:BO = 70,3:29,7

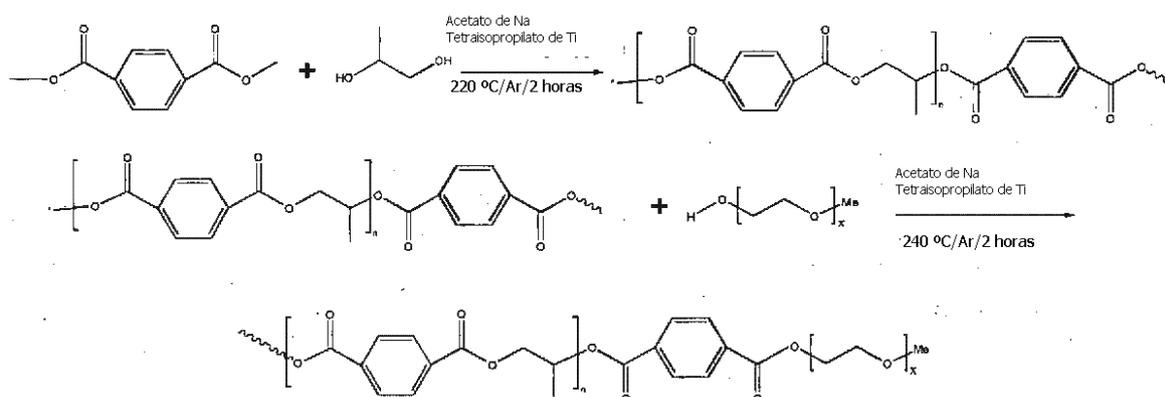
Nótese que la proporción teórica de 60:40 se encuentra que es 70:30 por medio de este estudio de RMN.

TD-SEC (THF) - Mn medio = 2.910; Mw medio = 10.530; PD medio = 3,61



10 **Ejemplo 6 - Síntesis de poliéster de tereftalato con remate terminal de éter metílico de poli(etilen glicol) 2000/1,2 propanodiol usando un procedimiento de reacción de 2 etapas**

Usando un matraz de fondo redondo de 100 ml de 3 bocas equipado con un termómetro digital, entrada de argón y borboteador conectado a un condensador de aire, se pesaron dimetiltereftalato (10,0 g, 51,50 mmol) y 1,2-propanodiol (7,84 g, 103,00 mmol) en el interior del matraz, que también contenía una barra agitadora magnética. También se añadieron tetraisopropilato de titanio de catalizador de condensación (3 gotas). Se calentaron los contenidos del matraz bajo corriente constante de argón y agitación constante. Cuando la temperatura de la mezcla fundida en el matraz alcanzó 160 °C, se destiló metanol, indicando que tuvo lugar la policondensación. El calentamiento continuó hasta que la temperatura de la mezcla alcanzó 220 °C, lo cual se mantuvo durante 2 horas. Se añadió una cantidad adicional de 1,2-propanodiol (2,0 g, 26,28 mmol) debido a la pérdida por evaporación. Se calentó la polimerización durante 1 hora adicional. A continuación, se permitió el enfriamiento de los contenidos del matraz hasta aproximadamente 140 °C, momento en el que se añadió éter metílico de poli(etilen glicol) 2000 (10,30 g, 5,15 mmol) al matraz y 3 gotas adicionales de tetraisopropilato de titanio y 1,2-propanodiol (1,0 g, 13,15 mmol). Posteriormente, se calentó la mezcla hasta 240 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. Se purificó el producto por medio de sublimación para eliminar cualquier dimetiltereftalato residual. Rendimiento final = 13,3 g.



TD-SEC (THF) - Mn medio = 2.700; Mw medio = 7.650; PD medio = 2,83

El polímero del ejemplo 6 se mostró que era hidrolíticamente estable en la composición B líquida de Lavado de Ropa concentrada tamponada con TEA hasta pH 8 (usando RMN-¹H como herramienta de seguimiento de la estabilidad del polímero).

5 Ejemplo 1 a

Se incluyó el polímero del Ejemplo 1 recién preparado en la composición detergente 1 de manera que la concentración de licor de lavado de polímero de desprendimiento de suciedad fuera de 100 ppm. El ejemplo comparativo C usó la mitad de la cantidad de Texcare® SRN170. La Tabla 3 muestra la eficacia de SRP que viene indicada por un bajo valor de ΔE.

10

Tabla 3

Ejemplo	ΔE
Ejemplo 1 a que usa Polímero del ejemplo 1	0,62
Ejemplo comparativo C	4,7

De este modo, parece que el polímero del Ejemplo 1 con polidispersidad menor de 3 tiene excelentes propiedades de desprendimiento de suciedad.

15

Se ha encontrado que este polímero es hidrolíticamente estable en la composición B líquida para Lavado de Ropa concentrada y tamponada con TEA hasta pH 8 (usando RMN-¹H -D₂O como herramienta de seguimiento de la estabilidad del polímero).

Ejemplos 1b y 1c y ejemplos comparativos D y E

20

Se sometió a ensayo el polímero del Ejemplo 1 en cuanto a propiedades de desprendimiento de suciedad tras el almacenamiento (8 días a 60 °C) y el suministro a partir de composiciones detergentes A (Ejemplo 1 b) y B (Ejemplo 1c) en un intervalo de pH. Se formaron las composiciones de control usando Texcare SRN®170 como ejemplos comparativos D y E. Se almacenaron las muestras en recipientes de vidrio cerrados con tapón roscado en un horno a 60 °C durante 8 días, o 37 °C durante 8 semanas.

Niveles de polímero (basado en la cantidad antes del almacenamiento) = 50 ppm

25

Los valores de datos que se proporcionan en las Tablas 4 y 5 están en ΔE (ΔE = 0 retirada completa de DMO; ΔE = 2 para suciedad lavada sin SRP en la formulación de pre-lavado).

Tabla 4 (60 °C)

pH	Ejemplo Comparativo D (Texcare SRN 170 en comp A)	Ejemplo 1 b (polímero del Ejemplo 1 en comp A)	Ejemplo comparativo E (Texcare SRN 170 en comp B)	Ejemplo 1c (polímero de Ejemplo 1 en comp B)
6,5	6,7	2	6,8	2,3
7,5	22,4	2,1	18,2	2,4
8,5	35,1	16	36,1	15,4

30

Se repitió el ejemplo comparativo D usando Texcare®SRN300 en lugar de Texcare®SRN170. El rendimiento tras el almacenamiento en condiciones ácidas proporcionó un ΔE excelente de 0,5. No obstante, tras el almacenamiento a pH 8,5 este disminuyó hasta 32,8. Un valor de ΔE mayor de 5 resulta inaceptable.

Tabla 5 (37 °C)

pH	Ejemplo Comparativo D (Texcare SRN 170 en A)	Ejemplo 1 b (polímero del Ejemplo 1 en comp A)	Ejemplo comparativo E (Texcare SRN 170 en comp B)	Ejemplo 1c (polímero de Ejemplo 1 en comp B)
6,5	2,3	1,1	3,0	1,5
7,5	16,2	1,4	11,1	1,6
8,5	37,7	29,0	38,9	23,8

35

A pH alcalino el rendimiento del polímero Texcare SRN170 disminuye de forma significativa. Como contraposición, el polímero de acuerdo con la invención mantiene un rendimiento excelente en condiciones alcalinas, en particular a pH por debajo de 8,5, incluso tras el almacenamiento en aquellas condiciones alcalinas en presencia de TEA.

Ejemplo 4a: Evaluación de desprendimiento de suciedad (DMO):

Se pre-disolvió/disolvió el polímero del Ejemplo 4 en la Composición A (5x base). Se llevaron a cabo dos pre-lavados antes de manchar con DMO y el posterior lavado durante 30 minutos en un tergotómetro a 25 °C. Se incluyó el polímero experimental de manera que la concentración en el licor de lavado fuera de 100 ppm.

5 $\Delta E = 3,15 \pm 0,65$

La misma composición con Texcare SRN170 @ 50 ppm:

$\Delta E = 4,7$ (cero significa eliminación completa de suciedad, ausencia de eliminación es 42)

Ejemplos 4a, 5a y Ejemplo Comparativo F que muestra un rendimiento de desprendimiento de suciedad tras envejecimiento acelerado

10 Se almacenaron los polímeros de los ejemplos 4 y 5 y un polímero comparativo, Texcare®SRN170, en una composición A de líquido detergente concentrada que contenía TEA de 1 % en recipientes de vidrio cerrados con tapón roscado en un horno a 60 °C durante 8 días. Posteriormente, se sometieron a ensayo en cuanto a rendimiento de desprendimiento de suciedad en tergotómetros usando una concentración de polímero de lavado de 50 ppm. Los resultados de ΔE se proporcionan en la Tabla 6 siguiente.

15 Todos los polímeros muestran un rendimiento excelente a pH 6,5; el rendimiento también fue muy bueno a pH 7,5 con la condición de que la proporción de butanodiol fuera menor de un 40 % del diol total.

Se apreció que tras el almacenamiento las composiciones que comprendían los polímeros de butano diol mostraron una mejor transparencia del líquido.

Tabla 6

pH	E.g. 4a	E.g. 5a	E.g. F Texcare ®SRN170
6,5	4,7	5,7	6,7
7,5	6,3	19,2	22,4
8,5	34,9	35,0	35,1

20 Con fines de comparación, una mancha lavada sin SRP en el prelavado tiene un valor de ΔE de 42. La eliminación completa de la mancha proporciona un ΔE de cero.

25 A pH alcalino el rendimiento del polímero Texcare®SRN170 disminuye de forma significativa. Por el contrario, los polímeros de acuerdo con la invención mantienen un buen rendimiento en condiciones alcalinas, en particular a un pH por debajo de 8,5, incluso tras el almacenamiento en esas condiciones alcalinas en presencia de TEA. La variación sometida a ensayo en la concentración de TEA no parece que tenga efecto alguno sobre el resultado de forma significativa.

Ejemplo 6a - Evaluación del Desprendimiento de suciedad (DMO):

30 Se incluyó el polímero del ejemplo 6 en la composición A de manera que la concentración de polímero de desprendimiento de suciedad en el licor de lavado fuera de 100 ppm.

La eficacia de retirada DMO de SRP viene indicada en la Tabla 7 por medio de un ΔE bajo. Los inventores han encontrado que existe una buena correlación entre el ensayo acelerado de 8 días a 60 °C y los datos de 8 semanas a 37 °C para el polímero almacenado en las composiciones A y B.

Tabla 7

Composición y polímero	Almacenamiento	ΔE
Comp A con Texcare®SRN 240	Recién preparada	1,2
Comp A con Polímero del Ejemplo 6	Recién preparada	1,5
Comp A con Texcare®SRN 240	Tras 8 semanas @ 37 °C / TEA pH 8	35
Comp A con Polímero del Ejemplo 6	8 días @ 60 °C / TEA pH 7,5	2,3
Texcare® SRN170 @ 50 ppm	Recién preparada	4,7

35 A partir de los espectros rmn, los inventores concluyen que el polímero del Ejemplo 6 que usa PEG 2K como remate terminal parece muy similar a Texcare®SRN 240 aparte de la proporción del(de los) bloque(s) terminal(es) del bloque medio polimérico. La evidencia sugiere que el Polímero del ejemplo 1 tiene un bloque medio más grande. El rmn analizó que la diferencia en los bloques medios entre Texcare®SRN240 y el polímero del Ejemplo 1 es que la proporción de unidades de bloque terminal con respecto a bloque medio con repetición n para Texcare®SRN 240 es

40

de 15 a 22, mientras que la proporción para el polímero del ejemplo 6 es aproximadamente la mitad de esto, de 7 a 9. El valor de n se puede calcular asumiendo uno o dos bloques terminales por cadena polimérica. Si hay dos bloques terminales, cada uno con las citadas 45 unidades EO, entonces el tamaño de los bloques medios y, por consiguiente, el valor de n es el doble, en comparación con un polímero con únicamente un bloque terminal de 45 unidades de EO.

No parece que Texcare® SRN 240 tenga ningún EO en el bloque medio polimérico, pero los inventores aprecian señales de mayor intensidad debido al(a los) bloque(s) terminal(es) PEO, los cuales, cuando se establece una proporción con el remate terminal de metoxi, se aproximan a alrededor de 42 unidades de repetición, lo que parece indicar que el fabricante (Clariant) usó MeO-PEG 2K como remate terminal.

Se ha identificado Texcare® SRN170 como bloques terminales de mPEG750 y PO en el bloque medio.

Texcare® SRN 300 contiene EO y PO en el bloque medio polimérico. También se pueden apreciar señales de intensidad más elevada para PEO, que podrían proceder de un PEO grande incorporado en el bloque medio y/o proceder del bloque terminal.

Texcare® SRN 240 muestra una estabilidad hidrolítica ligeramente mejor que Texcare® SRN 300 con TEA a pH 7 en la Composición B, pero ambos fallan de forma drástica a pH 8. Lo mismo resulta cierto para Texcare® SRN170.

Esto contrasta con la estabilidad mejorada a pH 8 usando TEA que los inventores apreciaron con el polímero del Ejemplo 6.

Ejemplo 6b

El ejemplo 6b es una composición que comprende el polímero 6 en la composición de base A y la composición comparativa F es una composición que comprende el polímero Texcare SRN®170 usado en el documento WO 2009/153184 también en la composición de base A. Se almacenaron estas composiciones durante 8 días en recipientes de vidrio sellados en un horno a 60 °C para permitir que el polímero quedara expuesto a condiciones aceleradas en las cuales pudiera experimentar hidrólisis, con la consiguiente reducción del rendimiento de desprendimiento de suciedad. Posteriormente, se sometieron a ensayo de lavado las composiciones potencialmente descompuestas. Los resultados se proporcionan en la Tabla 8. El procedimiento usado fue el mismo que para el Ejemplo 6a, exceptuando que la concentración de polímero se redujo a 50 ppm en el lavado.

Mientras se afirma que el nivel teórico de polímero dosificado al lavado es de 50 ppm, el nivel actual usado tras el almacenamiento habría sido menor debido a la degradación del polímero durante el almacenamiento.

Tabla 8

pH	Ejemplo 6b (polímero del Ejemplo 6 en la composición A)	Ejemplo comparativo F (Texcare® SRN170 en la Composición A)
6,5	4,1	6,7
7,5	2,3	22,4
8,5	34,9	35,1

Los Ejemplos 7 a 17 son composiciones líquidas detergentes isotrópicas y alcalinas que comprenden los polímeros estables de desprendimiento de suciedad descritos anteriormente.

Tabla 9

Formulación	E.g.7	E.g.8	E.g.9	E.g.10	E.g.11
Material	% como 100 %				
Ácido LAS	4,85	8,49	8,49	7,26	6,97
SLES 3EO	2,42	4,24	4,24	3,59	3,44
NI 7EO	7,28	12,74	12,74	10,85	10,41
Prifac® 5908	0,85	1,50	1,50	2,56	2,46
Empigen® BB	0,86	1,50	1,50	1,50	1,50
EPEI	3,10	5,50	5,50	5,50	5,50
SRP ¹		3,75			
SRP ²	2,10				
SRP ³			3,75		
SRP ⁴				3,68	
SRP ⁵					3,68
NaOH	0,07	0,07	0,07		
TEA	2,00	3,50	3,50		

(continuación)

Formulación	E.g.7	E.g.8	E.g.9	E.g.10	E.g.11
Material	% como 100 %				
MPG	15,00	20,00	20,00	15,38	14,76
Glicerina				4,27	4,10
Dequest® 2010			2,62		2,00
Fluorescente		0,10	0,10		
Proteasa		1,75	1,75		
Stainzyme® 12L		0,700	0,700		
Carezyme® 1000L					
Lipex® o Lipoclean® 100L	2,00	3,00	3,00	3,00*	3,00*
Mannaway®		0,70	0,70		
PCF	0,25	0,25	0,25	0,21	0,20
Conservante	0,16	0,01	0,01		
Perfume	1,39	2,43	2,43		
Aguas e impurezas	57,67	29,77	27,15	equilibrio	equilibrio
TOTAL	100	100	100	100	100

* Queda un orificio de un 3 % en la base para alojar la enzima de lipasa.

En los ejemplos 7 a 17:

- 5 SRP¹ es el polímero del Ejemplo 1
 SRP² es el polímero del Ejemplo 2
 SRP³ es el polímero del Ejemplo 3
 SRP⁴ es el polímero del Ejemplo 4
 SRP⁵ es el polímero del Ejemplo 5
 SRP⁶ es el polímero del Ejemplo 6

10

Tabla 10

Formulación	12	13	14	15	16	17
Material	% como 100 %					
Ácido LAS	7,22	4,81	4,81	3,21	3,21	14,17
SLES 1EO	9,02	6,01	6,01	4,01	4,01	8,97
NI 7EO	1,81	1,20	1,20	0,80	0,80	
Empigen® BB	0,86	0,86	0,57	0,86	0,38	0,86
EPEI	3,10	3,10	2,07	3,10	1,38	3,10
SRP ¹	2,10	2,10				
SRP ²			1,40	2,10		
SRP ⁶					0,93	2,10
NaOH	0,93	0,62	0,62	0,27	0,27	1,40
TEA						4,00
Solución de Ácido Cítrico	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,00
MPG	4,91	3,27	3,27	2,18	2,18	5,00
Fluorescente	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Savinase® Ultra 16L Ex	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Colorante	0,003	0,003	0,00	0,00	0,003	0,003
Perfume	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98
Agua y componentes secundarios	resto	resto	resto	resto	resto	resto
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	

REIVINDICACIONES

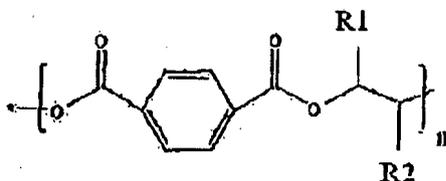
1. Una composición líquida detergente concentrada isotrópica alcalina y acuosa con un pH no diluido de al menos 7,8 y como máximo 9 que comprende:

- a) de un 10 a un 60 % en peso de tensioactivo no jabonoso,
- b) de un 0 a un 20 % en peso de hidrotropo,
- c) de un 0 a un 4 % en peso de jabón,
- d) de un 0 a un 10 % en peso de EPEI no iónico (polietilen imina etoxilada),
- e) al menos un 1 % en peso de trietanolamina,

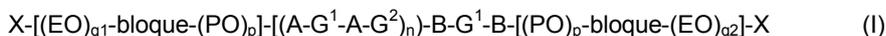
caracterizada porque en el líquido isotrópico alcalino se disuelve:

f) al menos un 1 % en peso, preferentemente al menos un 1,6 % en peso de un polímero de desprendimiento de suciedad no iónico sustantivo para poliéster del tipo E-M-L-E, donde el bloque medio M está conectado a un bloque E terminal hidrófilo general y los bloques E comprenden cada uno oligómeros de polietilen glicol con remate separados del bloque medio, con al menos 10 unidades de repetición de EO (óxido de etileno), estando los bloques terminales libres de enlaces de éster, ya sea directamente o por medio del resto L de unión que comprende el motivo:

B-Ar-B en el que B está seleccionado entre restos éster y Ar es 1,4-fenileno, y el bloque medio M comprende el motivo:

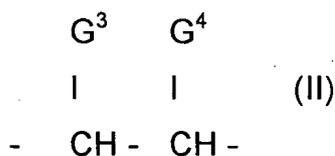


en la que R1 y R2 pueden ser iguales o diferentes y están seleccionados entre alquilo C1-C4, alcoxi C1-C4 e hidrógeno, con la condición de que R1 y R2 pueden no ser ambos hidrógeno, n es al menos 2, preferentemente más de 5, los enlaces de éster pueden formarse de otra forma alrededor (no mostrado), si están invertidos de ese modo entonces todos ellos están invertidos de ese modo, y en el que el polímero (f) tiene la fórmula general (I):



en la que EO es óxido de etileno (CH₂CH₂O);
 en la que PO es al menos un 80 % en peso de óxido de propileno (CH₂CH(CH₃)O) y preferentemente 100 % de unidades de PO;
 en la que p es un número de 0 a 60, y cuando p no es cero es preferentemente de 2 a 50, más preferentemente de 5 a 45, incluso más preferentemente de 6 a 40, todavía más preferentemente de 7 a 40 y del modo más preferido de 8 a 40, incluso de 11 a 35;
 en la que q1 y q2 es un número de 6 a 120, preferentemente de 18 a 80, del modo más preferido de 40 a 70, con la condición de que q2 sea mayor que p y preferentemente q2 sea al menos 1,5 veces tan grande como p;
 en la que X es un resto de remate, preferentemente seleccionado entre alquilo C₁₋₄, ramificado y no ramificado;
 en la que n es un número de 2 a 26; preferentemente de 5 a 15;
 A y B están seleccionados entre restos éster;
 cuando los restos A y B adyacentes a los bloques PO son ésteres, entonces es preferible que p no sea cero,
 alternativamente, es preferible que la proporción de (q1+q2):n sea de 4 a 10 y que q2 sea de 40 a 120;
 G¹ comprende 1,4-fenileno;
 G² es etileno sustituido;
 estando el polímero (f) modificado por al menos una de las modificaciones (I) a (iv):

- (i) p es un número de 2 a 50, más preferentemente de 5 a 45, incluso más preferentemente de 6 a 40, todavía más preferentemente de 7 a 40 y del modo más preferido de 8 a 40, incluso de 11 a 35;
- o
- (ii) la proporción de (q1+q2):n es de 4 a 10 y que q2 es de 40 a 120;
- o
- (iii) los restos G5 son todos etileno sustituido de fórmula (II)

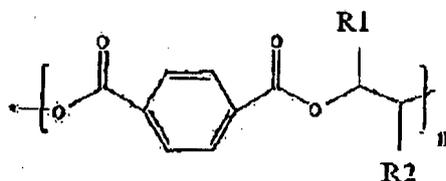


en la que G^3 y G^4 están seleccionados entre hidrógeno, alquilo C_{1-4} y alcoxi C_{1-4} , con la condición de que al menos uno de G^3 y G^4 no sea hidrógeno y de que al menos un 10 % de los grupos G^2 no tenga ni G^3 ni G^4 como hidrógeno,

o
(iv) combinaciones de dos o tres de las estrategias de impedimento estérico de las modificaciones (i), (ii) y (iii),

en la que la composición que comprende el polímero proporciona un desprendimiento de suciedad menor de un ΔE de 5 con DMO sobre poliéster tejido tras el almacenamiento del polímero en la composición detergente a 60 °C durante 8 días a un pH > 7,5.

2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polímero (f) comprende un polímero de desprendimiento de suciedad no iónico sustantivo para poliéster del tipo E-M-L-E, en el que el bloque medio M comprende el motivo:



en el que R1 y R2 pueden ser iguales o diferentes y están seleccionados entre alquilo C1-C4 e hidrógeno, con la condición de que R1 y R2 pueden no ser ambos hidrógeno, n es al menos 2, preferentemente más de 5, los enlaces éster pueden formarse de otra forma alrededor (no mostrado), si están invertidos de ese modo entonces todos ellos están invertidos de ese modo,

y los dos bloques terminales E comprende cada uno oligómeros de polietilen glicol con remate de alquilo separados del bloque medio,

con al menos 10 unidades de repetición de EO, estando los bloques terminales libres de enlaces de éster, y L es un resto de unión B-Ar-B en el que B es un resto éster y Ar es 1,4-fenileno, en el que el polímero tiene un peso molecular Mw de al menos 4000.

3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que R1 y R2 están seleccionados entre H y Me.

4. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior que comprende al menos un 5 % en peso de tensioactivo aniónico.

5. Una composición de acuerdo con cualquiera reivindicación anterior que comprende SLES (lauril éter sulfato de sodio).

6. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior que comprende LAS (sulfonato de alquil benceno lineal), estando LAS neutralizado, procedente de ácido LAS, al menos en parte, con TEA (trietanolamina).

7. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que el líquido tiene un pH no diluido de como máximo 8,4, incluso como máximo 8,2.

8. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior que comprende como máximo un 1,5 % en peso de tensioactivo jabonoso.

9. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior que comprende como máximo un 15 % en peso, preferentemente un 12 % en peso, de hidrotropo.

10. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior que comprende al menos un 1 % en peso de EPEI (d) no iónico y un total de al menos un 3 % en peso de (d) y el polímero (f) de desprendimiento de suciedad con impedimento estérico.

11. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior que comprende al menos una enzima.

12. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior que comprende al menos un 1 % en peso de secuestrante.

13. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en la que cuando G^3 y G^4 no son hidrógeno, entonces son restos metilo, preferentemente los restos metilo se disponen en configuración syn sobre el esqueleto de etileno -CH-CH- de los restos G^2 .

5 14. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polímero (f) es un polímero de desprendimiento de sujeción con la fórmula (1a):



en la que EO es óxido de etileno (CH_2CH_2O);

en la que PO es óxido de propileno ($CH_2CH(CH_3)O$);

10 en la que p es un número de 2 a 50, más preferentemente de 5 a 45, incluso más preferentemente de 6 a 40, todavía más preferentemente de 7 a 40 y del modo más preferido de 8 a 40, incluso de 11 a 35;

en la que q es un número de 6 a 120, preferentemente de 18 a 80, del modo más preferido de 40 a 70, con la condición de que q sea mayor que p.

15. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polímero (f) tiene la fórmula (1b):



15 en la que EO es óxido de etileno (CH_2CH_2O);

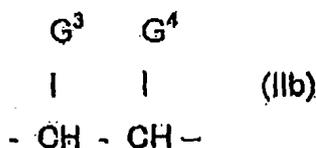
en la que PO es óxido de propileno ($CH_2CH(CH_3)O$);

en la que n es un número de 2 a 26

20 en la que p es un número de 0 a 60, cuando está presente preferentemente de 2 a 50, más preferentemente de 5 a 45, incluso más preferentemente de 6 a 40, todavía más preferentemente de 7 a 40 y del modo más preferido de 8 a 40, incluso de 11 a 35;

en la que q es un número de 6 a 120, preferentemente de 18 a 80, del modo más preferido de 40 a 70, con la condición de que q sea mayor que p;

en la que X es un resto de remate, preferentemente seleccionado entre alquilo C_{1-4} , ramificado y no ramificado; y los restos G^2 son todos etileno sustituido de fórmula (11b)



25 en la que G^3 y G^4 están seleccionados entre hidrógeno, alquilo C_{1-4} y alcoxi C_{1-4} , con la condición de que al menos uno de G^3 y G^4 no sea hidrógeno y de que al menos un 10 % de los grupos G^2 no tenga ni G^3 ni G^4 como hidrógeno. Preferentemente, cuando G^3 y G^4 no son hidrógeno, entonces son restos metilo. Preferentemente, los sustituyentes que no son H, más preferentemente los restos metilo, se disponen en configuración syn sobre el esqueleto de etileno -CH-CH- de restos G^2 .

16. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polímero (f) tiene la fórmula (1c)



35 en la que los bloques terminales consisten en unidades de $q1$ y $q2$ de óxido de etileno (EO) o (CH_2CH_2O);

en la que $q1$ es 0, o de 40 a 120, y $q2$ es de 40 a 120;

en la que X es un resto de remate, preferentemente seleccionado entre alquilo C_{1-4} , ramificado y no ramificado; en la que n es un número de 5 a 26;

en la que los restos de unión A son ésteres;

caracterizado porque la proporción de $(q1+q2):n$ es de 4 a como máximo 10, preferentemente de 5 a 8.