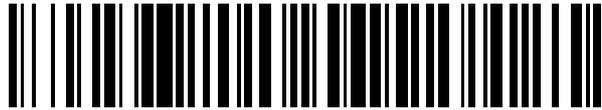


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 490**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/37** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2013 E 13723106 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.10.2015 EP 2850166**

54 Título: **Composiciones detergentes de lavado de ropa que comprenden polietilenimina polialcoxilada**

30 Prioridad:

**16.05.2012 EP 12168345**  
**23.01.2013 EP 13152414**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**18.01.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BATCHELOR, STEPHEN NORMAN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 556 490 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 de lavado de ropa que comprenden polietilenimina polialcoxilada

**Campo técnico**

5 La invención se refiere a composiciones detergentes de lavado de ropa que comprenden una polietilenimina alcoxilada, polímero antirredeposición (APR), y tensioactivos de detergencia, en particular tensioactivos de detergencia aniónicos y no iónicos.

**Antecedentes**

10 PEI etoxilado (PEI = polietilenimina) es conocido como un polímero de antirredeposición por el documento CA 121 0009. El material PEI(600)20EO con todos los grupos amino primarios y secundarios completamente sustituidos por polialcoxilación con EO<sub>20</sub> no es un buen APR para detergentes de lavado de ropa. Estos PEI alcoxilados usualmente se forman por reducción directa de óxido de etileno y/o óxido de propileno y la PEI se describe en el documento CA 1210009,

15 El documento EP 2050792 (DIC Corp) da a conocer la preparación de PEI más PEG monometil éter tosilado como intermedio en la preparación de una estructura de resina epoxídica PEG-PEI. Esta preparación se repite en el documento EP 2147733.

El documento JP 2007/099929 (Dainippon Ink & Chem.) da cuenta también de la adición de mono-metil éter PEG a PEI tosilado seguida de la adición de un monómero de estireno.

S. Xu y otros, (Macromolecular Bioscience vol. 7, págs. 968-74, 2007) usan mono-metil éter PEG tosilado como intermedio para preparar un PEI aromáticamente sustituido con grupos PEG unidos al anillo de bencilo.

20 En los documentos anteriores, la relación molar de mPEG a PEI usada es como mínimo 3:1, que debe dar una media de al menos 3 cadenas de polialcoxilo unidas a cada PEI.

25 Zhang & Lonnie (Chinese J. Chem., vol. 21, págs. 460-5, 2003) describen la preparación de copolímeros de bloque PEI-PEG y su dispersidad de arcilla. Los polímeros son polímeros tribloque formados por PEG (dimesilo) modificados divalentemente. Esto forma un retículo de PEO entre dos grupos PEI. Tal PEI reticulada no es deseable debido a su más baja eficiencia ponderal.

En el lavado de ropa se usan ampliamente formulaciones que no contienen no iónicos, especialmente para formulaciones bajas en jabonaduras adecuadas para lavadoras automáticas de carga frontal.

30 La PEI tiende a depositar suciedad sobre tejidos basados en elastano de nailon. EPEI no adolece de las mismas negativas de elastano de nailon que el PEI y consecuentemente se ha usado ampliamente composiciones de lavado de ropa. Sin embargo, sería deseable mejorar el comportamiento de EPEI como polímero suspensivo de la suciedad para resolver el problema de rededósito sobre la gama total de tejidos encontrada en una carga total de colada: algodón, polialgodón, poliéster y nailon-elastano.

**Sumario de la invención**

35 De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención se proporciona una composición de detergente de lavado de ropa que contiene de 5 a 30% en peso de un tensioactivo seleccionado entre detergentes no iónicos y aniónicos y de 0,05 a 4% en peso, preferiblemente de 0,1 a 2% en peso de un polímero polietilenimina alcoxilada en la que el polímero es una PEI que tiene una relación molar de cadenas de polialcoxilo a PEI de menos que o igual a 3, de lo que resultan 3 nitrógenos o menos, preferiblemente 2 o menos nitrógenos, muy preferiblemente 1 nitrógeno, unido(s) a cadenas de polialcoxilo, y en la que la PEI tiene un Mw de como mínimo 500. preferiblemente de 1000 a 2000, más preferiblemente de menos de 1500 e incluso de aproximadamente 1300. Mw es el peso molecular ponderal medio. Los pesos moleculares se determinan preferiblemente por dispersión dinámica de luz usando un Zetasizer Nano (Malvern).

Adecuadamente, cuando hay más de una cadena de polialcoxi por PEI hay sólo una cadena de polialcoxilo por nitrógeno de PEI.

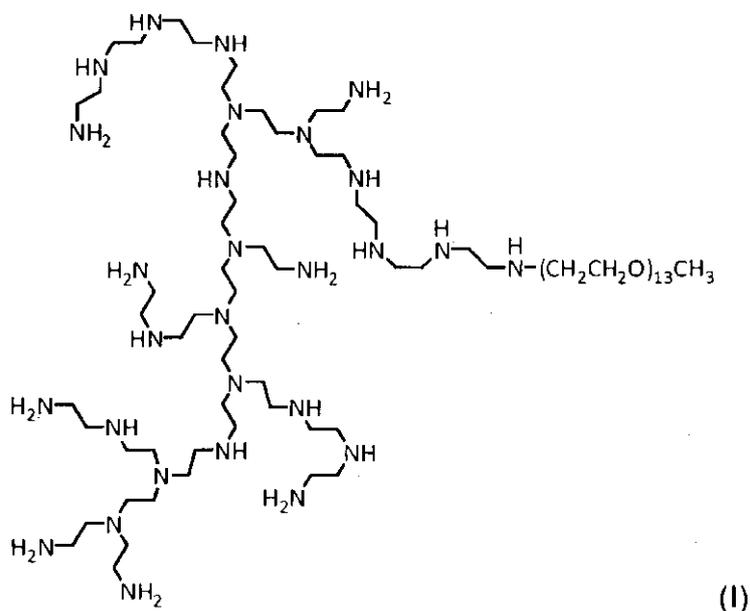
45 Preferiblemente, la fracción de (% en peso de tensioactivo aniónico) es 0,6 a 2,0, preferiblemente de 0,90 a 1,2.

También de acuerdo con la presente invención se proporciona un método de lavado en el que la composición de acuerdo con el primer aspecto se diluye a un nivel de 0,3 a 1 g/l de tensioactivo y 5 a 150 ppm, preferiblemente de 10 a 80 ppm de polímero de acuerdo con el primer aspecto y usado para tejidos a lavar.

50 Cada cadena de polialcoxilo se compone de grupos etoxi y/o propoxi. Muy preferiblemente, es una cadena de polietoxilo. Preferiblemente la cadena de polialcoxilo contiene de 5 a 60 unidades repetidas alcoxilo más preferiblemente de 8 a 20, muy preferiblemente de 10 a 14. Las cadenas pueden estar rematadas con alquilo,

preferiblemente con metilo. Para facilitar la unión de la cadena rematada polialcoxilo con la cadena de PEI preferiblemente se proporciona un grupo reactivo al final a unir a la PEI. Los grupos reactivos adecuados se pueden seleccionar entre epóxidos, alquenos, un grupo reactivo sulfoxietilsulfonilo (-SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>Na), grupos reactivos heterocíclicos y grupos salientes tales como tosilato. Los grupos reactivos heterocíclicos preferiblemente son nitrógeno que contienen anillos aromáticos unidos a un halógeno o un grupo amonio que reaccionan con grupos NH<sub>2</sub> o NH formando un enlace covalente. Para evitar reacciones de reticulación, preferiblemente la cadena de alcoxilo contiene sólo un grupo reactivo, estando típicamente rematado el otro extremo de cadena. Cada cadena tiene un grupo terminal con un peso molecular inferior a 100. El grupo terminal en la cadena de polialcoxilo puede ser un grupo alquilo C<sub>1-4</sub>, preferiblemente un grupo metilo.

Un ejemplos de estructura del polímero PEI polialcoxilado en el que la alcoxilación es etoxilación, el remate del extremo es metilo y el número de unidades de EO es 13, es la estructura (i)



### Descripción detallada de la invención

Las composiciones de detergentes pueden tener cualquier forma adecuada. Por ejemplo, pueden ser polvos, comprimidos, líquidos o geles y, en el caso de líquidos, pueden estar contenidas en una cápsula soluble en agua para facilidad de uso. Las composiciones preferidas son líquidos debido a la compatibilidad de los materiales PEI ARP etoxilados con los ingredientes típicamente encontrados en detergentes líquidos.

#### Tensioactivos

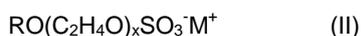
Los tensioactivos coadyuvan a eliminar la suciedad de los materiales textiles y también en el mantenimiento de la suciedad eliminada en solución o suspensión en el licor de lavado. Las mezclas de tensioactivos aniónicos y no iónicos son un rasgo preferido de las composiciones. La cantidad de tensioactivo aniónico es de 5% en peso como mínimo 5% en peso, más preferiblemente de 10% en peso como mínimo.

#### Aniónicos

Los tensioactivos aniónicos preferidos son alquilsulfonatos, especialmente alquilbencenosulfonatos, en particular alquilbencenosulfonatos lineales que tienen una longitud de la cadena alquilo C<sub>8-15</sub>. El contraión de los tensioactivos aniónicos puede ser un metal alcalino, típicamente sodio, u otro contraión, por ejemplo, se puede usar MEA, TEA o amonio.

Entre los tensioactivos alquilbencenosulfonatos lineales figuran Detal LAS con una longitud de la cadena alquilo de 8 a 15, más preferiblemente de 12 a 14.

Además es deseable que la composición comprenda un tensioactivo aniónico sulfato de alquilo polietoxilado de la fórmula (II)



en la que R es una cadena alquilo que tiene de 10 a 22 átomos de carbono, saturada o insaturada, M es un catión

que hace soluble en agua el compuesto, especialmente un metal alcalino, amonio o un catión amonio sustituido, y x es de media 1 a 15.

Preferiblemente R es una cadena alquilo que tiene de 12 a 16 átomos de carbono, M es sodio y x promedia de 1 a 3, preferiblemente x es 3. Éste es el tensioactivo aniónico lauril éter sulfato sódico, (SLES). Es la sal sódica del ácido lauril éter sulfónico, en el que el grupo predominante lauril alquilo C<sub>12</sub> ha sido etoxilado con una media de 3 moles de óxido de etileno por mol.

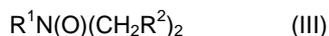
No iónicos

Entre los tensioactivos no iónicos figuran etoxilados de alcoholes primarios y secundarios, especialmente alcohol alifático C<sub>8-20</sub> 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 C<sub>10-15</sub> etoxilados con una media de 1 a 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Entre los tensioactivos no iónicos no etoxilados figuran poliglucósidos alquílicos, monoéteres de glicerol y polihidroxiamidas (glucamida). Se pueden usar mezclas de tensioactivos no iónicos. Cuando se incluyen, la composición contiene de 0,1 a 20% en peso, preferiblemente de 1% en peso a 15% en peso, más preferiblemente de 5 a 15% en peso de un tensioactivo no iónico, por ejemplo, etoxilado de alcohol, etoxilado de nonilfenol, alquilpoliglucósido, alquildimetilaminaóxido, monoetanolamida de ácido graso etoxilada, monoetenolamida de ácido graso, amida de ácido graso polihidroxílico, o derivados de N-acilo N-alquilo de glucosamina ("glucamidas").

Entre los tensioactivos no iónicos que se pueden usar figuran etoxilados de alcoholes primarios y secundarios, especialmente los alcoholes alifáticos C<sub>8-20</sub> etoxilados con una media de 1 a 35 moles de óxido de etileno por mol de alcohol y, más especialmente, los alcoholes alifáticos C<sub>10-15</sub> primarios y secundarios 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 10% en peso de un óxido de amina de la fórmula (III):



en la que R<sup>1</sup> es un resto de cadena larga siendo cada CH<sub>2</sub>R<sup>2</sup> resto de cadena corta. R<sup>2</sup> preferiblemente se selecciona entre hidrógeno, metilo y -CH<sub>2</sub>OH. En general R<sup>1</sup> es un resto hidrocarbilo primario o ramificado que puede ser saturado o insaturado, preferiblemente R<sup>1</sup> es un resto alquilo primario. R<sup>1</sup> es un resto hidrocarbilo que tiene una longitud de cadena de aproximadamente 8 a aproximadamente 18.

En los óxidos de amina preferidos R<sup>1</sup> es alquilo C<sub>8-18</sub> y R<sup>2</sup> es H. Estos óxidos de amina se pueden ilustrar con óxido de alquildimetil C<sub>12-14</sub> amina, óxido de hexadecildimetilamina, óxido de octadecilamina.

Un material óxido de amina preferido es óxido de dimetilamina laurilo, también conocido como óxido de dodecildimetilamina o DDAO. Este material óxido de amina está disponible comercialmente en Hunstam bajo el nombre comercial Empigen® OB. También se pueden adquirir otros óxidos de amina adecuados de Akzo Chemie and Ethyl Corp. Véase McCutcheon's compilation y artículo de revisión de Kirk-Othmer para otros fabricantes de óxido de amina.

Mientras que en realizaciones preferentes R<sup>2</sup> es H, es posible tener R<sup>2</sup> ligeramente mayor que H. Específicamente, R<sup>2</sup> puede ser CH<sub>2</sub>OH, por ejemplo óxido de hexadecilibis(2-hidroxietyl)amina, óxido de sebobis(2-hidroxietyl)amina, óxido de estearilbis(2-hidroxietyl)amina y óxido de oleilbis(2-hidroxietyl)amina

Los óxidos de amina preferidos tienen la fórmula (IV)



en la que R<sup>1</sup> es alquilo C<sub>12-16</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>12-14</sub>; Me es un grupo metilo.

Iónicohíbridos

Un material iónico híbrido es una carbobetaina asequible de Hunter bajo el nombre Empigen® BB. Las beatonas u óxidos de amina mejoran la detergencia de la suciedad en partículas en las composiciones.

#### 45 Tensioactivos adicionales

Otros tensioactivos que no son LAS, SLES, los no iónicos y óxido de amina/carbobetainas se pueden añadir a la mezcla de tensioactivos deterivos. Sin embargo, preferiblemente los tensioactivos catiónicos sustancialmente no están presentes.

Aunque menos preferidos, se puede usar algunos tensioactivo alquilsulfato (PAS), especialmente los alquilsulfatos C<sub>12-15</sub> primarios y secundarios no etoxilados. Un material particularmente preferido comercialmente asequible de BASF es Sulfozon 1214G.

PolímerosPolímero poliéster liberador de la suciedad

Las composiciones pueden incluir 0,5% en peso o más de un polímero liberador de suciedad que es sustantivo a tela de poliéster. Tales polímeros tienen típicamente un tribloque sustantivo de tela formado por unidades repetidas de poli(tereftalato de propileno) y uno o dos bloques finales de óxido de polialquileno rematado, típicamente de PEG 750 a 2000 con remate final de metilo.

Otros tipos de polímero

Además de un polímero poliéster liberador de suciedad, se pueden usar polímeros de inhibición de transferencia de colorante, y polímeros de algodón liberadores de suciedad, especialmente los basados en materiales celulósicos modificados,

Hidrotropo

Un hidrotropo es un disolvente que no es agua ni un tensioactivo convencional que coadyuva a la solubilización de los tensioactivos y otros componentes en un líquido acuoso para hacerlo hidrotropo. Entre los hidrotrops adecuados se pueden mencionar como preferidos: MPG (monopropilenglicol), glicerol, cumenosulfonato sódico, etanol, otros glicoles, por ejemplo dipropilengliol diéteres y urea.

Enzimas

Es preferible que al menos una o varias enzimas puedan estar presentes en las composiciones. Preferiblemente se usan en combinación al menos dos enzimas, más preferiblemente al menos tres diferentes clases de enzimas. Se seleccionan combinaciones de enzimas entre el grupo que comprende lipasa, fosfolipasa, proteasa, cutinasa, amilasa, celulasa, peroxidasa/oxidasa, Pectato Liasa y Mannanasa.

Cualquier enzima presente en la composición se puede estabilizar usando agentes estabilizadores convencionales, por ejemplo un poliol tal como propilenglicol o glicerol, un azúcar o alcohol de azúcar, ácido láctico, ácido bórico o un derivado de ácido bórico, por ejemplo un éster borato aromático, o un derivado del ácido fenilborónico, por ejemplo ácido 4-formilfenilborónico, y la composición se puede formular como se describe en, por ejemplo, WO 92/19709 y WO 92/19708. Alternativa o adicionalmente, las enzimas se pueden proteger por encapsulación.

Cuando se incluye una enzima lipasa se puede usar en la composición un compuesto de lignina. Preferiblemente, el compuesto de lignina comprende un polímero de lignina y más preferiblemente es un polímero de lignina modificado. Tal como se usa en este contexto, un polímero de lignina modificado es lignina que ha sido sometida a una reacción química para unir covalentemente restos químicos a la lignina. Preferiblemente, los restos químicos están sustituidos al azar.

Agentes fluorescentes

En las composiciones se puede incluir ventajosamente un agente fluorescente. Usualmente, estos agentes fluorescentes se suministran y usan en forma de sus sales de metal alcalino, por ejemplo sales sódicas. La cantidad total del agente o agentes fluorescentes usados en la composición generalmente es de 0,005 a 2% en peso, más preferiblemente de 0,01 a 5% en peso.

Las clases preferidas de agentes fluorescentes son compuestos de di-estirilbifenilo, por ejemplo Tinopal (marca comercial) CB5-X, compuestos diaminaestilbeno disulfónico, por ejemplo Tinopal DMS pure Xtra, Tinopal 5BMGX y Blankophor (marca comercial) RHM, y compuestos de pirazolina por ejemplo Blankophor SN.

Son clases preferidas de agentes fluorescentes 2 (4-estiril)-3-sulfofenil)-2H-naftol[1,2-d]triazol sódico, 4,4'-bis[[(4-anilino-6-(N-metil-N-2-hidroxietil)amino 1,3,5-triazin-2-il)]amino]estilbeno-2,2'-disulfonato disódico, 4,4'-bis[[(4-anilino-6-morfolino -1,3,5-triazin-2-il)]amino]estilbeno-2,2'-disulfonato disódico y 4,4'-is(2-sulfoestiril)bofenilo.

Catalizador de blanqueo

Las composiciones pueden comprender un peso eficiente de un sistema de blanqueo, típicamente tales sistemas no utilizan el enfoque convencional de percarbonato y activante de blanqueo. Se prefiere un sistema de catalizador de blanqueo al aire. Hay disponibles para el operario experto complejos adecuados y precursores (de ligando) de moléculas orgánicas para formar complejos, por ejemplo, consideradas en los documentos WO 98/39098, WO 98/39406, WO 97/48787, WO 00/29537, WO 00/52124 y WO 00/60045. Un ejemplo de un catalizador preferido es un complejo de metal de transición MeN<sub>4</sub> Py ligando (N,N-bis(piridin-2-il-metil)-1,1-bis (piridin-2-il)-aminoetano). Materiales de catalizador de bispidón adecuados y su acción se describen en el documento WO 02/48301. El catalizador de blanqueo puede encapsularse para reducir la interacción con otros componentes del líquido durante el almacenamiento.

También se pueden emplear fotoblanqueadores. Un "fotoblanqueador" es cualquier especie química que forma una

especie de blanqueo reactiva al exponerla a la luz solar y preferiblemente no se consume permanentemente en la reacción. Entre los fotoblanqueadores figuran fotoblanqueadores de oxígeno de singlete y fotoblanqueadores de radicales. Los fotoblanqueadores de oxígeno de singlete se pueden seleccionar entre compuestos de ftalocianina solubles en agua en particular compuestos de ftalocianina metalizados en los que el metal es Zn o Al-1, siendo Z1 un ion haluro, sulfato, nitrato, carboxilato, alcanolato o hidroxilo. Preferiblemente, la ftalocianina tiene 1-4 grupos SO<sub>3</sub>X unidos covalentemente a él, siendo X un ion de metal alcalino o amonio. Tales compuestos se describen en WO 2005/014769(Ciba).

Cuando está presente, el catalizador de blanqueo típicamente se incorpora a un nivel de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10% en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 5% en peso.

#### Perfume

Normalmente la composición incluirá uno o varios componentes de perfume. Se pueden usar perfumes libres de aceite y perfumes encapsulados.

Una manera particularmente preferida para asegurar que el perfume se usa eficazmente es usar un perfume encapsulado. El uso de un perfume que está encapsulado reduce la cantidad de vapor de perfume que se produce por la composición antes de diluirlo. Esto es importante cuando la concentración de vapor de perfume se aumenta por lavado para mantenerlo a un nivel razonablemente alto.

Es aún más preferible que el perfume no sólo esté encapsulado, sino que el perfume encapsulado se proporcione con un medio de depósito con el fin de aumentar la eficiencia del depósito de perfume y su retención sobre la tela. El medio para depósito preferiblemente está unido al encapsulado mediante un enlace covalente, trabadura o adsorción fuerte.

#### Otros ingredientes opcionales

Las composiciones pueden contener uno o varios ingredientes más. Entre tales ingredientes figuran modificadores de la viscosidad, agentes promotores de espumación, conservantes (por ejemplo bactericidas), agentes tampón, polielectrolitos, agentes que evitan la contracción, agentes antiarrugas, antioxidantes, filtros solares, agentes anticorrosión, agentes que imparten ondeo, agentes antiestáticos y ayudas para planchar. Las composiciones pueden comprender además colorantes, agentes que imparten aspecto nacarado y/o opacificante y colorante para tamizar.

#### Colorantes para tonalidades

Se puede usar un colorante de tonalidad con el fin de mejorar el comportamiento de las composiciones. Los colorantes preferidos son violeta o azul. Se cree que el depósito sobre telas de un bajo nivel de estas tonalidades enmascara el amarilleo de telas. Otra ventaja de los colorantes de tonalidad es que se pueden usar para enmascarar cualquier tinte amarillo en la composición en sí. Son ejemplos de colorantes de tonalidad, colorantes de tiofeno alcoxlado, violeta ácido 50, violet directo 35, violeta directo 99, violeta directo 9, violeta disolvente 13, violeta disperso 28, azul disperso 165.

Se puede usar colorante de tonalidad en ausencia de agente fluorescente, pero es especialmente preferido usar un colorante de tonalidad en combinación con un agente fluorescente, por ejemplo con el fin de reducir el amarilleo debido a cambios químicos en el agente fluorescente adsorbido,

#### Coadyuvantes de detergencia y secuestradores

Las composiciones detergentes opcionalmente pueden contener también niveles bajos de coadyuvante orgánico de detergencia o material secuestrador. Entre los ejemplos figuran los metales alcalinos, citratos, succinatos, malonatos, carboximetilsuccinatos, carboxiltos, policarboxilstos y poliactalcarboxilatos. Entre los ejemplos específicos figuran sales de sodio, potasio, y litio de ácido oxidisuccínico, ácido melítico, ácidos bencenopolicarboxílicos, y ácido cítrico. Otros ejemplos son DEQUEST<sup>MC</sup>, agentes secuestrantes de tipo fosfonato orgánico vendidos por Monsanto y alcanohidroxifosfonatos.

Entre otros agentes orgánicos coadyuvantes de detergencia adecuados figuran polímeros y copolímeros de alto peso molecular conocido como que tienen propiedades coadyuvantes de detergencia. Por ejemplo, entre tales materiales figuran ácidos policrílico, polimaleico y poliacrílico/polimaleico adecuados y sus sales, por ejemplo, los vendidos por BASF bajo el nombre SOKOLAN<sup>MC</sup>.

Si se utilizan, los materiales coadyuvantes orgánicos pueden comprender de aproximadamente 5% a 20% en peso, preferiblemente de 1% en peso a 10% en peso de la composición. Los niveles de coadyuvante de detergencia preferidos son de menos de 10% en peso y preferiblemente menos de 5% en peso de la composición. Un secuestrador conocido es HEDP (ácido 1-hidroxietilidien-1,1-difosfónico), por ejemplo, vendido como Dequest 2010. También es adecuado, aunque menos preferido dado que da propiedades de limpieza inferiores, Dequest® 2066

(ácido dietilentriamina penta(metilen fosfónico o Heptasodio DTPMP).

Tampones

Para el control del pH se prefiere la presencia de algún tampón, siendo tampones preferidos MEA y TEA. Si están presentes, preferiblemente se usan en la composición a niveles de 1 a 15% en peso.

5 Estructurantes externos

Las composiciones pueden tener su modificador de la tecnología usando un material, o materiales, que forman una red estructuradora dentro de la composición. Entre los agentes de estructuración figuran aceite de ricino, celulosa microfibrada y estructurantes naturales, por ejemplo, fibra de pulpa de cítrico. Se prefiere en particular la fibra de pulpa de cítrico, especialmente si en la composición se incluye enzima lipasa.

10 Árido visual

La composición puede comprender un componente visual de material sólido que no está disuelto en la composición. Preferiblemente se usan en combinación con un estructurante externo que permanece en suspensión. Entre tales estructurantes componentes elementos laminares formados de una película de polietileno y que posiblemente comprenden ingredientes funcionales que pueden no ser estables si se exponen al líquido alcalino. Son ejemplos de tales componentes enzimas y catalizadores de blanqueo. También perfumes, en particular perfume encapsulado.

La invención se describirá más ahora haciendo referencia a ejemplos no limitativos.

**Ejemplos**

**Síntesis de polímeros.**

20 Etapa (a): Tosilación de polietilenglicol terminado en metilo

<b>Materiales</b>	<b>Cantidades usadas</b>
CH <sub>3</sub> (O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> OH (Mn=550)	110 g
Cloruro de tosilo	38 g
Trietilamina	20,2 ml
Diclorometano	150 ml

25

Se añadió cloruro de tosilo, a lo largo de 45 min, a una mezcla agitada de polietilenglicol metil éter y trietilamina en diclorometano a 0°C-5°C.. Se dejó luego que se calentara la mezcla a temperatura ambiente y se agitó a temperatura ambiente durante 16 h, después de lo cual se había consumido la totalidad del cloruro de tosilo, según la cromatografía en capa fina. La reacción dio una suspensión (192 g) de PEG tosilado.

30 Etapa (b): "Polietoxilación" de Polietilenimina

La suspensión de PEG tosilado de la etapa (a) se mezcló con una solución al 50% en peso de Polietilenimina (Mw=1300) a pH 10,5. La relación molar de PEG tosilado a Polietilenimina era de 1:1. La mezcla se agitó durante la noche (16 h) a temperatura ambiente después de lo cual se completó la formación de ácido para-toluenosulfónico según medición por TLC; se ajustó el pH a 7,0 con ácido clorhídrico conc. y se embotelló. Se repitió la síntesis con diferentes relaciones molares de PEG tosilado a Polietilenimina, obteniéndose una serie de polímeros según se detalla en la Tabla 1. Se han marcado comparativamente P10 y P30 porque asemejan las polietilenimas alcoxiladas de la técnica anterior.

35

**Tabla 1**

40

Código del polímero	Relación molar de PEG tosilado a Polietilenimina
P1	1:1
P2	2:1
P3	3:1
P10 (refer)	10:1
P30 (refer)	30:1

45 Ensayo de lavado

La composición base de detergente de lavado de ropa usada para el ensayo de colada se da en la Tabla 2.

**Tabla 2**

	% en peso (sólidos)
NaLAS	4,9
NL(7EO)	7,3
SLES(3EO)	2,4
Alquil betaína	0,9
12-propanodiol	15,0
Trietanolamina	2,0
Perfume libre de aceite	1,4
Agua	a 100

NaLAS es alquil C<sub>11-15</sub> bencenosulfonato sódico

NI(7EO) es R-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH, siendo R alquilo C<sub>12-15</sub> y n = 7.

5 SLES(3EO) es lauril éter sulfato sódico con una media de 3 grupos etoxi.

La Alquil Betaína es Empigen®BB (de Hunstman).

La composición se usó para lavar una mezcla de telas blancas: algodón tejido, poliéster microfibroso, polialgodón tejido, y nailon-elastano tricotado con una relación de licor a tela de 10:1 en un Linetester. Las telas eran de superficie igual. Se usó agua de 26º de dureza francesa. Cada lavado duró 20 min seguida de dos enjuagaduras en 10 75 ml de agua. Se repitió el procedimiento dos veces en una composición de base dada en la Tabla 2 (esto es, sin polímero) y luego se secó la tela.

El procedimiento de lavado se repitió tres veces más, ahora sin adición de tiras de suciedad a cada lavado para simular suciedad. La relación en peso de tiras e suciedad a las telas blancas era 8,6:1. Las tiras de suciedad eran 15 SBL 2004 Soil Ballast Fabrics (de wfk Testgewebe GMBH) y una tira Stanley Clay (de Warwick Equest UK) en una relación en peso de 1:1. Para cada una de estas repeticiones se incluyó en la composición también 3,5% en peso de polímero, corrigiéndose correspondientemente el balance de agua. Las composiciones se usaron a 2,3 g/l.

Se sacaron las telas, se secaron y se midió el espectro de reflectancia usando un reflectómetro. Se midió el aumento de la limpieza según ·R460, dado por ·R460R = R460 (polímero)-R460 (control).

20 Cuanto más limpia la tela, más alta es la reflectancia por lo que el ·R más grande es cuanto mayor de limpieza de la tela frente al control. Los resultados se dan en la Tabla 3.

**Tabla 3**

	·R 460			
	Algodón	Polialgodón	Poliéster	Nailon-elastano
PEI(1300) (referencia)	7,6	2,4	9,8	-9,1
P1	6,5	4,6	11,1	-2,1
P2	3,4	1,7	6,9	-3,1
P3	3,4	1,4	1,6	-2,6
P10 (referencia)	1,3	1,1	3,4	0,8
P30 (referencia)	0,9	1,6	2,5	1,4
PEI (1300) es PEI no etoxilado				

Los polímeros P1 (con 1 cadena etoxilada) y P2 (con 2 cadenas etoxiladas) presentan la mejor prestación global de comportamiento, con buenos efectos sobre algodón, polialgodón y poliéster, sin un comportamiento negativo

grande en nailon-elastano, como se ve en el PEI totalmente no alcoxilado.

Nótese que en los siguientes ejemplos 2 y 4 los datos para P1 y P30 son los datos de suma de este ensayo y no datos repetidos.

**Ejemplo 2**

5 La síntesis y los experimentos del ejemplo 1 se repitieron para la relación molar 1:1 para PEG polietilenimina tosilada. El Poli(etilenglicol) metil éter usado se cambió a:

CH<sub>3</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>O (Mn=750) y el polímero PEI alcoxilado resultante codificado P1-750; y CH<sub>3</sub>(O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH (Mn=2000) y el polímero PEI alcoxilado resultante codificado P1-2000.

Los resultados de lavado se dan en la Tabla 4

10

**Tabla 4**

	..R460
P1	20,1
P1-750	15,9
P-1-2000	12,3
PEI(1300)(referencia)	10.7
P30(referencia)	6,4
..R460 es la suma de ·R450 para cada tela	

P1, P1-750 y P1-2000 proporcionaron resultados mejorados sobre la P30 y el polímero de referencia PEI(1300). Los mejores resultados los dio el PEI de cadena más corta alcoxilado.

15 **Ejemplo 3**

Se repitieron los experimentos del ejemplo 1 para P1 a un nivel de 0,4377% en peso (10 ppm en la solución de lavado). Los resultados se dan en la Tabla 5

**Tabla 5**

	..R460
P1 (10 ppm)	15,9

20 Los polímeros de la invención proporcionan beneficios a niveles bajos

**Ejemplo 4**

Se repitieron la síntesis y los experimentos del ejemplo 1 para la relación molar 1:1 para la PEG tosilada: polietilenimina. La Polietilenimina se cambió a Polietilenimina (Mw=800) y se codificó Q1. Los resultados de lavado se dan en la Tabla 6.

25

**Tabla 6**

	..R460
P1	20,1
Q1	15,3

**Ejemplo 5**

La Tabla 7 es otra composición de detergente de acuerdo con la invención

Tabla 7

	% peso, sólidos
NaLAS	4,9
NI(7EO)	7,3
SLES (3EO)	2,4
Alquil betaína	0,9
1,2-propano- diol	15,0
Trietanol- amina	2,0
Perfume sin aceite	1,4
	0,3
P1	0,002
Lipasa	0,002
Celulasa	0,002
Amilasa	0,002
Violeta ácido 50	0,1
Agente fluo- rescente	a 100
Agua	

5 Los niveles de enzima se expresan como proteína pura. La lipasa usada fue Lipoclean<sup>MC</sup> (Novozymes); la celulasa usada fue Celluclean<sup>MC</sup> (Novozymes); la amilasa usada fue Stainzyme<sup>MC</sup> (Novozymes).

10

15

20

25

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una composición de detergente de lavado de ropa que contiene de 5 a 30% en peso de tensioactivo detergente seleccionado entre tensioactivos no iónicos y aniónicos y de 0,05 a 4% en peso de polímero polietilenimina polialcoxilada, en la que las cadenas de polialcoxilo están unidas directamente a los nitrógenos de la PEI y cada cadena tiene un grupo terminal con un peso molecular menor de 100, y en la que el polímero es una PEI que tiene una relación molar de cadenas de polialcoxilo, incluido el grupo laminar, a PEI igual o inferior a 3, resultando 3 o menos, preferiblemente 2 o menos, muy preferiblemente 1 nitrógeno, unido(s) a cadenas de polialcoxilo, y en la que de la PEI tiene un Mw de como mínimo 500, preferiblemente de 1000 a 2000, más preferiblemente inferior a 1500 e incluso de aproximadamente 1300.
- 10 2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la fracción de (% en peso, tensioactivo no iónico)/ (% en peso, tensioactivo aniónico) es de 0,6 a 2,0.
3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 2, en la que la fracción de (% en peso, tensioactivo no iónico)/ (% en peso, tensioactivo aniónico) es de 0,90 a 1,2.
4. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, que es un líquido.
- 15 5. Una composición de acuerdo con cualquier de las reivindicaciones 1 a 3 que es un sólido.
6. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente que además comprende perfume.
- 7 Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que el grupo terminal de la cadena de polialcoxilo es un grupo alquilo C<sub>1-4</sub>, preferiblemente un grupo metilo.
- 20 8. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que la polialcoxilación consiste en polietoxilación.
9. Una composición de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el número medio de unidades de óxido de etileno en la PEI polietoxilada es de 5 a 50, preferiblemente de 8 a 20, más preferiblemente de 10 a 14.
10. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente que comprende tensioactivo no iónico etoxilado.
- 25 11. Un procedimiento de lavado de ropa, en el que una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 se diluye a un nivel de 0,3 a 1 g/l de tensioactivo detergente y 5 a 150 ppm, preferiblemente de 10 a 80 ppm de polímero polietilenimina polietoxilada y se usa para la colada de una carga mezclada de tejidos que comprende nylon-elastano y al menos otro tejido seleccionado entre el grupo que comprende algodón, polialgodón y poliéster.