

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 125**

51 Int. Cl.:

D06M 15/263 (2006.01)

D06M 15/356 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.07.2015 E 15177179 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017 EP 2977506**

54 Título: **Copolímeros que contienen grupos siloxano como sustancias activas hidrofóbicas para el acabado de materiales textiles y composición de lavado que contiene los mismos**

30 Prioridad:

24.07.2014 DE 102014214488

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

15.11.2017

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**LUNEAU, BENOIT;
BODE, NICOLE;
MAHNKE, JANICE y
BEDRUNKA, DANUTA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 642 125 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

Copolímeros que contienen grupos siloxano como sustancias activas hidrofóbicas para el acabado de materiales textiles y composición de lavado que contiene los mismos

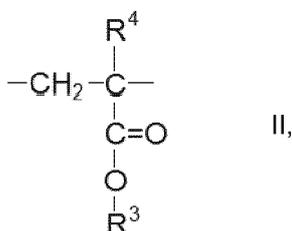
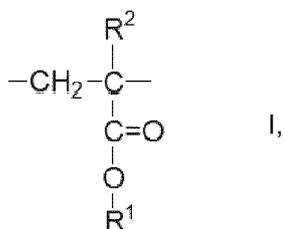
5 La invención se refiere al uso de determinadas sustancias activas poliméricas que contienen grupos siloxano para el acabado hidrófobo de superficies textiles, especialmente de productos textiles de algodón o con porcentaje de algodón, y agentes de tratamiento de lavado y de ropa que contienen tales sustancias activas poliméricas.

10 El algodón y los productos textiles que están preparados o contienen un porcentaje de algodón son muy hidrófilos y pueden absorber cantidades de agua significativas en pocos segundos. Para aplicaciones específicas como, por ejemplo, tejidos funcionales, es deseable un acabado del algodón que haga que los productos textiles sean hidrófobos e, idealmente, impermeables.

15 Por ACS Appl. Mater. Interfaces, 2011, 3, 2179-2183 se conoce que pueden generarse superficies superhidrófobas por pulverización de soluciones de poli(SiMA-co-MMA) sobre sustratos.

El objeto de la invención es el uso de copolímeros que constan de componentes monoméricos de la Fórmula general I y componentes monoméricos de la Fórmula general II,

20



en las que

25 R^1 representa $-(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_m(\text{OH})_p(\text{R}^5)_q$,
 R^2 , R^3 y R^4 , independientemente entre sí, representan H o un grupo alquilo con 1 a 3 átomos de C,
 R^5 representa un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de C,
n representa un número de 1 a 3, y
30 m, p y q, independientemente entre sí, representan un número de 0 a 3, ascendiendo la suma $m+p+q = 3$, para el acabado hidrófobo de superficies textiles, especialmente de productos textiles de algodón o con porcentaje de algodón.

Preferentemente, tras el acabado, la superficie presenta un ángulo de contacto con el agua de al menos 120° , especialmente de 140° a 180° .

35 Los copolímeros mencionados son accesibles por polimerización radical de compuestos precursores etilénicamente insaturados de los componentes monoméricos de las Fórmulas generales I y II. Pueden contener los dos componentes monoméricos de las Fórmulas generales I y II en distribución aleatoria, o presentar bloques I' y II' compuestos por los componentes monoméricos I o II,

40

El uso de acuerdo con la invención en el contexto de un procedimiento de tratamiento posterior de la ropa puede realizarse correspondientemente de tal manera que se añade por separado la sustancia activa de hidrofobia textil al baño de enjuague que se emplea tras el ciclo de lavado realizado aplicando un agente de lavado que contiene especialmente blanqueador, o se introduce como constituyente del agente de tratamiento posterior de la ropa, especialmente de un suavizante. En este aspecto de la invención, el agente de lavado que se emplea antes del agente de tratamiento posterior de la ropa puede contener asimismo una sustancia activa que va a usarse de acuerdo con la invención, pero preferentemente está exento de esta.

El proceso de lavado se realiza preferentemente a una temperatura de 15 °C a 60 °C, más preferentemente a una temperatura de 20 °C a 40 °C. El proceso de lavado se realiza además preferentemente a un valor de pH de 6 a 11, más preferentemente a un valor de pH de 7,5 a 9,5. La concentración de utilización del éster de ácido carboxílico definido anteriormente en el baño de tratamiento posterior del lavado o de la ropa se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,03 g/l a 1 g/l, especialmente de 0,3 g/l a 0,5 g/l.

En el contexto del uso de acuerdo con la invención y del procedimiento de acuerdo con la invención, es posible utilizar la sustancia activa de hidrofobia textil como tal; pero la sustancia activa también puede estar presente en un agente de tratamiento de ropa en la utilización por el usuario de forma de confección facilitadora, por ejemplo, mezclado o granulado con sustancias portadoras, aglutinantes, materiales de revestimiento, agentes auxiliares de extrusión, mejoradores de la capacidad de flujo, estabilizadores, disolventes, modificadores de la reología y/o emulsionantes. Esta forma de realización de la invención posibilita al consumidor de manera sencilla que surtan efecto las ventajas de la invención por la utilización de la sustancia activa de hidrofobia textil además de agentes de tratamiento posteriores del lavado y/o de la ropa convencionales solo cuando son deseables.

Los agentes que contienen una sustancia activa que va a usarse de acuerdo con la invención en forma del copolímero mencionado que contiene grupos siloxano o que se usan junto a este o de utilizan en procedimientos de acuerdo con la invención pueden contener otros constituyentes habituales de agentes de este tipo que no interactúan de manera indeseada con la sustancia activa fundamental para la invención, especialmente tensioactivo. Preferentemente, la sustancia activa anteriormente definida se utiliza en cantidades del 0,1 % en peso al 80 % en peso, más preferentemente del 5 al 20 % en peso, haciendo referencia estas y las siguientes indicaciones de cantidad a todo el agente cuando no se indica lo contrario.

Un agente que contiene una sustancia activa que va a usarse de acuerdo con la invención o que se usa junto con esta o que se emplea en el procedimiento de acuerdo con la invención contiene preferentemente agente blanqueante a base de peróxígeno, especialmente en cantidades en el intervalo del 5 % en peso al 70 % en peso, así como, dado el caso, activador de blanqueo, especialmente en cantidades en el intervalo del 0,3 % en peso al 10 % en peso, pero, en otra forma de realización preferente, también puede estar exento de agente blanqueante y activador de blanqueo. Los agentes blanqueantes que se consideran son preferentemente los compuestos peroxigenados usados por regla general en agentes de lavado como ácidos percarboxílicos, por ejemplo, perácido dodecanodioico o ácido ftaloilaminoperoxicaprico, peróxido de hidrógeno, perborato alcalino, que puede estar presente como tetra- o monohidrato, percarbonato, perpirofosfato y persilicato, que, por regla general, están presentes como sales alcalinas, especialmente como sal de sodio. Los agentes blanqueantes están presentes en agentes de lavado que contienen una sustancia activa usada de acuerdo con la invención, preferentemente en cantidades de hasta el 25 % en peso, especialmente de hasta el 15 % en peso y más preferentemente del 5 % en peso al 15 % en peso, en cada caso con respecto a todo el agente, empleándose especialmente percarbonato. El componente facultativamente presente de los activadores de blanqueo comprende los compuestos de N- u O-acilo usados habitualmente, por ejemplo, alquilendiaminas poliaciladas, especialmente tetraacetilendiamina, glicolurilos acilados, especialmente tetraacetilglicolurilo, hidantoínas N-aciladas, hidrazidas, triazoles, urazoles, dicetopiperazinas, sulfurilamidas y cianuratos, además de anhídridos de ácido carboxílico, especialmente anhídrido de ácido ftálico, éster de ácido carboxílico, especialmente nonanoil- e isononanoil-fenolsulfonato de sodio, y derivados de azúcares acilados, especialmente pentaacetilglucosa, así como derivados de nitrilo catiónicos como sales de acetonitrilo de trimetilamonio. Los activadores de blanqueo pueden haberse recubierto o granulado de manera conocida con sustancias envolventes para evitar la interacción con los compuestos peroxigenados en el almacenamiento, siendo especialmente preferente tetraacetilendiamina granulada con ayuda de carboximetilcelulosa con tamaños medios de grano de 0,01 mm a 0,8 mm, 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina granulada, y/o acetonitrilo de trialquilamonio preparado en forma de partícula. En agentes de lavado, los activadores de blanqueo de este tipo están contenidos preferentemente en cantidades de hasta el 8 % en peso, especialmente del 2 % en peso al 6 % en peso, en cada caso con respecto a todo el agente.

En una forma de realización preferente, un agente usado de acuerdo con la invención o utilizado en el procedimiento de acuerdo con la invención contiene tensioactivo no iónico, seleccionado de alquilpoliglicósidos grasos, alquilpolialcoxilatos grasos, especialmente -etoxilatos y/o -propoxilatos, polihidroxiamidas de ácido graso y/o productos de etoxilación y/o de propoxilación de alquilaminas grasas, dioles vecinales, alquilésteres de ácidos grasos y/o amidas de ácidos grasos así como sus mezclas, especialmente en una cantidad en el intervalo del 2 % en peso al 25 % en peso.

Otra forma de realización de agentes de este tipo comprende la presencia de tensioactivos aniónicos sintéticos de tipo sulfato y/o sulfonato, especialmente alquilsulfato graso, alquiletersulfatos graso, éster sulfónico de ácidos grasos y/o disales sulfónicas de ácidos grasos, especialmente en una cantidad en el intervalo del 2 % en peso al 25 % en peso. Preferentemente, el tensioactivo aniónico se selecciona de los alquil- o alquenilsulfatos y/o de los alquil- o alquiletersulfatos, en los que el grupo alquilo o alquileo posee de 8 a 22, especialmente de 12 a 18 átomos de C.

En este caso, no se trata habitualmente de sustancias individuales, sino de cortes o mezclas. Entre ellos, son preferentes aquellos cuyo porcentaje de compuestos con restos de cadena larga en el intervalo de 16 a 18 átomos de C asciende a más del 20 % en peso.

Entre los tensioactivos no iónicos que se consideran se incluyen los alcoxilatos, especialmente los etoxilatos y/o propoxilatos de alcoholes saturados o de mono a poliinsaturados, lineales o de cadena ramificada, con 10 a 22 átomos de C, preferentemente de 12 a 18 átomos de C. A este respecto, el grado de alcoxilación de los alcoholes se encuentra, por regla general, entre 1 y 20, preferentemente entre 3 y 10. Pueden prepararse de manera conocida por reacción de los correspondientes alcoholes con los correspondientes óxidos de alquileo. Son adecuados especialmente los derivados de alcoholes grasos, aunque también pueden utilizarse sus isómeros de cadena ramificada, especialmente los denominados oxoalcoholes, para preparar alcoxilatos que pueden usarse. Por consiguiente, son aprovechables los alcoxilatos, especialmente los etoxilatos, de alcoholes primarios con restos lineales, especialmente restos dodecilo, tetradecilo, hexadecilo u octadecilo, así como sus mezclas. Además, pueden usarse los correspondientes productos de alcoxilación de alquilaminas, dioles vecinales y amidas de ácido carboxílico, que corresponden a los alcoholes mencionados en cuanto a la parte alquilo. Aparte de eso, se consideran los productos de inserción de óxido de etileno y/u óxido de propileno de ésteres alquílicos de ácidos grasos así como polihidroxiamidas de ácido graso. Para incorporar en los agentes, los denominados alquilpoliglicósidos adecuados son compuestos de la Fórmula general $(G)_n-OR^{12}$, en la que R^{12} significa un resto alquilo o alquileo con 8 a 22 átomos de C, G significa una unidad de glicosa y n significa un número entre 1 y 10.

En el caso del componente glicósido $(G)_n$, se trata de oligómeros o polímeros a partir de monómeros de aldosa o cetosa que se presentan en la naturaleza, entre los que se incluyen especialmente glucosa, manosa, fructosa, galactosa, talosa, gulosa, altrosa, alosa, idosa, ribosa, arabinosa, xilosa y lixosa. Los oligómeros que constan de tales monómeros unidos mediante enlace glicosídico se caracterizan además por el tipo de azúcares contenidos en ellos por su número, el denominado grado de oligomerización. El grado medio de oligomerización n adopta generalmente valores numéricos fraccionarios como magnitud que va a determinarse analíticamente; se encuentra en valores entre 1 y 10, en el caso de los glicósidos utilizados preferentemente por debajo de un valor de 1,5, especialmente en el intervalo de 1,2 a 1,4. El componente monomérico preferente, debido a su buena disponibilidad, es glucosa. La parte alquilo o alquileo R^{12} de los glicósidos procede preferentemente asimismo de derivados fácilmente accesibles de materias primas renovables, especialmente de alcoholes grasos, aunque también pueden utilizarse sus isómeros de cadena ramificada, especialmente los denominados oxoalcoholes, para preparar glicósidos que pueden usarse. Por consiguiente, son aprovechables especialmente los alcoholes primarios con restos lineales octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo u octadecilo, así como sus mezclas. Los alquilglicósidos especialmente preferentes contienen un resto alquilo graso de coco, es decir, mezclas con fundamentalmente $R^{12} = \text{dodecilo}$ y $R^{12} = \text{tetradecilo}$.

El tensioactivo no iónico está contenido en agentes que contienen sustancias activas de liberación de la suciedad, preferentemente en cantidades del 1 % en peso al 30 % en peso, especialmente del 1 % en peso al 25 % en peso, debiendo encontrarse cantidades en la parte superior de este intervalo más bien en agentes de lavado líquidos y conteniendo agentes de lavado particulados preferentemente más bien cantidades menores de hasta el 5 % en peso.

En su lugar o adicionalmente, los agentes pueden contener otros tensioactivos, preferentemente tensioactivos aniónicos sintéticos de tipo sulfato o sulfonato, como, por ejemplo, alquilbencenosulfonatos, en cantidades de preferentemente no más del 20 % en peso, especialmente del 0,1 % en peso al 18 % en peso, en cada caso con respecto a todo el agente. Como tensioactivos sintéticos especialmente adecuados para la utilización en agentes de este tipo deben mencionarse los sulfatos de alquilo y/o alquileo con 8 a 22 átomos de C, que portan como contracatión un ion alcalino, amonio, o amonio substituido con alquilo o hidroxialquilo. Son preferentes los derivados de alcoholes grasos con especialmente de 12 a 18 átomos de C y sus análogos de cadena ramificada, los denominados oxoalcoholes. Los sulfatos de alquilo y alquileo pueden prepararse de manera conocida por reacción del correspondiente componente alcohólico con un reactivo de sulfatación habitual, especialmente trióxido de azufre o ácido clorosulfónico, y la posterior neutralización con bases alcalinas, de amonio, o de amonio substituidas con alquilo o hidroxialquilo. Entre los tensioactivos empleables de tipo sulfato también se incluyen los productos de alcoxilación sulfatados de los alcoholes mencionados, los denominados etersulfatos. Preferentemente, tales etersulfatos contienen de 2 a 30, especialmente de 4 a 10 grupos de etilenglicol por molécula. Entre los agentes tensioactivos aniónicos adecuados de tipo sulfonato se incluyen los α -sulfoésteres que se pueden obtener por reacción de ésteres de ácidos grasos con trióxido de azufre y posterior neutralización, especialmente los productos de sulfonación que se derivan de ácidos grasos con 8 a 22 átomos de C, preferentemente de 12 a 18 átomos de C, y alcoholes lineales con 1 a 6 átomos de C, preferentemente de 1 a 4 átomos de C, así como los ácidos sulfograsos procedentes de estos por saponificación formal.

Como otros ingredientes tensioactivos facultativos se consideran jabones, siendo apropiados jabones de ácidos grasos saturados, como las sales de ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico o ácido esteárico, así como jabones derivados de mezclas de ácidos grasos naturales, por ejemplo, ácidos grasos de coco, de palmiste o de sebo. Especialmente, son preferentes tales mezclas de jabones que están compuestas del 50 % en peso al 100 % en peso de jabones de ácidos grasos C₁₂-C₁₈ saturados y hasta el 50 % en peso de jabones de ácido oleico. Preferentemente, el jabón está contenido en cantidades del 0,1 % en peso al 5 % en peso. Especialmente en agentes líquidos que contienen un polímero usado de acuerdo con la invención, sin embargo, también pueden estar contenidas mayores cantidades de jabones de, por regla general, hasta el 20 % en peso.

Si se desea, los agentes también pueden contener betainas y/o tensioactivos catiónicos que, en caso de estar presentes, se utilizan preferentemente en cantidades del 0,5 % en peso al 7 % en peso. Entre estos son especialmente preferentes los esterquats analizados más adelante.

En otra forma de realización, el agente contiene adyuvantes solubles en agua y/o no solubles en agua, especialmente seleccionados de aluminosilicato alcalino, silicato alcalino cristalino con un módulo por encima de 1, policarboxilato monomérico, policarboxilato polimérico y sus mezclas, especialmente en cantidades en el intervalo del 2,5 % en peso al 60 % en peso.

El agente contiene preferentemente del 20 % en peso al 55 % en peso de adyuvantes orgánicos y/o inorgánicos, solubles en agua y/o no solubles en agua. Entre los adyuvantes orgánicos solubles en agua se incluyen especialmente aquellos de la clase de ácidos policarboxílicos, especialmente ácido cítrico y ácidos sacáricos, así como los ácidos (poli)carboxílicos poliméricos, especialmente los policarboxilatos accesibles por oxidación de polisacáridos, ácidos acrílicos poliméricos, ácidos metacrílicos, ácidos maleicos y copolímeros de estos, que también pueden contener menores porcentajes de sustancias polimerizables sin funcionalidad de ácido carboxílico incorporadas por polimerización. La masa molecular relativa de los homopolímeros de ácidos carboxílicos insaturados se encuentra generalmente entre 5000 g/mol y 200 000 g/mol, la de los copolímeros entre 2000 g/mol y 200 000 g/mol, preferentemente de 50 000 g/mol a 120 000 g/mol, con respecto al ácido libre. Un copolímero de ácido acrílico-ácido maleico especialmente preferente presenta una masa molecular relativa de 50 000 g/mol a 100 000 g/mol. Compuestos apropiados de esta clase, aunque menos preferentes, son copolímeros de ácido acrílico o ácido metacrílico con éteres vinílicos, como vinilmetiléteres, ésteres vinílicos, etileno, propileno y estireno, en los que el porcentaje de ácido asciende al menos al 50 % en peso. Como adyuvantes orgánicos solubles en agua también pueden utilizarse terpolímeros que contienen como monómeros dos ácidos carboxílicos y/o sus sales, así como, a modo de tercer monómero, alcohol vinílico y/o un derivado de alcohol vinílico, o un hidrato de carbono. El primer monómero ácido o su sal se deriva de un ácido carboxílico C₃-C₈ monoetilénicamente insaturado y preferentemente de un ácido monocarboxílico C₃-C₄, especialmente del ácido (met)acrílico. El segundo monómero ácido o su sal puede ser un derivado de un ácido dicarboxílico C₄-C₈, siendo especialmente preferente ácido maleico. La tercera unidad monomérica se forma en este caso por alcohol vinílico y/o preferentemente un alcohol vinílico esterificado. Especialmente, son preferentes derivados de alcohol vinílico que representa un éster de ácidos carboxílicos de cadena corta, por ejemplo, de ácidos carboxílicos C₁-C₄, con alcohol vinílico. A este respecto, terpolímeros preferentes contienen del 60 % en peso al 95 % en peso, especialmente del 70 % en peso al 90 % en peso de ácido (met)acrílico y/o (met)acrilato, más preferentemente ácido acrílico y/o acrilato, y ácido maleico y/o maleato, así como del 5 % en peso al 40 % en peso, preferentemente del 10 % en peso al 30 % en peso de alcohol vinílico y/o acetato de vinilo. A este respecto, resultan incluso más preferentes terpolímeros en los que la relación en pesos de ácido (met)acrílico y/o (met)acrilato respecto a ácido maleico y/o maleato se encuentra entre 1:1 y 4:1, preferentemente entre 2:1 y 3:1 y especialmente entre 2:1 y 2,5:1. A este respecto, tanto las cantidades como las relaciones en peso están referidas a los ácidos. El segundo monómero ácido o su sal también puede ser un derivado de un ácido alilsulfónico, que está sustituido en posición 2 con un resto alquilo, preferentemente con un resto alquilo C₁-C₄, o un resto aromático, que se deriva preferentemente de benceno o derivados de benceno. A este respecto, terpolímeros preferentes contienen del 40 % en peso al 60 % en peso, especialmente del 45 al 55 % en peso de ácido (met)acrílico y/o (met)acrilato, más preferentemente ácido acrílico y/o acrilato, del 10 % en peso al 30 % en peso, preferentemente del 15 % en peso al 25 % en peso de ácido metililsulfónico y/o sulfonato de metalilo, y como tercer monómero del 15 % en peso al 40 % en peso, preferentemente del 20 % en peso al 40 % en peso de un hidrato de carbono. A este respecto, este hidrato de carbono puede ser, por ejemplo, un mono-, di-, oligo- o polisacárido, siendo preferentes mono-, di- u oligosacáridos, y siendo especialmente preferente sacarosa. Por la utilización del tercer monómero se incorporan presumiblemente puntos de rotura controlada en el polímero, que son responsables de la buena biodegradabilidad del polímero. Estos terpolímeros presentan generalmente una masa molecular relativa entre 1000 g/mol y 200 000 g/mol, preferentemente entre 3000 g/mol y 10 000 g/mol. Pueden utilizarse, especialmente para la preparación de agentes líquidos, en forma de soluciones acuosas, preferentemente en forma de soluciones acuosas del 30 al 50 por ciento en peso. Todos los ácidos policarboxílicos mencionados se utilizan por regla general en forma de sus sales solubles en agua, especialmente sus sales alcalinas.

Adyuvantes orgánicos de este tipo están contenidos preferentemente en cantidades de hasta el 40 % en peso, especialmente de hasta el 25 % en peso y más preferentemente del 1 % en peso al 5 % en peso. Cantidades próximas al límite superior mencionado se utilizan preferentemente en agentes pastosos o líquidos, especialmente que contienen agua.

Como materiales adyuvantes inorgánicos insolubles en agua y dispersables en agua se utilizan especialmente aluminosilicatos alcalinos cristalinos o amorfos, en cantidades de hasta el 50 % en peso, preferentemente de no más del 40 % en peso, y en agentes líquidos especialmente del 1 % en peso al 5 % en peso. Entre estos son preferentes los aluminosilicatos alcalinos cristalinos en calidad de agentes de lavado, especialmente zeolita NaA y, dado el caso, NaX. Cantidades próximas al límite superior mencionado se utilizan preferentemente en agentes sólidos en forma de partículas. Los aluminosilicatos adecuados no presentan especialmente partículas con un tamaño de grano mayor que 30 μm , y constan, preferentemente en al menos el 80 % en peso, de partículas con un tamaño menor que 10 μm . Su capacidad de fijación de calcio, que puede determinarse según las indicaciones de la solicitud de patente alemana DE 24 12 837, se encuentra en el intervalo de 100 a 200 mg de CaO por gramo. Sustitutos o sustitutos parciales adecuados para el aluminosilicato mencionado son silicatos alcalinos cristalinos que pueden estar presentes por separado o mezclados con silicatos amorfos. Los silicatos alcalinos que pueden aprovecharse como sustancias estructura en los agentes presentan preferentemente una relación molar de óxido alcalino respecto a SiO_2 por debajo de 0,95, especialmente de 1:1,1 a 1:12 y puede estar presentes de manera amorfa o cristalina. Silicatos alcalinos preferentes son los silicatos de sodio, especialmente los silicatos de sodio amorfos, con una relación molar $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2 a 1:2,8. Tales silicatos alcalinos amorfos están comercialmente disponibles con el nombre Portil®.

En el contexto de la preparación, se añaden preferentemente como sustancia sólida y no en forma de una solución. Como silicatos cristalinos que pueden estar presentes por separado o mezclados con silicatos amorfos se utilizan preferentemente fitosilicatos cristalinos de la Fórmula general $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$, en la que x, el denominado módulo, es un número de 1,9 a 4, e y es un número de 0 a 20, y los valores preferentes para x son 2, 3 o 4. Fitosilicatos cristalinos preferentes son aquellos en los que x en la Fórmula general mencionada adopta los valores 2 o 3. Especialmente, son preferentes tanto los α - como los δ -disilicatos de sodio ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot y\text{H}_2\text{O}$). También los silicatos alcalinos cristalinos, prácticamente anhidros, preparados a partir de silicatos alcalinos amorfos, de la Fórmula general anteriormente mencionada, en la que x significa un número de 1,9 a 2,1, pueden utilizarse en agentes que contienen una sustancia activa que puede usarse de acuerdo con la invención.

En otra forma de realización preferente de los agentes se utiliza un fitosilicato de sodio cristalino con un módulo de 2 a 3, como puede prepararse a partir de arena y carbonato de sodio. Silicatos de sodio cristalinos con un módulo en el intervalo de 1,9 a 3,5 se utilizan en otra forma de realización preferente de agentes de lavado que contienen una sustancia activa usada de acuerdo con la invención. Su contenido en silicatos alcalinos asciende preferentemente del 1 % en peso al 50 % en peso y especialmente del 5 % en peso al 35 % en peso, con respecto a la sustancia activa anhidra. En caso de que como sustancia adyuvante adicional también esté presente aluminosilicato alcalino, especialmente zeolita, el contenido de silicatos alcalinos asciende preferentemente del 1 % en peso al 15 % en peso y especialmente del 2 % en peso al 8 % en peso, con respecto a la sustancia activa anhidra. La relación en peso de aluminosilicato respecto a silicato, en cada caso con respecto a la sustancia activa anhidra, asciende entonces preferentemente de 4:1 a 10:1. En agentes que contienen silicatos alcalinos tanto amorfos como cristalinos, la relación en peso de silicato alcalino respecto a silicato alcalino cristalino asciende preferentemente de 1:2 a 2:1 y especialmente de 1:1 a 2:1.

Adicionalmente a los adyuvantes inorgánicos mencionados, pueden estar contenidas otras sustancias inorgánicas solubles en agua o insolubles en agua en los agentes que contienen una sustancia activa que va a usarse de acuerdo con la invención, usarse con esta o utilizarse en procedimientos de acuerdo con la invención. En este contexto, son adecuados los carbonatos alcalinos, hidrogenocarbonatos alcalinos y sulfatos alcalinos, así como sus mezclas. El material inorgánico adicional de este tipo puede estar presente en cantidades de hasta el 70 % en peso. Adicionalmente, los agentes pueden contener otros constituyentes habituales en agentes de lavado y de limpieza. Entre estos constituyentes facultativos se incluyen especialmente enzimas, estabilizadores de enzimas, formadores de complejos para metales pesados, por ejemplo, ácidos aminopolicarboxílicos, ácidos aminohidroxipolicarboxílicos, ácidos polifosfónicos y/o ácidos aminopolifosfónicos, inhibidores de la espuma, por ejemplo, organopolisiloxanos o parafinas, disolventes y blanqueantes ópticos, por ejemplo, derivados del ácido estilbenodisulfónico. Preferentemente, en agentes que contienen una sustancia activa usada de acuerdo con la invención, están contenidos hasta el 1 % en peso, especialmente del 0,01 % en peso al 0,5 % en peso de blanqueantes ópticos,, especialmente compuestos de la clase de los ácidos 4,4'-bis-(2,4,6-triamino-s-triazinil)-etilbeno-2,2'-disulfónicos substituidos, hasta el 5 % en peso, especialmente del 0,1 % en peso al 2 % en peso de formadores de complejos para metales pesados, especialmente ácidos aminoalquilenfosfónicos y sus sales, y hasta el 2 % en peso, especialmente del 0,1 % en peso al 1 % en peso de inhibidores de la espuma, haciendo referencia las indicaciones de porcentaje en peso respectivamente a todo el agente.

Disolventes que pueden utilizarse especialmente en el caso de agentes líquidos son preferentemente, además de agua, aquellos que son miscibles en agua. Entre estos se incluyen los alcoholes inferiores, por ejemplo, etanol, propanol, iso-propanol, y los butanoles isoméricos, glicerina, glicoles inferiores, por ejemplo, etilen- y propilenglicol, y los éteres que pueden derivarse de las clases de compuestos mencionadas. En agentes líquidos de este tipo, las sustancias activas usadas de acuerdo con la invención están presentes por regla general disueltas o en forma suspendida.

Enzimas presentes, dado el caso, se seleccionan preferentemente del grupo que comprende proteasa, amilasa, lipasa, celulasa, hemicelulasa, oxidasa, peroxidasa o mezclas de estas. Principalmente, se considera proteasa

obtenida a partir de microorganismos, como bacterias u hongos. Puede obtenerse de manera conocida por procesos de fermentación a partir de microorganismos adecuados. Pueden obtenerse comercialmente proteasas, por ejemplo, con los nombres BLAP®, Savinase®, Esperase®, Maxatase®, Optimase®, Alcalase®, Durazym® o Maxapem®. La lipasa empleable puede obtenerse a partir de *Humicola lanuginosa*, a partir de tipos de bacilos, a partir de tipos de pseudomonas, a partir de tipos de *fusarium*, a partir de tipos de *rhizopus* o a partir de tipos de *aspergillus*. Pueden obtenerse comercialmente lipasas adecuadas, por ejemplo, con los nombres Lipolase®, Lipozym®, Lipomax®, Lipex®, lipasa Amano®, lipasa Toyo-Jozo®, lipasa Meito® y lipasa Dio-synth®. Pueden obtenerse comercialmente amilasas adecuadas, por ejemplo, con los nombres Maxamyl®, Termamyl®, Duramyl® y Purafect® OxAm. La celulasa empleable puede ser una enzima obtenible a partir de bacterias u hongos, que presenta un pH óptimo preferentemente en el intervalo ligeramente ácido a ligeramente alcalino de 6 a 9,5. Celulasas de este tipo pueden obtenerse comercialmente con los nombres Celluzyme®, Carezyme® y Ecostone®.

Entre los estabilizadores de enzimas habituales, presentes, dado el caso, especialmente en agentes líquidos, se incluyen aminoalcoholes, por ejemplo, mono-, di-, trietanol- y -propanolamina y sus mezclas, ácidos carboxílicos inferiores, ácido bórico o boratos alcalinos, combinaciones de ácido bórico-ácido carboxílico, ésteres del ácido bórico, derivados de ácido borónico, sales de calcio, por ejemplo, la combinación de Ca-ácido fórmico, sales de magnesio, y/o agentes de reducción que contienen azufre.

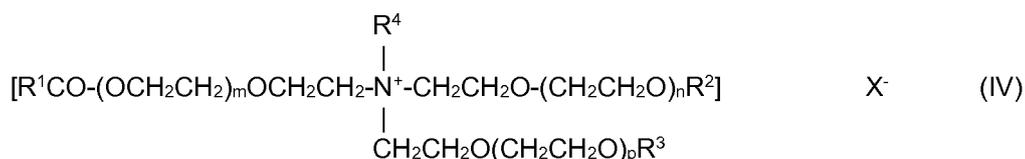
Entre los inhibidores de la espuma adecuados se incluyen jabones de cadena larga, especialmente jabón behénico, amidas de ácido graso, parafinas, ceras, ceras microcristalinas, organopolisiloxanos y sus mezclas, que, aparte de eso, pueden contener ácido silícico microfino, dado el caso silanizado, o hidrofobizado de otra manera. Para la utilización en agentes en forma de partículas, tales inhibidores de la espuma están unidos preferentemente a sustancias portadoras granuladas y solubles en agua.

En una forma de realización preferente, un agente, en el que se incorpora la sustancia activa que va a usarse de acuerdo con la invención, es particulado y contiene hasta el 25 % en peso, especialmente del 5 % en peso al 20 % en peso de agente blanqueante, especialmente percarbonato alcalino, hasta el 15 % en peso, especialmente del 1 % en peso al 10 % en peso de activador de blanqueo, del 20 % en peso al 55 % en peso de adyuvante inorgánico, hasta el 10 % en peso, especialmente del 2 % en peso al 8 % en peso de adyuvante orgánico soluble en agua, del 10 % en peso al 25 % en peso de tensioactivo aniónico sintético, del 1 % en peso al 5 % en peso de tensioactivo no iónico y hasta el 25 % en peso, especialmente del 0,1 % en peso al 25 % en peso de sales inorgánicas, especialmente carbonato y/o hidrogenocarbonato alcalino.

En otra forma de realización preferente, un agente, en el que se incorpora la sustancia activa que va a usarse de acuerdo con la invención, es líquido y contiene del 1 % en peso al 25 % en peso, especialmente del 5 % en peso al 15 % en peso de tensioactivo no iónico, hasta el 10 % en peso, especialmente del 0,5 % en peso al 8 % en peso de tensioactivo aniónico sintético, del 3 % en peso al 15 % en peso, especialmente del 5 % en peso al 10 % en peso de jabón, del 0,5 % en peso al 5 % en peso, especialmente del 1 % en peso al 4 % en peso de adyuvante orgánico, especialmente policarboxilato como citrato, hasta el 1,5 % en peso, especialmente del 0,1 % en peso al 1 % en peso de formadores de complejos para metales pesados, como fosfonato, y, además, dado el caso, enzima contenida, estabilizador de enzimas, colorante y/o sustancias aromáticas, agua y/o disolventes miscibles en agua.

Agentes de tratamiento posterior de la ropa preferentes, que contienen una sustancia activa que va a usarse de acuerdo con la invención, presentan como sustancia activa suavizante para la ropa un denominado esterquat, es decir, un éster cuaternizado de ácido carboxílico y aminoalcohol. A este respecto, se trata de sustancias conocidas que pueden obtenerse según los métodos pertinentes de la química orgánica preparativa, por ejemplo, al esterificar parcialmente trietanolamina en presencia de ácido hipofosforoso con ácidos grasos, hacer pasar aire y, a continuación, cuaternizar con sulfato de dimetilo u óxido de etileno. También se conoce la preparación de esterquats sólidos, en el que la cuaternización de ésteres de trietanolamina se lleva a cabo en presencia de dispersantes adecuados, preferentemente alcoholes grasos.

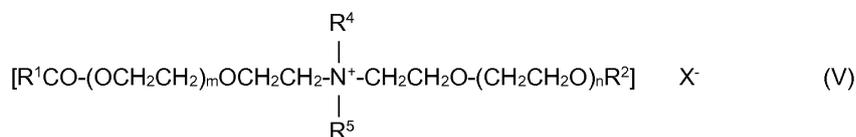
En los agentes, esterquats preferentes son sales de ésteres de trietanolamina de ácido graso que siguen la Fórmula (IV),



en la que R¹CO representa un resto acilo con 6 a 22 átomos de carbono, R² y R³, independientemente entre sí, representan hidrógeno o R¹CO, R⁴ representa un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o un grupo (CH₂CH₂O)_qH, m, n y p representan en suma 0 o números de 1 a 12, q representa números de 1 a 12 y X representa

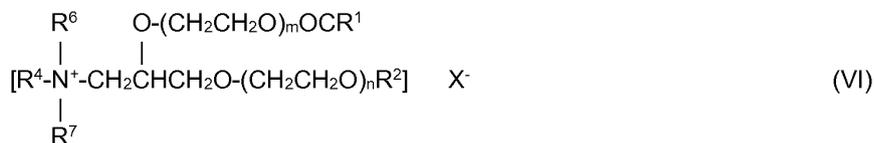
un anión equilibrador de carga como haluro, sulfato de alquilo o fosfato de alquilo. Ejemplos típicos de esterquats que pueden usarse en el sentido de la invención son productos a base de ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido laúrico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido isoesteárico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido eláidico, ácido araquídico, ácido behénico y ácido erúxico, así como sus mezclas industriales, como las que se producen, por ejemplo, en el caso de la disociación a presión de grasas y aceites naturales. Preferentemente, se utilizan ácidos grasos de coco C_{12/18} industriales y especialmente ácidos grasos de sebo o de palma C_{16/18} parcialmente hidrogenados así como secciones de ácido graso C_{16/18} ricas en ácido eláidico. Para preparar el éster cuaternizado, los ácidos grasos y la trietanolamina pueden utilizarse, por regla general, en la relación molar de 1,1 : 1 a 3 : 1. En cuanto a las propiedades de aplicación técnica del esterquat, ha resultado ser especialmente ventajosa una relación de utilización de 1,2 : 1 a 2,2 : 1, preferentemente de 1,5 : 1 a 1,9 : 1. Los esterquats utilizados preferentemente representan mezclas industriales de mono-, di- y triésteres con un grado medio de esterificación de 1,5 a 1,9 y se derivan de ácido graso de sebo o de palma C_{16/18} industrial (índice de yodo de 0 a 40). Sales de ésteres de trietanolamina de ácido graso cuaternizadas de Fórmula (IV), en la que R¹CO representa un resto acilo con 16 a 18 átomos de carbono, R² representa R¹CO, R³ representa hidrógeno, R⁴ representa un grupo metilo, m, n y p representan 0 y X representa sulfato de metilo, han demostrado ser especialmente ventajosas.

Además de las sales de ésteres de la trietanolamina de ácido carboxílico cuaternizadas también se consideran como esterquats sales de ésteres cuaternizadas con dietanolalquilaminas de la Fórmula (V),



en la que R¹CO representa un resto acilo con 6 a 22 átomos de carbono, R² representa hidrógeno o R¹CO, R⁴ y R⁵, independientemente entre sí, representan restos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, m y n en suma representan 0 o números de 1 a 12 y X representa un anión equilibrador de carga como haluro, sulfato de alquilo o fosfato de alquilo.

Finalmente, como otros grupos de esterquats adecuados hay que mencionar las sales de ésteres cuaternizadas de ácidos carboxílicos con 1,2-dihidroxiopropanoalquilaminas de Fórmula (VI),



en la que R¹CO representa un resto acilo con 6 a 22 átomos de carbono, R² representa hidrógeno o R¹CO, R⁴, R⁶ y R⁷, independientemente entre sí, representan restos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, m y n en suma representan 0 o números de 1 a 12 y X representa un anión equilibrador de carga como haluro, sulfato de alquilo o fosfato de alquilo.

En cuanto a la selección de los ácidos grasos preferentes y del grado óptimo de esterificación, se aplican las indicaciones mencionadas a modo de ejemplo para (IV) de acuerdo al sentido también para los esterquats de las Fórmulas (V) y (VI). Habitualmente, los esterquats se comercializan en forma de soluciones alcohólicas del 50 al 90 por ciento en peso que también pueden diluirse sin problema con agua, siendo etanol, propanol e isopropanol los disolventes alcohólicos habituales.

Los esterquats se usan preferentemente en cantidades del 5 % en peso al 25 % en peso, especialmente del 8 % en peso al 20 % en peso, en cada caso con respecto a todo el agente de tratamiento posterior de la ropa. Si se desea, los agentes de tratamiento posterior de la ropa usados de acuerdo con la invención pueden contener adicionalmente ingredientes de agente de lavado anteriormente expuestos, siempre que no interactúen negativamente con el esterquat de manera inaceptable. Preferentemente, se trata de un agente líquido que contiene agua.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación del polímero P1

Se disolvieron 6,00 g de metacrilato de metilo, 8,6 g de 3-[tris(trimetilsiloxi)silil]propil-metacrilato y 0,06 g de azo-bis(isobutironitrilo) en 50 ml de tolueno, la solución de reacción de desgasificó en baño ultrasónico durante 30 minutos introduciendo nitrógeno y a continuación se calentó a 70 °C durante 24 horas. A continuación, se añadieron otros 0,06 g de azo-bis(isobutironitrilo) y la solución de reacción se mantuvo a 70 °C durante otras 6,5 horas.

Peso molar (Mw) del polímero P1: 700 000 g/mol (medido mediante GPC en THF (calibración de poliestireno)).

Ejemplo 2

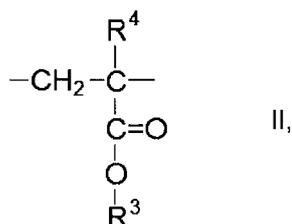
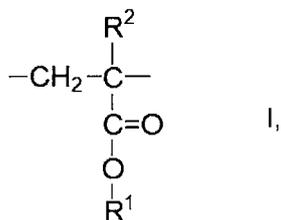
- 5 Se sumergieron productos textiles de ensayo de algodón en una solución al 2 por ciento en peso del polímero P1 preparado en el ejemplo 1. La medición del ángulo de contacto de la superficie textil recubierta con el polímero se llevó a cabo tras un tiempo de secado de 1 hora mediante un aparato de medición de ángulo de contacto DSA 10 (empresa Krüss, Hamburgo). Para ello, se aplicó sobre la superficie recubierta una gota de agua con un volumen de 10 µl mediante un capilar. Se produjo un ángulo de contacto mayor de 180°.

10

REIVINDICACIONES

1. Uso de copolímeros que constan de componentes monoméricos de la Fórmula general I y componentes monoméricos de la Fórmula general II,

5



10 en las que

R¹ representa -(CH₂)_nSi(OSi(CH₃)₃)_m(OH)_p(R⁵)_q,

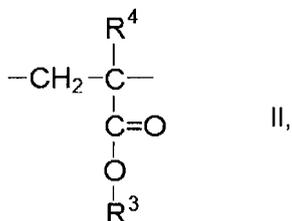
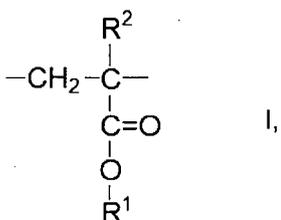
R², R³ y R⁴, independientemente entre sí, representan H o un grupo alquilo con 1 a 3 átomos de C,

R⁵ representa un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de C,

15 n representa un número de 1 a 3, y

m, p y q, independientemente entre sí, representan un número de 0 a 3, ascendiendo la suma m+p+q = 3, para el acabado hidrófobo de superficies textiles, especialmente de productos textiles de algodón o con porcentaje de algodón.

20 2. Procedimiento para el acabado hidrófobo de superficie textiles, aplicándose un copolímero que consta de componentes monoméricos de la Fórmula general I y componentes monoméricos de la Fórmula general II,



25 en las que

R¹ representa -(CH₂)_nSi(OSi(CH₃)₃)_m(OH)_p(R⁵)_q,

R², R³ y R⁴, independientemente entre sí, representan H o un grupo alquilo con 1 a 3 átomos de C,

R⁵ representa un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de C,

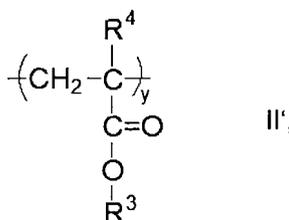
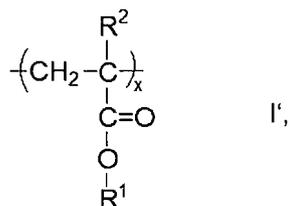
30 n representa un número de 1 a 3, y

m, p y q, independientemente entre sí, representan un número de 0 a 3, ascendiendo la suma m+p+q = 3, en masa o como constituyente de una preparación líquida, como una solución, suspensión o dispersión, sobre la superficie textil, especialmente de productos textiles de algodón o con porcentaje de algodón, y, si se desea, eliminándose material excedente de la superficie.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que se aplica a la superficie de 0,01 ml a 1 ml, especialmente de 0,1 ml de una preparación líquida del 0,001 por ciento en peso al 10 por ciento en peso, especialmente de 0,02 por ciento en peso, especialmente solución, del copolímero por cm² de la superficie.

5 4. Uso según la reivindicación 1 o procedimiento según la reivindicación 2 o 3, caracterizado por que el copolímero está presente en un agente de tratamiento de ropa mezclado o granulado con sustancias portadoras, aglutinantes, materiales de revestimiento, agentes auxiliares de extrusión, mejoradores de la capacidad de flujo, estabilizadores, disolventes, modificadores de la reología y/o emulsionantes.

10 5. Uso según la reivindicación 1 o procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado por que el copolímero presenta bloques I' y II' compuestos por los componentes monoméricos I o II,



15 en los que x e y, independientemente entre sí, representan números de 2 a 2000, especialmente de 10 a 1000.

6. Uso o procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que, en el copolímero, la proporción molar de componente monomérico I respecto a componente monomérico II se encuentra en el intervalo de 10:1 a 1:10, especialmente de 3:1 a 1:3.

20 7. Uso o procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el peso molar promedio del copolímero se encuentra en el intervalo de 1000 g/mol a 5 000 000 g/mol, especialmente de 2000 g/mol a 500 000 g/mol.