

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 107**

51 Int. Cl.:

**C08L 5/00** (2006.01)  
**D06M 23/08** (2006.01)  
**D06M 101/06** (2006.01)  
**C08B 37/00** (2006.01)  
**D06M 15/03** (2006.01)  
**C11D 3/37** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.05.2005 PCT/EP2005/005259**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.12.2005 WO05121185**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2005 E 05739822 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.11.2016 EP 1753785**

54 Título: **Procedimiento de preparación de partículas de polímero injertadas con polisacárido**

30 Prioridad:

**09.06.2004 GB 0412856**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**29.05.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FERGUSON, PAUL;  
 JONES, CHRISTOPHER C. y  
 STEVENSON, PAUL, SIMON**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 614 107 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**

Procedimiento de preparación de partículas de polímero injertadas con polisacárido

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de partículas de polímero injertadas con polisacárido usando polimerización en mini-emulsión.

**Antecedentes de la invención**

10 La deposición de un agente beneficioso sobre un sustrato, tal como una tela, es un procedimiento bien conocido para impartir propiedades deseables al sustrato. En aplicaciones de lavado, la gama de "agentes beneficiosos" es diversa e incluye suavizantes y acondicionadores de telas, polímeros de liberación de suciedad, agentes de retención de forma, agentes antiarrugas, adyuvantes de planchado, perfumes, lubricantes, agentes texturizantes, repelentes insecticidas, fungicidas, inhibidores de fotodecoloración, agentes fluorescentes, filtros solares y muchos otros. La deposición de un agente beneficioso se usa, por ejemplo, en procedimientos de tratamiento de tejidos, tales como el acondicionamiento de tejidos para conferir, por ejemplo, un beneficio suavizante al tejido.

15 Convencionalmente, la deposición del agente beneficioso ha tenido que depender de las fuerzas de atracción entre el sustrato y el agente beneficioso con carga opuesta. Por ejemplo, el algodón se carga negativamente y, de esta manera, requiere un agente beneficioso cargado positivamente con el fin de que el agente beneficioso sea sustantivo al algodón, es decir, tenga una afinidad por el algodón con el fin de que sea absorbido en el mismo.

20 Sin embargo, consideraciones de carga adversas pueden imponer severas limitaciones sobre la inclusión de agentes beneficiosos en composiciones en las que un componente activo de las mismas es de una carga opuesta a la del agente beneficioso. Por ejemplo, los agentes acondicionadores de tejidos catiónicos son incompatibles con los tensioactivos aniónicos en las composiciones de lavado de ropa, por lo tanto, los productos de acondicionamiento de tejidos están generalmente separados de los productos de lavado principal. Además, la sustantividad del agente beneficioso puede reducirse gravemente y/o la velocidad de deposición del agente beneficioso puede reducirse debido a la presencia de especies cargadas incompatibles en las composiciones. La manera convencional de resolver este problema es añadir agentes beneficiosos durante la etapa de aclarado de un procedimiento de tratamiento con el fin de evitar los efectos adversos de otras especies químicas cargadas presentes en las composiciones de lavado principal. Esto tiene claras desventajas de coste para el consumidor e instiga la necesidad de dos productos separados en lugar de uno.

25 Sin embargo, en los últimos tiempos, se ha propuesto suministrar un agente beneficioso en una forma mediante la cual es sustituido en otro resto químico, que a su vez tiene una afinidad por el sustrato en cuestión.

**Técnica anterior**

30 El documento WO 99/36469 se refiere a un conjugado de polisacárido capaz de unión a celulosa. La goma de algarrobo (LBG) es injertada en proteínas, tales como enzimas o anticuerpos o partículas cargadas con perfume. Esta es suministrada al tejido durante el lavado. La fijación de LBG se consigue mediante oxidación enzimática de la LBG usando galactosa oxidasa para introducir grupos aldehído. A continuación, estos grupos aldehído se hacen reaccionar con glucosa oxidasa (usando cianoborohidruro de sodio) para formar una LBG con glucosa oxidasa unida químicamente. Este procedimiento de preparación del material es engorroso e implica numerosas etapas usando química orgánica (enzimática) "convencional", tal como la purificación de la LBG, la introducción de la funcionalidad aldehído en la LBG y el acoplamiento de esta a una enzima (mediante la funcionalidad hidroxilo de las enzimas).

40 El documento WO 99/36470 se refiere también a conjugados de polisacáridos que son capaces de unirse a celulosa, en los que el polisacárido está fijado a un perfume que contiene partículas. La partícula puede ser una gama de materiales, incluyendo sílice. Se permite que el perfume se infunda en las partículas de sílice macroporosas simplemente por absorción, impregnación y/o encapsulación. A continuación, el polisacárido, por ejemplo LBG, es añadido simplemente a las partículas perfumadas y es adsorbido físicamente sobre la superficie de las partículas. La LBG ayuda a la deposición en un entorno de lavado.

45 La solicitud de patente europea con número 01306632.9 se refiere a una partícula dispersable en agua que comprende una parte mejoradora de deposición de una o más unidades poliméricas y un agente beneficioso fijado a la parte de mejora de la deposición. Preferentemente, el adyuvante de deposición tiene un grupo hidrolizable (basado en ésteres), tal como mono-acetato de celulosa (CMA). Las partículas modificadas se preparan mediante reacción de granos con funcionalidad ácida mediante una engorrosa técnica de química orgánica "convencional", de múltiples etapas. Esto requiere varias etapas de centrifugación que requieren mucho tiempo (y comercialmente inviables para la producción de alto volumen) y la preparación de un CMA con funcionalidad amina mediante la reacción del CMA con etileno diamina usando carbonil diimidazol como agente de acoplamiento. El CMA con funcionalidad amina se hace reaccionar a

50

continuación con los granos con funcionalidad ácida (obtenidos externamente) usando dimetil etil aminopropil carbodiimida como acoplador. Esto resulta en partículas injertadas con CMA que presentan una mayor deposición de lavado.

5 La solicitud de patente de GB con número de serie 0229806.5, de los presentes inventores, se refiere a un procedimiento de preparación de partículas de látex injertadas con polisacárido que comprende polimerización en emulsión convencional y a los materiales producidos de esta manera. Las partículas se han usado como portadores para agentes beneficiosos, incluyendo suavizantes, para la deposición bajo condiciones de lavado principal. Sin embargo, las limitaciones acerca de la cantidad de agentes beneficiosos que pueden incorporarse en las partículas y los tipos de unidades de monómeros que pueden usarse, que son inherentes a la polimerización en emulsión convencional, son inevitables.

10 Hasebe, Kuwahara y Tokunaga divulgan partículas de polímero de quitosano y ácido metacrílico como agente desodorante para el acabado de textiles en "Textile Chemist and Colorist & American Dyestuff Reporter, American Association of Textile Chemists & Colorists", Estados Unidos, Noviembre de 2001, 23-27.

15 A pesar de estos avances, sigue existiendo una necesidad de sistemas de deposición más eficientes que sean más rentables y que sean capaces de suministrar una gama más amplia de agentes beneficiosos bajo una serie de condiciones de uso (por ejemplo, condiciones de lavado principal).

20 De manera sorprendente, los presentes inventores han encontrado ahora que un procedimiento de preparación de partículas de polímero injertadas con polisacárido que usa polimerización en mini-emulsión, en lugar de polimerización en emulsión convencional, permite la incorporación de una gama mucho más amplia de (por ejemplo, más agentes beneficiosos hidrófilos) y mayores niveles de agentes beneficiosos en la propia partícula, y permite también el uso de una gama más amplia de tipos de monómeros, lo que a su vez resulta en un mayor suministro de beneficio al sustrato.

#### Definición de la invención

25 Un primer aspecto de la invención es un procedimiento de preparación de partículas de polímero injertadas con polisacárido, en el que el polisacárido es goma de algarrobo, en el que las partículas de polímero están comprenden monómeros que contienen al menos un grupo etilénicamente insaturado capaz de experimentar polimerización por adición en el que el procedimiento de preparación comprende una polimerización en mini-emulsión de monómeros, cuyo procedimiento comprende las etapas de:

(i) los monómeros se mezclan con un agente co-tensioactivo para formar una mezcla (y),

(ii) la goma de algarrobo y un agente tensioactivo se disuelven en agua para formar una mezcla (z),

(iii) (y) y (z) se combinan y se someten a alto cizallamiento para formar una mini-emulsión y

30 (iv) se añade un iniciador de manera se lleve a cabo la polimerización y el injerto simultáneo de la goma de algarrobo en las partículas de polímero, en el que el mini-emulsión tiene un tamaño de partícula inferior a 1 micrómetro.

#### Descripción detallada de la invención

35 La presente invención se refiere a un procedimiento de polimerización en mini-emulsión para la preparación de partículas de polímero injertadas con polisacárido, tales como partículas de látex. Las partículas pueden contener agentes beneficiosos adicionales y/o pueden actuar ellas mismas como el agente beneficioso. Los presentes inventores han encontrado que dichas partículas de polímero injertadas con polisacárido se han depositado durante el lavado principal sobre el tejido, preferentemente algodón, a niveles de 8 a 28 veces mayores que las partículas de control que no son polisacáridos.

40 Las expresiones "látex" o "partícula de látex", tal como se usan en la presente memoria, se define como una dispersión coloidal estable de una sustancia polimérica en un medio acuoso. Las partículas de polímero son normalmente aproximadamente esféricas y de dimensiones coloidales típicas. Los diámetros de las partículas pueden variar de aproximadamente 30 a 500 nm (The Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, segunda edición, volumen 8, página 647, John Wiley and Sons Inc. (1987)).

45 Las técnicas de polimerización en emulsión se describen en "Emulsion Polymerisation and Emulsion Polymers", P. A. Lovell y M. S. El-Aasser (eds.), John Wiley y Son Ltd (1997). Las técnicas de polimerización en emulsión núcleo/carcasa se describen en L.W. Morgan, J. Appl. Polym. Sci., 27, 2033 (1982), V.L. Dimonie, A. Klein, M.S. El-Aasser y J. W. Vanderhoff, J. Polym. Sci., Polym. Chem., 22, 2197 (1984), D.I. Lee, en "Emulsion Polymers and Emulsion Polymerisation" D.R. Bassett y A. E. Hamielec (eds.), ACS Symposium Ser., N° 165, p. 405 (1981) y W.D. Hergeth, K. Schmutzler y S. Wartewig, Makromol. Chem., Macromol. Symp., 31, 123 (1990).

50

Procedimiento de preparación

La polimerización en mini-emulsión es bien conocida en la técnica, y la expresión "polimerización en mini-emulsión", tal como se usa en la presente memoria tiene el mismo significado que la expresión conocida en la técnica. Se han publicado numerosos estudios científicos de las técnicas de mini-emulsión:

- 5 1) El Aasser, M. S., Miller, C. M., "Preparation of latexes using miniemulsions", en: de Asua, J. M., editor. Polymeric dispersions. Principles and applications. Dordrecht: Kluwer, p. 109-126 (1997)
- 2) Sudol, E. D., El Aasser, M. S. "Miniemulsion polymerisation", En: Lovell, P. A., El Aasser, M. S., editores. Emulsion polymerisation and emulsion polymers. Chichester: Wiley, p. 699-722 (1997)
- 3) Asua, J. M., Prog. Polym. Sci., 27, 1283-1346 (2002)

10 Las mini-emulsiones se encuentran generalmente entre las macro-emulsiones y las micro-emulsiones en términos del tamaño de las gotitas y la estabilidad de la emulsión. El tamaño de las gotitas de mini-emulsión varía típicamente de 50 a 500 nm. La emulsión puede ser estable solo durante unos días o durante hasta un mes. Las gotitas pueden estabilizarse mediante la adición de un tensioactivo iónico (por ejemplo lauril sulfato de sodio) y un co-tensioactivo. Este último normalmente consiste en un alcano de cadena larga (por ejemplo, hexadecano) o un alcohol (por ejemplo, hexadecanol).  
 15 La función del co-tensioactivo es doble; actúa en combinación con el tensioactivo para crear una barrera a la coalescencia gotita/gotita mediante su disposición en la interfaz aceite-agua y limita también la difusión de la fase de aceite desde gotitas más pequeñas a más grandes en virtud de su baja solubilidad en agua.

Las mini-emulsiones se forman normalmente sometiendo un aceite (monómero), agua, tensioactivo y un sistema co-tensioactivo a campos de alto cizallamiento creados mediante dispositivos tales como dispositivos de ultrasonidos, 20 homogeneizadores y microfluidizador. Estos dispositivos se basan en el cizallamiento mecánico y/o la cavitación para romper la fase de aceite en gotitas de tamaño submicrométrico. Cuando el monómero se usa como la fase de aceite, posteriormente puede llevarse a cabo la polimerización por radicales libres mediante la adición de un iniciador (por ejemplo, persulfato de amonio). Dicho procedimiento en el que las gotitas de la mini-emulsión se convierten en partículas de polímero se denomina polimerización en mini-emulsión. En aras de la claridad, "gotita de mini-emulsión o gotita de emulsión" tal como se usa en la presente memoria se refiere a la gotita de mini-emulsión antes de ser polimerizada, y "partículas de la emulsión" se refiere a las gotitas de mini-emulsión polimerizadas.

En la polimerización en emulsión convencional, el monómero se difunde a través de la fase acuosa a las micelas formadas con tensioactivo. La nucleación de partículas comienza y avanza en estas micelas y las gotitas de monómero simplemente actúan como un depósito de monómero. Mientras, en la polimerización en mini-emulsión, la presencia de 30 co-tensioactivo y el uso de alto cizallamiento resultan en la formación de pequeñas gotitas de monómero. Estas gotitas se polimerizan directamente y no se produce difusión de monómero a micelas y no se produce formación de partículas dentro de micelas. Dichas diferencias están bien documentadas en la literatura, por ejemplo en "Emulsion Polymerisation and Emulsion Polymers", editado por P. A. Lovell y M. S. El-Aasser, John Wiley and Sons, Capítulo 20, página 700-703.

En la polimerización en emulsión convencional, el agente beneficioso sólo puede ser incorporado a niveles relativamente 35 bajos (típicamente del 10% o menos en peso de la partícula) y debe ser moderadamente soluble en agua, debe tener un bajo peso molecular (típicamente menor de 1.000 g) y debe tener una solubilidad en agua y una tasa de difusión similares a las del monómero. Sin embargo, para la "polimerización en mini-emulsión", no se aplica ninguna de estas restricciones. Esto permite la incorporación de niveles más altos (típicamente del 10 al 60%) y una variedad más amplia de agentes beneficiosos, tales como agentes beneficiosos completamente insolubles en agua y poliméricos (por ejemplo, resinas de 40 silicona y elastómeros termoplásticos), en partículas de polímero, lo cual no puede conseguirse usando las técnicas de polimerización en emulsión convencionales.

El procedimiento de la invención es para la preparación de partículas de polímero injertadas con goma de algarrobo mediante polimerización en mini-emulsión.

El procedimiento comprende las etapas de:

- 45 (i) los monómeros se mezclan con un co-tensioactivo para formar una mezcla (y),
- (ii) la goma de algarrobo y un tensioactivo se disuelven en agua para formar una mezcla (z),
- (iii) (y) y (z) se combinan y se someten a alto cizallamiento para formar una mini-emulsión y
- (iv) se añade un iniciador de manera que se produce la polimerización y el injerto simultáneo de la goma de algarrobo en las partículas de polímero.

50 Preferentemente, las partículas de polímero resultantes tienen un tamaño de partícula de menos de 1 micrómetro, más

preferentemente de menos de 500 nm.

Tal como se usa en la presente memoria, se aplica alto cizallamiento usando cualquier aparato adecuado, tal como un sonicador de ultrasonidos, un microfluidizador o un homogeneizador. Alto cizallamiento, tal como se usa en la etapa (iv) anterior, se define como un cizallamiento de intensidad suficientemente alta de manera que la emulsión de la etapa (iii) anterior se reduce en tamaño de partícula hasta dimensiones submicrométricas, preferentemente menos de 500 nm. De manera adecuada, la emulsión de la etapa (iv) se forma usando un homogeneizador de alto cizallamiento a entre 10.000 y 24.000 rpm durante aproximadamente 30 segundos a 5 minutos y, a continuación, se somete a ultrasonidos usando un sonicador de ultrasonidos de sonda (a la salida de máxima potencia) durante 10 minutos para generar la mini-emulsión. Un homogeneizador adecuado es un homogeneizador Manton Gaulin o cualquier otra marca de homogeneizador de alto cizallamiento, tal como un Ultra Turrax.

#### Monómeros

Puede usarse una amplia gama de monómeros en el procedimiento de la invención. "Unidades de monómero", tal como se usa en la presente memoria, hace referencia a las unidades monoméricas de la cadena polimérica, de esta manera, las referencias a "una partícula de polímero que comprende unidades de monómeros hidrófobos", tal como se usa en la presente memoria, significa que las partículas de polímero se derivan de monómeros hidrófobos, y así sucesivamente.

El monómero es un monómero adecuado para la polimerización en mini emulsión acuosa por radicales libres. Por lo tanto, el monómero contiene al menos un grupo etilénicamente insaturado capaz de experimentar polimerización por adición.

Puede usarse una mezcla de monómeros. Los monómeros de la mezcla pueden seleccionarse según sus solubilidades. Preferentemente, la mezcla de monómeros comprende monómeros de baja solubilidad y monómeros de alta solubilidad.

Baja solubilidad, tal como se usa en la presente memoria en referencia a monómeros, significa que el material es soluble en agua (destilada o equivalente) a una concentración en el intervalo de 0,1 a 30 g/litro, a 25°C.

Por alta solubilidad, tal como se usa en la presente memoria en referencia a monómeros, se entiende que el material es soluble en agua (destilada o equivalente) a una concentración de más de 30 g/litro, a 25°C.

En una realización preferente de la invención, los monómeros que son de baja solubilidad representan preferentemente más del 30%, preferentemente del 35 al 99% de la mezcla, por peso de la mezcla total de monómeros, y los monómeros de alta solubilidad representan preferentemente menos del 30%, preferentemente del 1 al 25% de la mezcla, por peso de la mezcla total de monómeros.

Los ejemplos de monómeros adecuados que tienen baja solubilidad, tal como se ha definido anteriormente, incluyen olefinas, etileno, monómeros vinilaromáticos tales como divinilbenceno, estireno,  $\alpha$ -metilestireno, o-cloroestireno o viniltoluenos, ésteres de alcohol vinílico y ácidos monocarboxílicos, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butilato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha$ ,  $\beta$  monoetilénicamente insaturados, tales como ácido acrílico, metacrílico, maleico, fumárico e itacónico, con alcoholes, tales como alcohol metílico, etílico, n-butílico, isobutílico y 2-etilhexílico, maleato de dimetilo o di-n-butilo, nitrilos de ácidos carboxílicos  $\alpha$ ,  $\beta$  monoetilénicamente insaturados, tales como acrilonitrilo, y dienos conjugados, tales como 1,3-butadieno e isopreno. Los monómeros preferentes incluyen acetato de vinilo, metacrilato y estireno. Los monómeros más preferentes incluyen metacrilato de metilo, ácido metacrílico y dimetacrilato de etilenglicol.

Los ejemplos de monómeros adecuados que tienen alta solubilidad, tal como se ha definido anteriormente, son ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos  $\alpha$ ,  $\beta$  monoetilénicamente insaturados y sus amidas, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, acrilamida, metacrilamida, poli (óxido de alquileo) monoacrilatos y monometacrilatos, ácido vinilsulfónico y sus sales solubles en agua, y N-vinilpirrolidona.

Monómeros que reticulan internamente las gotitas de emulsión pueden incorporarse también durante la polimerización. Dichos reticulantes tienen al menos dos dobles enlaces no conjugados, etilénicamente insaturados. Los ejemplos son diacrilatos y dimetacrilatos de alquileo glicol, tales como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propileno glicol, diacrilato de 1,3-propileno glicol, diacrilato de 1,3-butileno glicol, diacrilatos de 1,4-butileno glicol y dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,2-propileno glicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butileno glicol, dimetacrilato de 1,4-butileno glicol, y también divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, metilbisacrilamida, acrilato de ciclopentadienilo y cianurato de trialilo. Estos monómeros se copolimerizan principalmente en cantidades del 0,5 al 10% en peso, en base a la cantidad total de monómeros a polimerizar.

En una realización preferente adicional de la invención, se usan monómeros de látex insolubles (es decir, muy hidrófobo) (se entiende que "insoluble" significa que el material no es soluble en agua (destilada o equivalente) a una concentración

de 0,1 g/litro o superior, a 25°C). Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, monoacrilatos y metacrilatos de hidrocarburos de cadena larga. Preferentemente, la longitud de cadena de carbono es mayor de 10 átomos de carbono, tal como por ejemplo en los metacrilatos de laurilo y de estearilo.

5 El procedimiento de la invención puede usarse para producir partículas a partir de monómeros hidrófilos, es decir, monómeros de solubilidad mayor de aproximadamente 30 g/litro, preferentemente mayor de 35 g/litro, por ejemplo de 40 a 45 g/litro en agua (destilada o equivalente) a 25°C. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, ácido metacrílico y acrílico, acrilatos y metacrilatos de 2-hidroxietilo, acrilatos y metacrilatos de glicerol, metacrilatos y acrilatos poli (etilenglicol), n-vinil pirrolidona, acrilato morfolina, n-vinil-acetamida, vinilcaprolactona. Dichos monómeros pueden ser utilizados a niveles de al menos el 10% en base al peso de las partículas, preferentemente del 10 al 80%, más  
10 preferentemente del 15 al 50% y más preferentemente del 20 al 40% en peso de la partícula.

El monómero se mezcla con un co-tensioactivo. Los co-tensioactivos adecuados para su uso en la presente invención incluyen hexadecano, alcohol cetílico, peróxido de lauroilo, n-dodecil mercaptano, metacrilato de dodecilo, metacrilato de estearilo, poliestireno y metacrilato de polimetilo. El co-tensioactivo preferente comprende hexadecano.

15 También puede haber presentes iniciadores y agentes de transferencia de cadena. Las personas con conocimientos en la materia reconocerán que, en general, se requerirá un iniciador químico, pero que hay casos en los que serán posibles formas de iniciación alternativas, por ejemplo, iniciación ultrasónica o iniciación por irradiación.

El iniciador es preferentemente un producto o productos químicos capaces de formar radicales libres en un entorno acuoso. Típicamente, los radicales libres pueden formarse por escisión homolítica (es decir, homólisis) de un enlace sencillo o por transferencia de electrones individuales a o desde un ion o molécula (por ejemplo, reacciones redox).

20 De manera adecuada, en el contexto de la invención, la homólisis puede conseguirse mediante la aplicación de calor (típicamente en el intervalo de 50 a 100°C). Algunos ejemplos de iniciadores adecuados en esta clase son los que poseen grupos peróxido (-O-O-) o azo (-N=N-), tales como peróxido de benzoilo, peróxido de t-butilo, peróxido de hidrógeno, azobisisobutironitrilo y persulfato de amonio. La homólisis puede conseguirse también mediante la acción de la radiación (normalmente ultravioleta), en cuyo caso se denomina fotólisis. Los ejemplos son la disociación de 2,2'-azobis (2-cianopropano) y la formación de radicales libres a partir de benzofenona y benzoína.  
25

Pueden usarse también reacciones redox para generar radicales libres. En este caso, un agente oxidante se empareja con un agente reductor que, a continuación, experimentan una reacción redox. Algunos ejemplos de pares apropiados en el contexto de la invención son persulfato de amonio/metabisulfito de sodio, hidroperóxido de cumilo/ión ferroso y ácido peróxido de hidrógeno/ácido ascórbico.

30 Los iniciadores preferentes pueden seleccionarse de entre los siguientes: homolíticos: peróxido de benzoilo, peróxido de t-butilo, peróxido de hidrógeno, azobisisobutironitrilo, persulfato de amonio, 2,2'-azobis (cianopropano), benzofenona, benzoína, Redox: mezcla de persulfato de amonio/metabisulfito de sodio, mezcla de hidroperóxido de cumilo/ión ferroso y/o mezcla de peróxido de hidrógeno/ácido ascórbico. El iniciador preferente es persulfato de amonio. El nivel preferente de iniciador está comprendido en el intervalo del 0,1 al 5,0% p/p por peso de monómero, más preferentemente, el nivel  
35 está comprendido en el intervalo del 1,0 al 3,0% p/p por peso de monómero.

Opcionalmente, pueden usarse agentes de transferencia de cadena para reducir el grado de polimerización y por lo tanto el peso molecular final del polímero. Un agente de transferencia de cadena contiene átomos de hidrógeno muy lábiles que son fácilmente extraídos por una cadena polimérica en propagación. Esto termina la polimerización del polímero en crecimiento, pero genera un nuevo sitio reactivo en el agente de transferencia de cadena que, a continuación, puede proceder para iniciar una polimerización adicional del monómero restante. Los agentes de transferencia de cadena en el contexto de la invención contienen típicamente funcionalidad tiol (mercaptano) y pueden representarse por la fórmula química general RS-H, tal como n-dodecil mercaptano y 2-mercaptoetanol. El agente de transferencia de cadena preferente es monoglicérol, usado preferentemente a niveles del 0 al 5% p/p en base al peso del monómero y más preferentemente a un nivel del 0,25% p/p en base al peso del monómero.

#### 45 Agente beneficioso

La partícula de polímero injertada con polisacárido (es decir, sin agente beneficioso adicional) producida mediante el procedimiento de la invención, si se aplica al tejido durante el lavado, puede proporcionar uno o más beneficios al tejido, seleccionados de entre, pero sin limitarse a: espesamiento, almidonado, suavizado, modificación de drapeado, lubricación, elastomérico, retención de la forma, reducción de arrugas, facilidad de planchado, humectación, conservación del color y anti-formación de bolitas, dependiendo de los monómeros de partículas específicos utilizados.  
50

Sin embargo, preferentemente, la partícula de polímero injertada con polisacárido contiene un agente beneficioso adicional cuando se usa en el lavado. Cuando está presente, este agente beneficioso adicional es mezclado previamente, preferentemente disuelto previamente en los monómeros. La presencia del agente beneficioso adicional puede mejorar el

beneficio o los beneficios conferidos por la propia partícula de polímero (enumerados anteriormente) y/o puede conferir beneficios adicionales.

El agente beneficioso puede ser cualquier agente que sea capaz de impartir propiedades deseables al sustrato al que se aplica. Preferentemente, el agente beneficioso es un agente beneficioso para tejidos.

5 Un agente ventajoso para tejidos es cualquier agente adecuado que afecta a la sensación, apariencia o percepción de un tejido. El agente ventajoso para tejidos puede seleccionarse de entre, pero no se limita a, los siguientes: suavizantes de tejidos, lubricantes, adyuvantes que facilitan el planchado, agentes de refuerzo, agentes humectantes, adyuvantes de retención de forma, agentes de reducción de arrugas, agentes anti-formación de bolitas, conservantes del color, perfumes, modificadores de drapeado, agentes fluorescentes, filtros solares, inhibidores de fotodecoloración, fungicidas y repelentes de insectos.

10 Los suavizantes de tejidos adecuados son aceites de silicona amino funcionales, tales como Rhodorsil Oil ExtraSoft suministrado por Rhodia Silicones. Otras siliconas pueden seleccionarse de entre las descritas en los documentos GB1.549.180A, EP459.821A2 y EP459822A. Estas siliconas pueden utilizarse también como lubricantes. Otros lubricantes adecuados incluyen cualquiera de los conocidos para su uso como lubricantes de baño de tinte en la industria textil.

15 El procedimiento de la invención puede usarse para preparar partículas de polímero injertadas con polisacárido que comprenden polímeros formados previamente. Estas pueden prepararse mediante polimerización por radicales no libres. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, polisiloxanos, poliésteres, poliamidas, poliuretanos, poliéteres, resinas epoxi, resinas alquídicas, resinas fenólicas. Estos pueden representar del 10 al 99%, preferentemente del 20 al 90%, más preferentemente del 25 al 80% y más preferentemente del 40 al 80% (p/p) de la partícula total.

De manera alternativa, los polímeros formados previamente pueden comprender copolímeros de bloque, por ejemplo elastómeros termoplásticos tri-bloque ABA. Dichos copolímeros de bloque pueden estar presentes a niveles del 10 al 99%, preferentemente del 20 al 90% más preferentemente del 25 al 80% y más preferentemente del 40 al 80% en base al peso total de las partículas.

20 El procedimiento de la invención puede usarse para preparar partículas de polímero injertadas con polisacárido que comprenden un sólido inorgánico y/o un sólido orgánico. Los sólidos inorgánicos y orgánicos preferentes se seleccionan de entre el grupo que consiste en dióxido de titanio, óxido de zinc, benzofenonas, pigmentos y colorantes orgánicos o sus mezclas.

30 El procedimiento de la invención puede usarse también para preparar partículas de polímero injertadas con polisacárido que comprenden una mezcla de polímeros formados previamente y sólidos inorgánicos u orgánicos.

Cuando las partículas producidas mediante el procedimiento de la invención comprenden monómeros hidrófilos o muy hidrófobos, tal como se ha indicado anteriormente, entonces, preferentemente, no se incluyen polímeros formados previamente o sólidos inorgánicos/orgánicos adicionales.

#### Polisacárido

35 El polisacárido es goma de algarrobo.

El polisacárido actúa como un adyuvante de suministro/agente de deposición para la partícula (y agente de beneficio adicional, si está presente).

40 El polisacárido puede ser lineal o ramificado. Muchos polisacáridos de origen natural tienen al menos algún grado de ramificación o, en todo caso, al menos algunos anillos de sacáridos están en forma de grupos laterales colgantes (que, por lo tanto, no se tienen en cuenta para determinar el grado de sustitución) en un esqueleto principal de polisacárido.

Preferentemente, el polisacárido está presente a niveles de entre el 0,1% y el 10% p/p en peso del monómero, preferentemente el 2% p/p en peso de monómero.

#### Polisacárido injertado

45 Durante la etapa de polimerización en mini-emulsión del procedimiento de la invención, el polisacárido se injerta en la partícula de polímero. Injertado, tal como se usa en la presente memoria, en el contexto de la invención, significa unido. La unión puede ser por medio de un enlace covalente, entrelazamiento o adsorción fuerte, preferentemente mediante un enlace covalente o entrelazamiento y más preferentemente mediante un enlace covalente. Entrelazamiento, tal como se usa en la presente memoria, significa que el polisacárido es adsorbido sobre la partícula durante la etapa de formación de partículas y, por consiguiente, a medida que avanza la polimerización y la partícula crece en tamaño, parte del polisacárido adsorbido queda enterrado en el interior de la partícula. Por lo tanto, al final de la polimerización, parte del

polisacárido queda atrapado y unido en la matriz polimérica de partículas, mientras que el resto está libre para extenderse en la fase acuosa.

5 Adsorción fuerte, tal como se usa en la presente memoria, significa adsorción fuerte del polisacárido a la superficie de la partícula; dicha adsorción puede ocurrir, por ejemplo, debido a enlaces de hidrógeno, atracción de Van Der Waals o electrostática entre las cadenas de polisacárido y la partícula.

10 El polisacárido injertado se une principalmente, de esta manera, a la superficie de la partícula y no se distribuye, en ningún grado significativo, por toda la masa interna de la partícula. Esto es distinto de los copolímeros de injerto en los que un polisacárido puede ser injertado a lo largo de la longitud de una cadena polimérica. Por lo tanto, una partícula que está formada a partir de un copolímero de injerto contendría polisacárido a lo largo del volumen interno de la partícula, así como sobre la superficie de la partícula. De esta manera, la partícula que se produce según el procedimiento de la invención puede considerarse como una "partícula peluda", que es diferente de un copolímero de injerto. Esta característica de la invención proporciona oportunidades significativas de reducción de costes para el fabricante, ya que se necesita mucho menos polisacárido para conseguir el mismo nivel de actividad que sistemas que utilizan copolímeros de polisacárido.

#### 15 Partícula injertada con polisacárido

20 Cuando se usan en el lavado, las partículas de polímero injertadas con polisacárido se depositan sobre el tejido, preferentemente algodón, a niveles más altos que las partículas sin polisacárido. La partícula de polímero injertada con polisacárido puede usarse en el tratamiento de tejido, preferentemente algodón. Dicho tratamiento puede proporcionar un beneficio de espesamiento, suavizado, modificación de drapeado, lubricación, elastomérico, retención de forma, reducción de arrugas, adyuvante de planchado, humectación, conservación del color, anti-formación de bolitas al tejido en función de los monómeros de partículas utilizados.

Cuando se usan agentes beneficiosos adicionales, se impartirán al tejido propiedades adicionales dependiendo del agente beneficioso usado y/o se mejorarán los beneficios conferidos por la propia partícula.

25 De manera alternativa, la partícula de polímero injertada con polisacárido puede incorporarse en una composición de tratamiento de lavado de ropa y puede usarse en el tratamiento de tejido, preferentemente algodón.

30 Las partículas de polímero injertadas con polisacárido producidas mediante el procedimiento de la presente invención pueden usarse también como acabados de refuerzo o modificadores de drapeado para la industria de acabados textiles, como aglutinantes para la producción de papel y cartulina, como potenciadores del rendimiento adhesivos para madera y papel y como agentes de auto-imprimación para pinturas de madera. De esta manera, se contemplan aplicaciones que no pertenecen al campo del cuidado del tejido.

Tal como se ha indicado anteriormente, las partículas producidas mediante el procedimiento de la presente invención pueden considerarse como "partículas peludas". La expresión "partículas peludas" es conocida en la técnica y se define generalmente como partículas con cadenas poliméricas unidas de manera que parte del polímero está unida o enterrada en la matriz de partículas y el resto del polímero está libre para extenderse en la fase de agua circundante.

#### 35 Composiciones de tratamiento de lavado de ropa

Las partículas injertadas con polisacárido pueden incorporarse en composiciones de lavado de ropa.

Las partículas injertadas con polisacárido se incluyen típicamente en dichas composiciones a niveles del 0,001% al 10%, preferentemente del 0,005% al 5%, más preferentemente del 0,01% al 3% en peso de la composición total.

40 El ingrediente activo en las composiciones es preferentemente un agente tensioactivo o un agente acondicionador de tejidos. Pueden incluirse más de un ingrediente activo. Para algunas aplicaciones, puede usarse una mezcla de ingredientes activos.

45 Las composiciones producidas mediante el procedimiento de la presente invención pueden estar en cualquier forma física, por ejemplo, un sólido tal como un polvo o gránulos, una tableta, una barra sólida, una pasta, gel o líquido, especialmente un líquido de base acuosa. En particular las composiciones pueden usarse en composiciones de lavado de ropa, especialmente en una composición de lavado de ropa en forma líquida, en polvo o tableta.

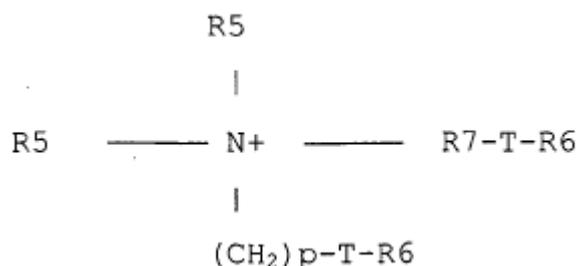
50 Las composiciones producidas mediante el procedimiento de la presente invención son preferentemente composiciones de lavado de ropa, especialmente composiciones para lavado principal (lavado de tejidos) o composiciones suavizantes añadidas para el aclarado. Las composiciones para lavado principal pueden incluir un agente suavizante de tejidos y las composiciones suavizantes añadidas para el aclarado de tejidos pueden incluir compuestos tensioactivos, particularmente compuestos tensioactivos no iónicos.

- 5 Las composiciones detergentes producidas mediante el procedimiento de la presente invención pueden contener un compuesto tensioactivo (surfactante) que puede elegirse de entre compuestos tensioactivos jabonosos no jabonosos, aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros y zwitteriónicos. Muchos compuestos tensioactivos adecuados están disponibles y se describen completamente en la literatura, por ejemplo, en "Surface-Active Agents and Detergents", Volúmenes I y II, de Schwartz, Perry y Berch.
- Los compuestos detergentes activos preferentes que pueden usarse son compuestos jabonosos y o no jabonosos aniónicos sintéticos y no iónicos.
- 10 Las composiciones producidas mediante el procedimiento de la presente invención pueden contener sulfonato de alquilbenceno lineal, particularmente sulfonatos de alquilbenceno lineales que tienen una longitud de cadena alquilo de C8 a C15.
- Es preferente que el nivel de sulfonato de alquilbenceno lineal sea del 0% en peso al 30% en peso, más preferentemente del 1% en peso al 25% en peso, lo más preferentemente del 2% en peso al 15% en peso, por peso de la composición total.
- 15 Las composiciones producidas mediante el procedimiento de la presente invención pueden contener otros tensioactivos aniónicos en cantidades adicionales a los porcentajes citados anteriormente. Los tensioactivos aniónicos adecuados son bien conocidos por las personas con conocimientos en la materia. Los ejemplos incluyen sulfatos de alquilo primarios y secundarios, particularmente sulfatos de alquilo primarios C8 a C15; alquil éter sulfatos; sulfonatos de olefina; sulfonatos de alquil xileno; sulfosuccinatos de dialquilo; y sulfonatos de ésteres de ácidos grasos. Las sales de sodio son generalmente preferentes.
- 20 Las composiciones producidas mediante el procedimiento de la presente invención pueden contener también tensioactivo no iónico. Los tensioactivos no iónicos que pueden ser usados incluyen los etoxilatos de alcoholes primarios y secundarios, especialmente los alcoholes alifáticos C8 a C20 etoxilados 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 a C15 etoxilados con una media de 1 a 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.
- 25 Los tensioactivos no iónicos no etoxilados incluyen alquilpoliglicósidos, monoéteres de glicerol y polihidroxiamidas (glucamida).
- Es preferente que el nivel de tensioactivo no iónico sea del 0% en peso al 30% en peso, preferentemente del 1% en peso al 25% en peso, más preferentemente del 2% en peso al 15% en peso, por peso de la composición total.
- 30 Puede usarse cualquier agente acondicionador de tejidos convencional en las composiciones producidas mediante el procedimiento de la presente invención. Los agentes acondicionadores pueden ser catiónicos o no iónicos. Si el compuesto acondicionador de tejidos está destinado a ser empleado en una composición detergente de lavado principal, típicamente el compuesto será no iónico. Para su uso en la fase de aclarado, típicamente serán catiónicos. Pueden ser usados, por ejemplo, en cantidades del 0,5% al 35%, preferentemente del 1% al 30%, más preferentemente del 3% al 25% en peso de la composición.
- 35 Los compuestos suavizantes de tejidos catiónicos adecuados son materiales de amonio cuaternario, sustancialmente insolubles en agua, que comprenden una única cadena larga de alquilo o alqueno que tiene una longitud de cadena media mayor o igual que C20 o, más preferentemente, compuestos que comprenden un grupo de cabeza polar y dos cadenas alquilo o alqueno que tienen una longitud de cadena media mayor o igual que C14. Preferentemente, los compuestos suavizantes de tejidos tienen dos cadenas alquilo o alqueno de cadena larga, cada una con una longitud media de cadena mayor o igual que C16. Más preferentemente, al menos el 50% de los grupos alquilo o alqueno de cadena larga tiene una longitud de cadena de C18 o mayor. Es preferente que los grupos alquilo o alqueno de cadena larga del compuesto suavizante de tejidos sean predominantemente lineales.
- 40 Los compuestos de amonio cuaternario que tienen dos grupos alifáticos de cadena larga, por ejemplo, cloruro de diestearildimetil amonio y cloruro de di(alquilo de sebo endurecido) dimetil amonio, se usan ampliamente en composiciones acondicionadoras de aclarado disponibles comercialmente. Otros ejemplos de estos compuestos catiónicos se encuentran en "Surfactants Science Series "volumen 34 ed. Richmond 1990, Volumen 37 ed. Rubingh 1991 y el volumen 53 eds. Cross y Singer 1994, Marcel Dekker Inc. Nueva York".
- 45 Puede usarse cualquiera de los tipos convencionales de dichos compuestos en las composiciones producidas mediante el procedimiento de la presente invención.
- 50 Los compuestos suavizantes de tejidos son preferentemente compuestos que proporcionan un suavizado excelente, y se caracterizan por una temperatura de transición L $\beta$  a L $\alpha$  por fusión de cadena mayor que 250°C, preferentemente mayor que 350°C, más preferentemente mayor que 450°C. Esta transición L $\beta$  a L $\alpha$  puede medirse mediante calorimetría

diferencial de barrido tal como se define en "Handbook of Lipid Bilayers", D. Marsh, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1990 (páginas 137 y 337).

Los compuestos suavizantes de tejidos sustancialmente insolubles en agua se definen como compuestos suavizantes de tejidos que tienen una solubilidad menor de  $1 \times 10^{-3}$  % en peso en agua desmineralizada a 20°C. Preferentemente, los compuestos suavizantes de tejidos tienen una solubilidad menor de  $1 \times 10^{-4}$  % en peso, más preferentemente menor de  $1 \times 10^{-5}$  a  $1 \times 10^{-6}$  % en peso.

Especialmente preferentes son los compuestos suavizantes de tejidos catiónicos que son materiales de amonio cuaternario insolubles en agua que tienen dos grupos alquilo o alquenilo C12-22 conectados a la molécula a través de al menos un enlace éster, preferentemente dos enlaces éster. Un material de amonio cuaternario unido a éster especialmente preferente puede representarse mediante la fórmula:



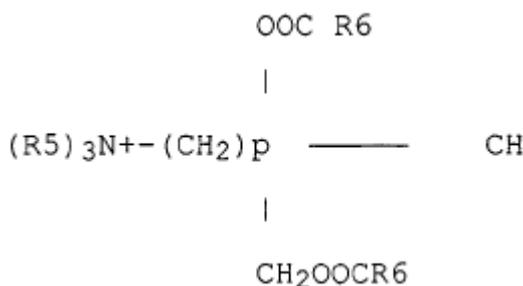
en la que cada grupo R5 se selecciona independientemente de entre grupos alquilo o hidroxialquilo C1-4 o grupos alquenilo C2-4; cada grupo R6 se selecciona independientemente de entre grupos alquilo o alquenilo C8-28; y en la que R7 es un grupo alquilenilo lineal o ramificado de 1 a 5 átomos de carbono, T es



y p es 0 o es un número entero de 1 a 5.

El cloruro de di(seboiloxietil) dimetil amonio y/o su análogo de sebo endurecido es un compuesto especialmente preferente de esta fórmula.

Un segundo tipo preferente de material de amonio cuaternario puede representarse mediante la fórmula:



en la que R5, p y R6 son tal como se ha definido anteriormente.

Un tercer tipo preferente de material de amonio cuaternario son los derivados de trietanolamina (en adelante, en la presente memoria, "TEA quats") tal como se describe, por ejemplo, en el documento US 3915867, y representado por la fórmula:



en la que T es H o (R8-CO-) en la que el grupo R8 se selecciona independientemente de entre grupos alquilo o alquenilo C8-28 y R9 es grupos alquilo o hidroxialquilo C1-4 o grupos alquenilo C2-4. Por ejemplo di éster de sebo de N-metil-N,N,N-trietanolamina o cloruro o metosulfato de amonio cuaternario de di-éster de sebo. Los ejemplos de TEA quats disponibles comercialmente incluyen Rewoquat WE18 y Rewoquat WE20, ambos parcialmente insaturados (de WITCO),

Tetranyl AOT-1, totalmente saturado (de KAO) y Stepanex VP 85, totalmente saturado (de Stepan).

Es ventajoso que el material de amonio cuaternario sea biológicamente biodegradable.

5 Los materiales preferentes de esta clase, tales como cloruro de 1,2-bis(sebaceoiloxi endurecido)-3-trimetilamonio propano y sus procedimientos de preparación se describen, por ejemplo, en el documento US 4 137 180 (Lever Brothers Co). Preferentemente, estos materiales comprenden pequeñas cantidades del monoéster correspondiente, tal como se describe en el documento US 4 137 180, por ejemplo, cloruro de 1-sebaceoiloxi endurecido-2-hidroxi-3-trimetilamonio propano.

10 Otros agentes suavizantes catiónicos útiles son sales de alquil piridinio y especies de imidazolina sustituida. También son útiles las aminas primarias, secundarias y terciarias y los productos de condensación de ácidos grasos con alquilpoliaminas.

De manera alternativa o adicional, las composiciones pueden contener suavizantes de tejidos catiónicos, solubles en agua, tal como se describe en el documento GB 2 039 556B (Unilever).

Las composiciones pueden comprender un compuesto suavizante de tejidos catiónico y un aceite, por ejemplo, tal como se describe en el documento EP-A-0829531.

15 De manera alternativa o adicional, las composiciones pueden contener agentes suavizantes de tejidos no iónicos, tales como lanolina y sus derivados.

Las lecitinas y otros fosfolípidos son también compuestos suavizantes adecuados.

20 En las composiciones suavizantes de tejidos puede haber presente un agente estabilizante no iónico. Puede haber presentes agentes estabilizantes no iónicos adecuados, tales como alcoholes lineal C8 a C22 alcoxilados con 10 a 20 moles de óxido de alquileo, alcoholes C10 a C20, o sus mezclas. Otros agentes estabilizantes incluyen los polímeros desfloculantes descritos en los documentos EP 0415698A2 y EP 0458599 B1.

25 De manera ventajosa, el agente estabilizante no iónico es un alcohol lineal C8 a C22 alcoxilado con 10 a 20 moles de óxido de alquileo. Preferentemente, el nivel de estabilizante no iónico está comprendido en el intervalo del 0,1 al 10% en peso, más preferentemente del 0,5 al 5% en peso, más preferentemente del 1 al 4% en peso. La relación molar del compuesto de amonio cuaternario y/u otro agente suavizante catiónico al agente estabilizante no iónico está comprendida de manera adecuada en el intervalo de 40:1 a aproximadamente 1:1, preferentemente en el intervalo de 18:1 a aproximadamente 3:1.

30 La composición puede contener también ácidos grasos, por ejemplo ácidos monocarboxílicos de alquilo o alqueniilo C8 a C24 o sus polímeros. Preferentemente, se usan ácidos grasos saturados, en particular, ácidos grasos de sebo C16 a C18 endurecido. Preferentemente, el ácido graso no está saponificado, más preferentemente, el ácido graso es libre, por ejemplo ácido oleico, ácido láurico o ácido graso de sebo. El nivel de material de ácido graso es preferentemente más del 0,1% en peso, más preferentemente más del 0,2% en peso. Las composiciones concentradas pueden comprender del 0,5 al 20% en peso de ácido graso, más preferentemente del 1% al 10% en peso. La relación en peso de material de amonio cuaternario u otro agente suavizante catiónico al material de ácido graso es preferentemente de 10:1 a 1:10.

35 También es posible incluir ciertos tensioactivos catiónicos monoalquílicos que pueden usarse en composiciones de lavado principal para tejidos. Los tensioactivos catiónicos que pueden usarse incluyen sales de amonio cuaternario de la fórmula general R1R2R3R4N+X- en la que los grupos R son cadenas de hidrocarburos largas o cortas, típicamente grupos alquilo, hidroxialquilo o alquilo etoxilados, y X es un contraión (por ejemplo, compuestos en los que R1 es un grupo alquilo C8-C22, preferentemente un grupo alquilo C8-C10 o C12-C14, R2 es un grupo metilo, y R3 y R4, que pueden ser el mismo o diferentes, son grupos metilo o hidroxietilo); y ésteres catiónicos (por ejemplo, ésteres de colina).

40 La elección del compuesto tensioactivo (surfactante), y la cantidad presente, dependerán del uso previsto de la composición detergente. En composiciones de lavado de tejidos, pueden elegirse diferentes sistemas tensioactivos, tal como es bien conocido para el formulador experto, para productos de lavado a mano y para productos destinados para su uso en diferentes tipos de lavadoras.

45 La cantidad total de tensioactivo presente dependerá también del uso final deseado y puede ser tan alta como el 60% en peso, por ejemplo, en una composición para lavado de tejidos a mano. En composiciones para lavado a máquina de tejidos, una cantidad del 5 al 40% en peso es generalmente adecuada. Típicamente, las composiciones comprenderán al menos el 2% en peso de tensioactivo, por ejemplo, el 2-60%, preferentemente el 15-40% más preferentemente el 25-35%, por peso de la composición.

50 Las composiciones detergentes adecuadas para su uso en la mayoría de las lavadoras de tejidos automáticas contienen generalmente tensioactivo aniónico no jabonoso, o tensioactivo no iónico, o combinaciones de los dos en cualquier

relación adecuada, opcionalmente junto con jabón.

Las composiciones producidas mediante el procedimiento de la presente invención, cuando se usan como composiciones de lavado de tejidos de lavado principal, generalmente contendrán también uno o más coadyuvantes de detergencia. La cantidad total de coadyuvante de detergencia en las composiciones estará comprendida típicamente entre el 5 y el 80% en peso, preferentemente entre el 10 y el 60% en peso, por peso de las composiciones.

Los coadyuvantes inorgánicos que pueden estar presentes incluyen carbonato de sodio, si se desea en combinación con una semilla de cristalización para carbonato de calcio, tal como se describe en el documento GB 1 437 950 (Unilever); aluminosilicatos cristalinos y amorfos, por ejemplo, zeolitas tal como se describe en el documento GB 1 473 201 (Henkel), aluminosilicatos amorfos tal como se describe en el documento GB 1 473 202 (Henkel) y aluminosilicatos cristalinos/amorfos mixtos tal como se describe en el documento GB 1 470 250 (Procter & Gamble); y silicatos en capas tal como se describe en el documento EP 164 514B (Hoechst). Los coadyuvantes de fosfato inorgánicos, por ejemplo, ortofosfato, pirofosfato y tripolifosfato de sodio son también adecuados para su uso con esta composición.

Las composiciones producidas mediante el procedimiento de la presente invención contienen preferentemente un coadyuvante de aluminosilicato de metal alcalino, preferentemente sodio. Los aluminosilicatos de sodio pueden incorporarse generalmente en cantidades del 10 al 70% en peso (base anhidra), preferentemente del 25 al 50% en peso.

El aluminosilicato de metal alcalino puede ser cristalino o amorfo o sus mezclas, con la fórmula general:  $0,8-1,5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,8-6 \text{ SiO}_2$

Estos materiales contienen cierta cantidad de agua unida y se requiere que tengan una capacidad de intercambio de iones de calcio de al menos 50 mg CaO/g. Los aluminosilicatos de sodio preferentes contienen 1,5-3,5 unidades de SiO<sub>2</sub> (en la fórmula anterior). Tanto los materiales amorfos como los cristalinos pueden prepararse fácilmente mediante una reacción entre silicato de sodio y aluminato de sodio, tal como se describe ampliamente en la literatura. Los coadyuvantes de detergencia de intercambio iónico de aluminosilicato de sodio cristalino adecuados se describen, por ejemplo, en el documento GB 1 429 143 (Procter & Gamble). Los aluminosilicatos de sodio preferentes de este tipo son las zeolitas A y X comercialmente disponibles bien conocidas, y sus mezclas.

La zeolita puede ser la zeolita 4A disponible comercialmente, usada ampliamente en la actualidad en detergentes de lavado de ropa en polvo. Sin embargo, según una realización preferente de la invención, el coadyuvante de zeolita incorporado en las composiciones de la invención es zeolita P con carga máxima de aluminio (zeolita MAP) tal como se describe y se reivindica en el documento EP 384 070A (Unilever). La zeolita MAP se define como un aluminosilicato de metal alcalino del tipo zeolita P que tiene una relación en peso de silicio a aluminio no superior a 1,33, preferentemente comprendida en el intervalo de 0,90 a 1,33 y, más preferentemente, en el intervalo de 0,90 a 1,20.

Especialmente preferente es la zeolita MAP que tiene una relación en peso de silicio a aluminio no superior a 1,07, más preferentemente de aproximadamente 1,00. La capacidad de unión a calcio de la zeolita MAP es generalmente de al menos 150 mg de CaO por g de material anhidro.

Los coadyuvantes orgánicos que pueden estar presentes incluyen polímeros de policarboxilato tales como poliácridatos, copolímeros acrílico/maleico, y fosfinatos acrílicos; policarboxilatos monoméricos tales como citratos, gluconatos, oxidisuccinatos, mono-, di y trisuccinatos de glicerol, carboximetiloxi succinatos, carboximetiloximalonatos, dipicolinatos, hidroxietiliminodiacetatos, alquil- y alquenilmalonatos y succinatos; y sales de ácidos grasos sulfonadas. Esta lista no pretende ser exhaustiva.

Los coadyuvantes orgánicos especialmente preferentes son citratos, usados adecuadamente en cantidades del 5 al 30% en peso, preferentemente del 10 al 25% en peso; y polímeros acrílicos, más especialmente copolímeros acrílico/maleico, usados adecuadamente en cantidades del 0,5 al 15% en peso, preferentemente del 1 al 10% en peso.

Los coadyuvantes, tanto inorgánicos como orgánicos, están presentes preferentemente en forma de una sal de metal alcalino, especialmente sal de sodio.

Las composiciones según la invención pueden contener también adecuadamente un sistema de blanqueo. Las composiciones de lavado de tejidos pueden contener idealmente compuestos de blanqueo peroxi, por ejemplo, persales inorgánicas o peroxiácidos orgánicos, capaces de producir peróxido de hidrógeno en solución acuosa.

Los compuestos de blanqueo peroxi adecuados incluyen peróxidos orgánicos tales como peróxido de urea, y persales inorgánicas tales como perboratos, percarbonatos, perfosfatos, persilicatos y persulfatos de metales alcalinos. Las persales inorgánicas preferentes son perborato de sodio monohidratado y tetrahidratado, y percarbonato de sodio.

Especialmente preferente es el percarbonato de sodio que tiene un revestimiento protector contra la desestabilización por la humedad. El percarbonato de sodio que tiene un revestimiento protector que comprende metaborato de sodio y silicato

de sodio se describe en el documento GB 2 123 044B (Kao).

De manera adecuada, el compuesto de blanqueo peroxi está presente en una cantidad del 0,1 al 35% en peso, preferentemente del 0,5 al 25% en peso. El compuesto de blanqueo peroxi puede usarse en conjunción con un activador de blanqueo (precursor de blanqueo) para mejorar la acción blanqueadora a bajas temperaturas de lavado. De manera adecuada, el precursor de blanqueo está presente en una cantidad del 0,1 al 8% en peso, preferentemente del 0,5 al 5% en peso.

Los precursores de blanqueo preferentes son precursores de ácido peroxicarboxílico, más especialmente precursores de ácido peracético y precursores de ácido permoanoico. Los precursores de blanqueo especialmente preferentes adecuados para su uso en la presente invención son N,N,N',N', tetracetil etilendiamina (TAED) y nonanoiloxibenceno sulfonato sódico (SNOBS). Los nuevos precursores de blanqueo de amonio cuaternario y fosfonio descritos en los documentos US 4 751 015 y US 4 818 426 (Lever Brothers Company) y EP 402 971A (Unilever) y los precursores de blanqueo catiónicos descritos en los documentos EP 284 292A y EP 303 520A (Kao) son también de interés.

El sistema de blanqueo puede ser complementado con o reemplazado por un peroxiácido. Los ejemplos de dichos perácidos pueden encontrarse en los documentos US 4 686 063 y US 5 397 501 (Unilever). Un ejemplo preferente es la clase imido peroxicarboxílico de perácidos descrita en los documentos EP A 325 288, EP A 349 940, DE 382 3172 y EP 325 289. Un ejemplo particularmente preferente es ácido ftalimido peroxi caproico (PAP). De manera adecuada, dichos perácidos están presentes al 0,1 - 12%, preferentemente al 0,5 - 10%.

Puede haber presente también un estabilizador de blanqueo (secuestrante de metales de transición). Los estabilizadores de blanqueo adecuados incluyen tetraacetato de etilendiamina (EDTA), los polifosfonatos tales como Dequest (marca comercial) y estabilizadores no fosfato tales como EDDS (ácido etilen diamina di-succínico). Estos estabilizadores de blanqueo son también útiles para la eliminación de manchas, especialmente en productos que contienen bajos niveles de especies de blanqueo o no contienen especies de blanqueo.

Un sistema de blanqueo especialmente preferente comprende un compuesto de blanqueo peroxi (preferentemente percarbonato de sodio opcionalmente junto con un activador de blanqueo), y un catalizador de blanqueo de metal de transición tal como se describe y se reivindica en los documentos EP 458 397A, EP 458 398A y EP 509 787A (Unilever).

Las composiciones producidas mediante el procedimiento de la presente invención pueden contener también una o más enzimas.

Las enzimas adecuadas incluyen las proteasas, amilasas, celulasas, oxidasas, peroxidases y lipasas utilizables para su incorporación en composiciones detergentes. Las enzimas proteolíticas preferentes (proteasas) son materiales proteicos catalíticamente activos que degradan o alteran los tipos de proteínas de las manchas cuando están presentes, tal como en manchas de tejidos, en una reacción de hidrólisis. Pueden ser de cualquier origen adecuado, tal como origen vegetal, animal, bacteriano o de levadura.

Las enzimas proteolíticas o proteasas de diversas calidades y orígenes y que tienen actividad en diversos intervalos de pH de 4-12 están disponibles y pueden usarse en la presente composición.

Los ejemplos de enzimas proteolíticas adecuadas son las subtilisinas que se obtienen de cepas particulares de *B. Subtilis* *B. licheniformis*, tales como las subtilisinas Maxatase (marca comercial) disponible comercialmente, suministradas por Genencor International N.V., Delft, Holanda, y Alcalase (marca comercial), suministrada por Novozymes Industri A/S, Copenhagen, Dinamarca.

Es particularmente adecuada una proteasa obtenida de una cepa de *Bacillus* que tiene actividad máxima en el intervalo de pH de 8-12, que está disponible comercialmente, por ejemplo en Novozymes Industri A/S bajo los nombres comerciales registrados Esperase (marca comercial) y Savinase (marca registrada). La preparación de estas y enzimas análogas se describe en el documento GB 1 243 785. Otras proteasas comerciales son Kazusase (marca comercial obtenible en Showa Denko-de Japón), Optimase (marca comercial de Miles Kali-Chemie, Hannover, Alemania Occidental), y Superase (marca comercial obtenible de Pfizer de EE.UU.). Las enzimas de detergencia se emplean normalmente en forma granular en cantidades de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 3,0% en peso. Sin embargo, puede usarse cualquier forma física adecuada de enzima.

Las composiciones producidas mediante el procedimiento de la presente invención pueden contener metal alcalino, preferentemente carbonato de sodio, con el fin de aumentar la detergencia y facilitar el procesamiento. De manera adecuada, el carbonato de sodio puede estar presente en cantidades que varían del 1 al 60% en peso, preferentemente del 2 al 40% en peso. Sin embargo, las composiciones que contienen poca o ninguna cantidad de carbonato de sodio son también adecuadas.

El flujo del polvo puede mejorarse mediante la incorporación de una pequeña cantidad de un estructurante de polvo, por

ejemplo, un ácido graso (o jabón de ácido graso), un azúcar, un acrilato o copolímero de acrilato/maleato, o silicato de sodio. Un estructurante de polvo preferente es jabón de ácido graso, presente de manera adecuada en una cantidad del 1-5% en peso.

5 Otros materiales que pueden estar presentes en las composiciones detergentes obtenidas mediante el procedimiento de la presente invención incluyen silicato de sodio; agentes antirredeposición tales como polímeros celulósicos; polímeros de liberación de suciedad; sales inorgánicas tales como sulfato de sodio; o potenciadores de espuma según sea apropiado; enzimas proteolíticas y lipolíticas; colorantes; motas coloreadas; polímeros fluorescentes y de desacoplamiento. Esta lista no pretende ser exhaustiva. Sin embargo, muchos de estos ingredientes se suministrarán mejor como grupos de agentes beneficiosos en los materiales producidos mediante el procedimiento de la presente invención.

10 La composición de detergente, cuando se diluye en el licor de lavado (durante un ciclo de lavado típico), proporcionará típicamente un pH del licor de lavado de 7 a 10,5 para un detergente de lavado principal. Las composiciones detergentes en partículas se preparan, de manera adecuada, secando por aspersion una suspensión de ingredientes insensibles al calor compatibles y, a continuación, pulverización sobre o dosificando posteriormente los ingredientes inadecuados para el procesamiento mediante la suspensión. El formulador de detergentes experto no tendrá dificultad en decidir qué  
15 ingredientes deberían incluirse y qué ingredientes no deberían incluirse en la suspensión.

Las composiciones detergentes en partículas de la invención tienen preferentemente una densidad aparente de al menos 400 g/litro, más preferentemente al menos 500 g/litro. Las composiciones especialmente preferentes tienen densidades aparentes de al menos 650 g/litro, más preferentemente al menos 700 g/litro.

20 Dichos polvos pueden prepararse mediante densificación post-torre de polvo secado por pulverización, o mediante procedimientos sin torres, tales como mezclado y granulación en seco; en ambos casos, puede usarse de manera ventajosa un mezclador/granulador de alta velocidad. Los procedimientos que usan mezclador/granuladores de alta velocidad se describen, por ejemplo, en los documentos EP 340 013A, EP 367 339A, EP 390 251A y EP 420 317A (Unilever).

25 Las composiciones detergentes líquidas pueden prepararse mezclando los ingredientes esenciales y opcionales de las mismas en cualquier orden deseado para proporcionar composiciones que contienen componentes en las concentraciones requeridas. Las composiciones líquidas obtenidas mediante el procedimiento de la presente invención pueden estar también en forma compacta, lo que significa que contendrán un menor nivel de agua en comparación con un detergente líquido convencional.

#### Formas del producto

30 Las formas del producto incluyen polvos, líquidos, geles, tabletas, cualquiera de los cuales se incorporan opcionalmente en una bolsita soluble en agua o dispersable en agua. Los medios para fabricar cualquiera de las formas del producto son bien conocidos en la técnica. Si las partículas de polímero injertadas con polisacárido están destinadas ser incorporadas en un polvo (opcionalmente, el polvo a ser comprimido), e independientemente de si están pre-emulsionadas o no, se incluyen opcionalmente en un componente granular separado, por ejemplo, que contiene también un material orgánico o  
35 inorgánico soluble en agua, o en forma encapsulada.

#### Sustrato

Cuando se usa en lavado de ropa, el sustrato puede ser cualquier sustrato sobre el que es deseable depositar las partículas de polímero y que es sometido a tratamiento, tal como un procedimiento de lavado o aclarado.

40 En particular, el sustrato puede ser un tejido textil. Se ha encontrado que se consiguen resultados particularmente buenos cuando se usa un sustrato de tejido natural, tal como algodón, o mezclas de tejidos que contienen algodón.

#### Tratamiento

El tratamiento del sustrato con el material de la invención puede realizarse mediante cualquier procedimiento adecuado, tal como lavado, remojado o aclarado del sustrato.

45 Típicamente, el tratamiento implicará un procedimiento de lavado o de aclarado, tal como un tratamiento en el ciclo de lavado o de aclarado principal de una lavadora, e implica poner en contacto el sustrato con un medio acuoso que comprende el material obtenido mediante el procedimiento de la presente invención.

#### **Ejemplos**

La presente invención se explicará más detalladamente a continuación con referencia a los ejemplos no limitativos siguientes:

En los ejemplos siguientes, cuando se mencionan porcentajes, estos se entenderán como porcentajes en peso.

**Ejemplo 1: Preparación de partículas de polímero injertadas con goma de semilla de algarrobo mediante polimerización en mini-emulsión**

Las partículas **P1** de polímero injertadas con polisacárido se prepararon como se indica a continuación:

- 5 Se añadió goma de algarrobo (LBG) (2 g) a agua desmineralizada (369,5 g) con ajuste del pH a 2,5 (mediante la adición de HCl 1 M) y se homogenizó usando un homogeneizador Silverson a 10.000 rpm durante 2 minutos. A continuación, se calentó la solución de LBG resultante usando una manta eléctrica a 70°C antes de ser mezclados a fondo a 10.000 rpm durante 1 hora. A continuación, se añadió dodecilsulfato de sodio (SDS) (1,5 g) a la solución de LBG y se dejó disolver.
- 10 Se añadieron metacrilato de metilo (80 g), ácido metacrílico (20 g), dimetacrilato de etilenglicol (1 g) y un co-tensioactivo Hexadecane (2 g) a un recipiente de reacción de 1 litro. A continuación, se añadió la solución de LBG preparada previamente al recipiente de reacción y los componentes se mezclaron usando un homogeneizador de alta cizalladura a 10.000 rpm durante 5 minutos. A continuación, la emulsión resultante se sometió a ultrasonidos a plena potencia durante 15 minutos, para formar la mini-emulsión, con el recipiente de reacción sumergido en hielo para prevenir que los reactivos en el recipiente de reacción alcancen el punto de ebullición.
- 15 Una tapa de cinco cuellos, que se equipó con un agitador de paletas, termómetro, purga de nitrógeno y condensador, se fijó al recipiente de reacción.
- 20 La mini-emulsión se calentó en un manta eléctrica a 65°C con agitación a 300 rpm y purgado con nitrógeno. Cuando estaba a 65°C, la purga de nitrógeno se eliminó de la solución pero todavía se dejó que el nitrógeno fluyera sobre la superficie de los reactivos. Se añadió una solución de iniciador al recipiente de reacción para iniciar la polimerización. La solución de iniciador comprendía persulfato de amonio (1,5 g) en agua desionizada (5 g).
- Poco después de la adición de la solución de iniciador, se observó una exotermia que elevó la temperatura de los reactivos a ~80°C.
- Una vez completada la exotermia (~20 minutos), se añadió una cantidad extra de SDS (2,5 g en 15 g de agua desmineralizada) a los reactivos para proporcionar una estabilización adicional contra la coagulación.
- 25 Los reactivos se dejaron reaccionar durante un total de 2 horas desde la adición de iniciador antes de que los productos se enfriaran a temperatura ambiente y se filtraran a través de una malla de nylon Denier 40. Se encontró que el contenido total de sólidos era de ~20% (mediante secado hasta peso constante en un horno). Los sólidos eran las partículas que comprenden poli[(metacrilato de metilo (80%)-co-(ácido metacrílico (20%))] reticuladas con 1% de dimetacrilato de etilenglicol y que comprendían 2% de LBG injertada.
- 30 **Ejemplo Comparativo A**, un polímero de control que no contiene LBG, se preparó también de la misma manera con la omisión de la LBG en la síntesis (el nivel de agua se incrementó en 2 g con el fin de mantener un peso total igual antes de la emulsión).

**Ejemplo 2: Deposición de P1 en lavado y Ejemplo Comparativo A sobre algodón**

- 35 Usando un espectrofotómetro de UV visible, se encontró que existía una curva de calibración lineal para la absorbencia a 400 nm frente a la concentración de partículas de copolímero injertadas con LBG para las concentraciones de partículas de polímero por debajo de 800 ppm. Se observó una tendencia similar para el ejemplo comparativo A. A continuación, estas curvas de calibración se usaron para determinar la cantidad de partículas de polímero que se depositan sobre algodón en un procedimiento de lavado simulado.

Procedimiento de lavado simulado

- 40 Preparación de soluciones madre:
- Tensioactivo:** (10 g/l 50:50 LAS:A7) se preparó disolviendo sulfonato alquil benceno lineal (9,09 g LAS (55% activo)) y Synperonic A7 (5 g) en agua desionizada hasta un total de 1 litro.
- Tampón de base:** (0,1 M) se preparó disolviendo carbonato de sodio (7,5465 g) y bicarbonato sódico (2,4195 g) en agua desionizada hasta un total de 1 litro.
- 45 Preparación del licor de lavado:
- Se añadieron el tampón de base (12,5 ml) y el tensioactivo (12,5 ml) a una botella de lavado de poli(etileno) de alta densidad de 150 ml de capacidad y se añadieron 100 ml de agua desionizada para producir un licor de lavado tamponado a pH 10,5 y que contenía 1 g/l de tensioactivo (50:50 LAS:A7).

Lavado simulado:

5 Se añadieron 0,5 g de partículas de polímero, P1 o Ejemplo Comparativo A, (800 ppm de partículas en base al licor de lavado) al licor de lavado y la absorbancia producida a 400 nm se registró a través de una cubeta de 1 cm. El valor ABS400nm se usó para determinar, mediante interpolación de la curva de calibración, la cantidad de partículas de polímero en el licor de lavado antes del procedimiento de lavado simulado.

10 Una sección de algodón no fluorescente que medía 20 cm por 20 cm se colocó en la botella de lavado que contenía el licor de lavado y las partículas de polímero y la botella se cerró herméticamente. A continuación, la botella de lavado se colocó en un baño de agitación, calentado a 40°C, durante 1 hora para simular un procedimiento de lavado. Después de 1 hora, el tejido se retiró de la botella de lavado, se escurrió, y se registró el valor ABS400nm del líquido de lavado y la concentración de partículas de polímero en la solución se determinó mediante interpolación de la curva de calibración. El procedimiento de lavado se llevó a cabo por triplicado.

Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1 - Deposición en el lavado de P1 y el Ejemplo Comparativo A sobre algodón:

Partículas de polímero	% depositado (en dosis inicial)
P1	30%
Ejemplo Comparativo A	-9%

15 Los resultados en la Tabla 1 muestran la deposición enormemente mejorada inducida por las partículas injertadas con LBG sobre tejido de algodón, en comparación con las partículas sin LBG injertado en las mismas.

**Ejemplo 3: Caracterización del comportamiento de hinchamiento de las partículas de polímero injertadas con LBG producidas mediante polimerización en mini-emulsión**

20 Se usó espectroscopia de correlación de fotones (PCS) para caracterizar el comportamiento de hinchamiento de las partículas poliméricas injertadas con LBG. Se investigó la influencia del cambio de pH de la solución y el electrolito añadido.

Partículas de polímero injertadas con LBG, P1, (no superiores al 0,08%) se disolvieron en: agua desmineralizada, NaCl 0,1 M y soluciones de tensioactivo a pH 6,5 y la solución de tensioactivo a pH 10,5.

El pH de la solución se alteró mediante la adición de HCl diluido o NaOH.

25 A continuación, el tamaño de las partículas se determinó usando un Malvern 3000Hsa Zetasizer a 25°C.

Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2 - Tamaño de partícula de P1 en diversas condiciones:

Disolvente	pH	Diámetro de partícula/nm
Agua desmineralizada	6,5	158
Agua desmineralizada	10,5	259
NaCl 0,1 M	6,5	151
NaCl 0,1 M	10,5	217
1 g/l LAS:A7 (50:50)	6,5	153
1 g/l LAS:A7 (50:50)	10,5	259
1 g/l LAS:A7 (50:50) en NaCl 0,1 M	6,5	147
1 g/l LAS:A7 (50:50) en NaCl 0,1 M	10,5	218

Los resultados presentados en la Tabla 2 muestran que las partículas según la invención se hinchan sustancialmente cuando el pH de la solución va desde condiciones neutras a básicas.

**Ejemplo 4: Síntesis de partículas de aminosilicona que contiene partículas injertadas con LBG mediante polimerización en mini-emulsión**

5 Las partículas de polímero injertadas con polisacárido **P2** se prepararon como se indica a continuación:

El procedimiento de preparación de la silicona que contenía partículas injertadas con LBG fue similar a la ruta de preparación detallada en el Ejemplo 1, excepto que se realizaron los siguientes cambios:

- 1) Se usó metacrilato de metilo (MMA) (100 g) como el único monómero y se disolvieron 5 g de aminosilicona (Rhodorsil Oil ExtraSoft de Rhodia Silicones) en el monómero antes de la emulsión y la polimerización.
- 10 2) El agua usada para solubilizar la LBG antes de la emulsión se redujo en 5 g.
- 3) La LBG era el 1,5% (p/p) de monómero.

**Ejemplo Comparativo B:** De manera similar, se preparó una partícula de polímero que contenía la aminosilicona de control usando metacrilato de metilo como único monómero con la omisión de LBG de la síntesis (y el nivel de agua se incrementó en 1,5 g para mantener un peso igual antes de la emulsión).

15 **Ejemplo comparativo C:** Se preparó una partícula de polímero adicional con la omisión de aminosilicona y LBG (y el nivel de agua se incrementó en 6,5 g para mantener un peso igual antes de la emulsión).

**Ejemplo 5: La deposición de P2 y los Ejemplos Comparativos B y C sobre algodón**

20 La deposición en lavado de las partículas preparadas en el Ejemplo 4 se midió usando un procedimiento similar al proporcionado en el Ejemplo 2. Se encontró que el gráfico de calibración lineal para la absorbancia a 400 nm en función de la concentración se extendía hasta 1.500 ppm y las partículas de polímero P2 y los Ejemplos Comparativos B y C se dosificaron a 1.200 ppm por peso de solución de lavado.

La deposición de las partículas de P2, el Ejemplo Comparativo B y el Ejemplo Comparativo C se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3 - Deposición de partículas

Partículas	% depositado (en dosis inicial)
P2	46,2%
B	24,1%
C	-2,2% (~0%)

25 Los resultados en la Tabla 3 muestran una deposición superior de las partículas según la invención en comparación con los ejemplos comparativos.

**Ejemplo 6: Evaluación del beneficio suavizante**

La suavidad conferida al algodón por las partículas de polímero P2 y los Ejemplos Comparativos B y C preparadas en el Ejemplo 4 se evaluó mediante la evaluación de la fricción dinámica de algodón antes y después del tratamiento.

30 Las partículas de polímero P2 y los Ejemplos Comparativos B y C preparados en el Ejemplo 4 se aplicaron a algodón tejido a un nivel del 2% (p/p por peso de tejido). Los látex iniciales contenían el 20% de sólidos (partículas) en agua. Estas se diluyeron con agua para proporcionar una solución con el 2% (p/p) de sólidos que se aplicó a un tejido de algodón usando una impregnadora ("Padder") (de Werner Mathis) tal como se indica a continuación:

35 La impregnadora Werner Mathis Padder se usó para eliminar el agua del tejido húmedo mediante compresión entre dos rodillos. Las láminas de algodón tejido (40 x 30 mm) se sumergieron en la solución de látex con 2% de sólidos y se humedecieron a fondo. La impregnadora se fijó a una presión de rodillo de 65 y una velocidad de 2,5 metros por minuto. A continuación, la solución de látex en exceso se eliminó haciendo pasar la lámina de algodón entre los rodillos de la impregnadora. El peso del tejido se supervisó antes y después de la impregnación para permitir la determinación del porcentaje captado en el peso del tejido. Se encontró que éste era del 100% y, por consiguiente, el tejido seco contenía un  
40 2% de partículas por peso del tejido. Tras la impregnación, las muestras se secaron inmediatamente con calor durante 20

minutos (ajuste de algodón de alta temperatura usando un secador de tambor Zanussi TD 525) y se plancharon planas (plancha Philips Elance 14 configurada para algodón).

Después del planchado, las muestras se dejaron durante la noche en una habitación con temperatura y humedad controladas (20°C, 65% de humedad relativa) y todos los ensayos mecánicos posteriores se llevaron a cabo bajo estas condiciones.

La fricción dinámica para ambos tejidos tratados se determinó usando una máquina Instron Testometric (marca registrada) usando un accesorio de trineo de fricción de la manera siguiente:

El dispositivo Instron Testometric (M350-5kn) es una estación de ensayo de propiedades de tejidos, controlada por ordenador, programable. Puede usarse para realizar una variedad de ensayos de tejido, incluyendo de fricción, mediante la fijación de una serie de accesorios. El dispositivo Instron comprende un armazón vertical con una cruceta móvil con célula de carga conectada. Para medir la fricción tejido/tejido, se equipó con un accesorio de trineo de fricción. Este consiste en una plataforma rectangular (420 x 100 mm) con una polea en un extremo que está fijada a la parte inferior del armazón. Una cadena está unida a la cruceta y enrollada alrededor de la polea y fijada a un trineo de metal (62 x 62 mm, 200 g) que se apoyan sobre la plataforma. Antes del montaje, la plataforma y el trineo se cubren con el tejido de ensayo usando cinta adhesiva de doble cara. El tejido se aplica de manera que las fibras de urdimbre en el trineo estén alineadas con las de la plataforma. Los ajustes de la máquina son los siguientes:

Modo = T (tensión)

Unidades = N (Newtons)

Detector de rotura de muestra (SBD) = 0

Velocidad = 100 mm/min

Velocidad de retorno = 900 mm/min

Célula de carga = 2 kgf

Distancia de tiro = 100 mm

El trineo cubierto de tejido se coloca sobre la plataforma en el extremo opuesto a la polea. El ensayo se inicia y la cruceta comienza a moverse verticalmente y, por consiguiente, el trineo se retira lentamente a lo largo de la plataforma cubierta de tela. Se registra una medida de la fuerza en función de la distancia recorrida que se analiza por ordenador para proporcionar una medición del coeficiente de fricción dinámico para el tejido.

Los resultados para las partículas de polímero injertadas con LBG y sin aminosilicona se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4 - Coeficiente de fricción dinámico para Látex aminosilicona

Muestra de látex	Coeficiente de fricción dinámico
P2	0,682
B	0,743
C	0,739

Se observará que las partículas producidas mediante el procedimiento de la presente invención (es decir, con la incorporación de silicona y LBG en el látex) conducen a una menor fricción del tejido en comparación con las partículas sin la invención. La reducción de la fricción de tejido proporciona al tejido una sensación más suave y un beneficio de ayuda al planchado.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de partículas de polímero injertadas con polisacárido, en el que el polisacárido es goma de algarrobo, en el que las partículas de polímero están realizadas a partir de monómeros que contienen al menos un grupo etilénicamente insaturado capaz de experimentar polimerización por adición, en el que el procedimiento de preparación comprende la polimerización en mini-emulsión de monómeros, procedimiento que comprende las etapas de:
- 5 (i) los monómeros se mezclan con un agente co-tensioactivo para formar una mezcla (y),
- (ii) la goma de algarrobo y un tensioactivo se disuelven en agua para formar una mezcla (z),
- (iii) (y) y (z) se combinan y se someten a alto cizallamiento para formar una mini-emulsión y
- 10 (iv) se añade un iniciador de manera que se produzca la polimerización y el injerto simultáneos de la goma de algarrobo en las partículas de polímero,
- en el que la mini-emulsión tiene un tamaño de partícula inferior a 1 micrómetro.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los monómeros son adecuados para polimerización en emulsión acuosa por radicales libres.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que los monómeros se eligen de entre el grupo que
- 15 consiste en olefinas, etileno, monómeros vinilaromáticos, divinilbenceno, ésteres de alcohol vinílico y ácidos monocarboxílicos, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha$ ,  $\beta$  monoetilénicamente insaturados con alcoholes, maleato de dimetil o di-n-butilo, nitrilos de ácidos carboxílicos  $\alpha$ ,  $\beta$  monoetilénicamente insaturados, dienos conjugados, ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos  $\alpha$ ,  $\beta$  monoetilénicamente insaturados y sus amidas, ácido vinil-sulfónico y sus sales solubles en agua, y/o diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el monómero se selecciona de entre el grupo que consiste en estireno,  $\alpha$ -metilestireno, o-cloroestireno, viniltoluenos, acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butilato de vinilo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, ésteres de ácido acrílico, metacrílico, maleico, fumárico o itacónico con alcohol metílico, etílico, n-butílico, isobutílico o 2-etilhexílico, acrilonitrilo, 1,3-butadieno, isopreno, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, acrilamida, metacrilamida, monoacrilatos y monometacrilatos de poli(óxido de alquileo), N-vinil-pirrolidona, diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propilenglicol, diacrilato de 1,3-propilenglicol, diacrilato de 1,3-butilen glicol, diacrilatos de 1,4-butilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,2-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilen glicol, dimetacrilato de 1,4-butileno glicol, divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, metilénbisacrilamida, acrilato de ciclopentadienilo y cianurato de trialilo.
- 25 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la goma de algarrobo está presente a niveles del 0,1% al 10% p/p del monómero.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el co-tensioactivo se selecciona de entre el grupo que consiste en hexadecano, alcohol cetílico, peróxido de lauroilo, n-dodecil mercaptano, metacrilato de dodecilo, metacrilato de estearilo, poliestireno y metacrilato de polimetilo.
- 30 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que se usa un iniciador.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el iniciador se selecciona de entre el grupo que consiste en peróxido de benzoilo, peróxido de t-butilo, peróxido de hidrógeno, azobisisobutironitrilo, persulfato de amonio, 2,2'-azobis(cianopropano), benzofenona, benzoína, mezcla de persulfato de amonio/metabisulfito de sodio, mezcla de hidroperóxido de cumilo/ión ferroso y mezcla de ácido ascórbico/peróxido de hidrógeno.
- 40 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas injertadas con polisacárido contienen un agente beneficioso para tejidos adicional.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el agente beneficioso para tejidos se selecciona de entre el grupo que consiste en suavizantes, lubricantes, adyuvantes que facilitan el planchado, agentes de refuerzo, agentes humectantes, adyuvantes de retención de forma, agentes de reducción de arrugas, agentes anti-formación de bolitas, conservantes del color, perfumes, modificadores de drapeado, agentes fluorescentes, filtros solares, inhibidores de fotodecoloración fungicidas y repelentes de insectos.
- 45