

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 443**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/00** (2006.01)

**C11D 3/37** (2006.01)

**C11D 11/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.01.2014 PCT/EP2014/050959**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.07.2014 WO14114570**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.01.2014 E 14700757 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.03.2018 EP 2948535**

54 Título: **Material aditivo de lavado de ropa incoloro para la promoción de la antirredeposición de suciedad en partículas**

30 Prioridad:

**23.01.2013 EP 13152412**

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

**25.04.2018**

73 Titular/es:

**UNILEVER PLC (50.0%)  
Unilever House 100 Victoria Embankment  
London, Greater London EC4Y 0DY, GB y  
UNILEVER N.V. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BATCHELOR, STEPHEN NORMAN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 665 443 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

Material aditivo de lavado de ropa incoloro para la promoción de la antirredeposición de suciedad en partículas

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a materiales aditivos de lavado de ropa incoloros para promover la antirredeposición de suciedad en partículas, en particular con polímeros de antirredeposición (ARP).

10 **Antecedentes**

Una PEI entrecruzada posiblemente adecuado como un polímero de antirredeposición de lavado de ropa enseñada por Zhang y Lonnie (Chinese J. Chem., Vol 21 p 460-5, 2003), discute la preparación de copolímeros en bloques de PEI-PEO y su dispersión de arcilla. Los polímeros son polímeros en tribloque formados a partir de PEG (dimesilo) divalente modificado. Esto forma un producto de entrecruzamiento de PEO entre dos grupos PEI. Se ha determinado que EPEI es mucho más preferida que PEI por varias razones. Un factor importante en la selección es el bajo rendimiento de PEI en telas con base en nylon elastano. PEI tiende a depositar suciedad en tales telas. La PEI entrecruzada no resuelve ese problema satisfactoriamente.

20 EPEI no sufre de los mismos negativos de nailon-elastano que PEI y, en consecuencia, ha sido ampliamente usado en composiciones de lavado de ropa. Sin embargo, sería deseable mejorar el rendimiento de EPEI como un ARP.

Para EPEI que tiene todos los nitrógenos de amina sustituidos por las cadenas de alcoxilo, no es factible usar la estrategia de entrecruzamiento propuesta para las PEI.

25 El documento EP-A-1 524 314 divulga un coadyuvante de detergencia del detergente de lavado de ropa obtenido por copolimerización de un monómero insaturado de polialquilenimina, que tiene un grupo oxialquilenilo, y un monómero de ácido carboxílico insaturado.

Existe la necesidad de mejorar el rendimiento de ARP de las polietileniminas alcoxiladas.

30 **Sumario de la invención**

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un material aditivo de lavado de ropa incoloro para promover la antirredeposición de suciedad en partículas, donde el material tiene un coeficiente de extinción máximo en  $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  de menos de 800, preferiblemente menos de 100, en el intervalo de longitudes de onda de 400 a 750 nm y que comprende al menos dos polietileniminas polialcoxiladas, que pueden ser iguales o diferentes, entrecruzadas entre sí mediante un agente de entrecruzamiento aromático incoloro difuncional que también tiene un coeficiente de extinción máximo en  $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  de menos de 800, preferiblemente menos de 100, en el intervalo de longitud de onda de 400 a 750 nm, donde dicho agente de entrecruzamiento contiene un grupo aromático que comprende al menos un anillo aromático y dos grupos reactivos seleccionados de  $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$  y  $\text{NHCOCH}=\text{CH}_2$ .

45 El grupo aromático puede conferir rigidez al producto entrecruzado, lo que impide que las PEI polialcoxiladas se plieguen entre sí y no funcionen según lo previsto. Preferiblemente, el agente de entrecruzamiento aromático difuncional contiene 2 o 3 grupos aromáticos, los grupos aromáticos se unen covalentemente entre sí mediante un único enlace covalente, o mediante un grupo  $-\text{CH}_2-$  o  $-\text{NH}-$ . Preferiblemente, los grupos funcionales (reactivos) serán idénticos. Más preferiblemente uno o más de los grupos aromáticos es un grupo fenilo. Más preferiblemente, uno o más de los grupos aromáticos es una 1,3,5 triazina.

50 La polialcoxilación es preferiblemente polietoxilación, para formar de este modo polietilenimina etoxilada (EPEI).

Se prefieren los grupos funcionales de dicarbamato en los agentes de entrecruzamiento porque la EPEI puede ser entrecruzada por el procedimiento muy simple de mezclar la EPEI y el agente de entrecruzamiento aromático en agua tibia. El agente de entrecruzamiento aromático no tiene color. Por incoloro se entiende que el material no está fuertemente coloreado, que es el caso siempre que tenga un coeficiente de extinción máximo en  $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  de menos de 800, preferiblemente menos de 100, en el intervalo de longitud de onda de 400 a 750 nm. Los materiales con función amino pueden tener un ligero amarilleo y dicho ligero amarilleo es incoloro para los propósitos de esta invención, siempre que se cumpla el criterio del coeficiente de extinción.

60 De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para fabricar el material de polietilenimina polietoxilada entrecruzado incoloro que comprende los pasos de mezclar el agente de entrecruzamiento incoloro con EPEI en solución acuosa tibia, preferiblemente a 320 a 360 K.

65 De acuerdo con un tercer aspecto, se proporciona una composición de detergente de lavado de ropa de ropa que comprende 2 a 60% en peso de un sistema tensioactivo detergente y de 0,1 a 10% en peso de polietilenimina

polialcoxilada entrecruzado incoloro de acuerdo con el primer aspecto.

De acuerdo con un cuarto aspecto, se proporciona el uso del material de acuerdo con el primer aspecto para evitar la redeposición de la suciedad en partículas durante un proceso de lavado de la tela.

De acuerdo con un quinto aspecto, se proporciona un proceso de lavado en el que se usa un licor de lavado que comprende al menos 5 ppm del material del primer aspecto y al menos 0,3 g/L de agente tensioactivo detergente disperso en agua para lavar una carga mixta de telas seleccionadas de al menos 2 de: algodón, polialgodón, poliéster y elastano de nylon, siempre que el elastano de nylon esté presente.

## Descripción detallada de la invención

### Polietileniminas polialcoxiladas

Una polietilenimina polialcoxilada (polímero EPEI) es un compuesto orgánico conocido. Si el agente de entrecruzamiento está destinado a reaccionar con un grupo hidroxilo, es necesario que al menos algunas de las cadenas de alcoxilo estén terminadas con grupos hidroxilo. Alternativamente, si el agente de entrecruzamiento está destinado a reaccionar con la amina primaria o secundaria para sustituir su hidrógeno, entonces es esencial que la polietilenimina tenga al menos un grupo NH restante después de la polialcoxilación. Esta amina primaria o secundaria no sustituida permite entonces la formación de un enlace covalente entre su nitrógeno y el agente de entrecruzamiento aromático.

La polialcoxilación preferida es polietoxilada y/o polipropoxilada. Más preferiblemente polietoxilada. Cuando está presente la propoxilación, se prefiere que esté en una minoría de la polialcoxilación y que sea adyacente a los nitrógenos, donde la polialcoxilación restante es la polietoxilación y que esté más alejada del nitrógeno.

Los materiales de polietilenimina (PEI) son usualmente poliaminas altamente ramificadas caracterizadas por la fórmula empírica  $(C_2H_5N)_n$  con una masa molecular de 43,07 (como unidades repetidas). Se preparan comercialmente por apertura con anillo catalizado por ácido de etilenimina, también conocida como aziridina.

Las PEI pueden estar alcoxiladas para formar polietileniminas polialcoxiladas por lo que se proporcionan cadenas de polialcoxilo en lugar de algunas o todos los restos de hidrógeno encontrados en las aminas primarias y secundarias en la PEI. El óxido de alquileo usado en esta reacción puede ser de un solo tipo (por ejemplo, óxido de etileno) o una mezcla. La polialcoxilación resultante puede ser un homopolímero, un copolímero aleatorio o un copolímero en bloques.

Los grupos alcoxi se seleccionan preferiblemente de grupos etoxi y propoxi. Las cadenas de óxido de polialquileo tienen preferiblemente unidades repetidas de restos alcoxi en el intervalo de 5 a 30, preferiblemente de 12 a 22.

El núcleo de polialquilimina, preferiblemente PEI, del material tiene preferiblemente un peso molecular promedio ponderado de 180-60.000, más preferiblemente 400-2.000, lo más preferiblemente 500-1.000. El núcleo de polialquilimina puede ser ramificado o lineal, preferiblemente ramificado.

Se prefiere que la polialcoxilación consista completamente en unidades de óxido de etileno (polietoxilación).

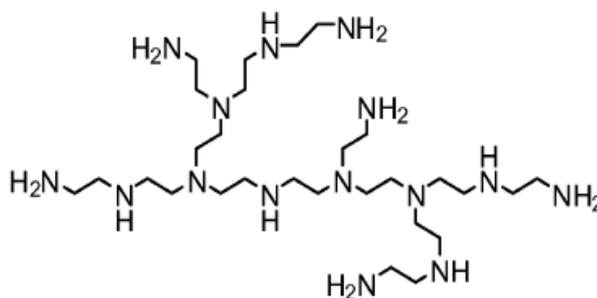
Se prefiere que la PEI no se modifique excepto por polialcoxilación antes del entrecruzamiento, por ejemplo, no se oxida para formar grupos NO y los nitrógenos no están cuaternizados.

Los pesos moleculares promedio ponderados,  $M_w$ , se determinan adecuadamente mediante dispersión de luz dinámica que usa un Zetasizer Nano (Malvern).

Las EPEI están disponibles comercialmente en BASF Corporation y en Nippon Shokubai.

Pueden encontrarse las EPEI adecuadas para el entrecruzamiento en los documentos: WO2007/083262; WO 2006/113314; EP760846; US4597898; WO 2009/060409; WO 2008/114171; WO 2008/007320; EP 760846; WO 2009/065738; WO 2009/060409; WO 2005/063957; EP 996701; EP 918837; EP 917562; EP 907703; y, 6.156.720.

Un núcleo de PEI de ejemplo se muestra a continuación:



El polímero contiene 15 nitrógenos, de los cuales 6 son aminas primarias (NH<sub>2</sub>); 5 son aminas secundarias (NH) y 4 son aminas terciarias.

5

#### Agente de entrecruzamiento aromático

El agente de entrecruzamiento aromático (ACL) es un producto químico orgánico que contiene un grupo aromático que comprende al menos un anillo aromático y dos grupos reactivos que reaccionan con alcoholes, aminas primarias o aminas secundarias para formar un enlace covalente. Preferiblemente, el grupo aromático es fenilo o 1, 3, 5-triazina. Preferiblemente, el agente de entrecruzamiento aromático contiene 2 o 3 anillos aromáticos que están directamente unidos entre sí por un único enlace covalente, o unidos por un grupo CH<sub>2</sub> o NH divalente. Los anillos aromáticos pueden estar sustituidos adicionalmente por grupos orgánicos no aromáticos.

10

Los grupos reactivos se seleccionan de (-SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>Na) y NHCOCH = CH<sub>2</sub>. Cuando el grupo reactivo no es -SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>Na, el agente de entrecruzamiento aromático preferiblemente está sulfonado.

15

Preferiblemente, el agente de entrecruzamiento aromático es ACL 2, ACL 3, ACL 4, más preferiblemente ACL 3 y ACL 4, divulgado como en lo sucesivo.

20

El ACL es preferiblemente entrecruzado a través de los grupos OH de la cadena alcoxi o a través de los grupos NH y NH<sub>2</sub> del núcleo PEI. Más preferiblemente, la entrecruzamiento es a través de los grupos OH de la cadena de alcoxi.

Preferiblemente, la proporción molar de agente de entrecruzamiento aromático a poliaminas polialcoxiladas es de 1:5 a 1:2.

25

El agente de entrecruzamiento aromático en sí mismo es incoloro, lo que indica que tiene un coeficiente de extinción máximo en L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> de menos de 800, preferiblemente menos de 100, en el intervalo de longitud de onda de 400 a 750 nm.

30

Las composiciones detergentes pueden tomar cualquier forma adecuada. Por ejemplo, pueden ser polvos, tabletas, líquidos o geles y, en el caso de los líquidos, pueden estar contenidos en una cápsula soluble en agua para facilitar el uso. Las composiciones preferidas son líquidos debido a la compatibilidad de los materiales ARP PEI polialcoxilados con ingredientes que se encuentran típicamente en detergentes líquidos.

35

#### Tensioactivos

Los tensioactivos ayudan a eliminar la suciedad de los materiales textiles y también ayudan a mantener la suciedad eliminada en solución o suspensión en el licor de lavado. Las mezclas de tensioactivos aniónicos y no iónicos son una característica preferida de las composiciones. La cantidad de tensioactivo aniónico es preferiblemente al menos 5% en peso, más preferiblemente al menos 10% en peso.

40

#### Aniónico

Los tensioactivos aniónicos preferidos son alquil sulfonatos especialmente alquilbenceno sulfonatos, particularmente alquilbenceno sulfonatos lineales que tienen una longitud de cadena de alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>15</sub>. El contraión para los tensioactivos aniónicos puede ser un metal alcalino, típicamente sodio u otro contraión, por ejemplo, puede usarse MEA, TEA o amonio.

45

Los tensioactivos de alquilbenceno sulfonato lineales adecuados incluyen Detal LAS con una longitud de cadena alquilo de 8 a 15, más preferiblemente de 12 a 14.

50

También es deseable que la composición comprenda un tensioactivo aniónico de alquil polietoxilato sulfato de la fórmula (II):

55



en la que R es una cadena de alquilo que tiene de 10 a 22 átomos de carbono, saturada o insaturada, M es un catión que hace que el compuesto sea soluble en agua, especialmente un catión de metal alcalino, amonio o amonio sustituido, y x promedios de 1 a 15.

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

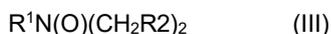
No iónico

Los tensioactivos no iónicos incluyen etoxilatos de alcohol primario y secundario, especialmente alcohol alifático C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> etoxilado con un promedio de 1 a 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol, y más especialmente los alcoholes alifáticos C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub> primarios y secundarios etoxilados con un promedio de de 1 a 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Los tensioactivos no iónicos no etoxilados incluyen alquil poliglucósidos, glicerol monoéteres y polihidroxi amidas (glucamida). Se pueden usar mezclas de tensioactivo no iónico. Cuando está incluida, la composición contiene de 0,1 a 20% en peso, preferiblemente 1% en peso a 15% en peso, más preferiblemente 5 a 15% en peso de un tensioactivo no iónico, por ejemplo, etoxilato de alcohol, etoxilato de nonilfenol, alquilpoliglicosido, óxido de alquildimetilamina, monoetanolamida de ácido graso etoxilado, monoetanolamida de ácido graso, amida de ácido graso de polihidroxi alquilo, o derivados de N-acilo N-alquilo de glucosamina ("glucamidas").

Los tensioactivos no iónicos que se pueden usar incluyen los etoxilatos de alcoholes primarios y secundarios, especialmente los alcoholes alifáticos C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> etoxilados con un promedio de 1 a 35 moles de óxido de etileno por mol de alcohol, y más especialmente los alcoholes alifáticos C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub> primarios y secundarios etoxilados con un promedio de 1 a 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

Oxido de amina

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



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

Los óxidos de aminas preferidos tienen R<sup>1</sup> es alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, y R<sup>2</sup> es H. Estos óxidos de amina se ilustran por óxido de alquildimetil amina C<sub>12-14</sub>, óxido de hexadecil dimetilamina, óxido de octadecilamina.

Un material de óxido de amina preferido es óxido de lauril dimetilamina, también conocido como óxido de dodecildimetilamina o DDAO. Dicho material de óxido de amina está disponible comercialmente en Huntsman con el nombre comercial Empigen® OB.

Los óxidos de amina adecuados para su uso aquí también están disponibles en Akzo Chemie y Ethyl Corp. Véase la compilación de McCutcheon y el artículo de revisión de Kirk-Othmer para fabricantes de óxido de amina alternativos.

[0047] Mientras que en las realizaciones preferidas R<sup>2</sup> es H, es posible tener R<sup>2</sup> ligeramente más grande que H. Específicamente, R<sup>2</sup> puede ser CH<sub>2</sub>OH, por ejemplo: óxido de hexadecilbis(2-hidroxietil)amina, óxido de bis(2-hidroxietil)amina de sebo, óxido de estearilbis(2-hidroxietil)amina y óxido de oleilbis(2-hidroxietil)amina.

Los óxidos de amina preferidos tienen la fórmula (IV):



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

Zwitteriónico

Un material zwitteriónico preferido es una carbobetaina disponible de Huntsman bajo el nombre de Empigen® BB. Las betainas y/o los óxidos de aminas mejoran la detergencia de la suciedad en partículas en las composiciones.

Tensioactivos adicionales

5 Se pueden añadir a la mezcla de agentes tensioactivos deteritivos otros tensioactivos distintos de LAS, SLES, no iónicos y óxido de amina/carbobetaína preferidos. Sin embargo, los tensioactivos catiónicos están preferiblemente sustancialmente ausentes.

10 Aunque menos preferido, se puede usar algo de tensioactivo de alquil sulfato (PAS), especialmente los alquilsulfatos C<sub>12-15</sub> primarios y secundarios no etoxilados. Un material particularmente preferido, disponible comercialmente de BASF, es Sulfofon 1214G.

Polímeros

Polímero de liberación de suciedad de poliéster

15 Las composiciones pueden incluir 0,5% en peso o más de un polímero de liberación de suciedad que es sustancial para la tela de poliéster. Dichos polímeros típicamente tienen un bloque medio sustancial de estructura formado a partir de unidades de repetición de tereftalato de propileno y uno o dos bloques de extremo de óxido de polialquileno bloqueado, típicamente PEG 750 a 2.000 con bloqueo terminal con metilo.

20 Otros tipos de polímeros

Además de un polímero de liberación de suciedad de poliéster, se pueden usar polímeros de inhibición de transferencia de colorante, y polímeros de liberación de suciedad de algodón, especialmente aquellos con base en materiales celulósicos modificados.

Hidrótropo

30 Un hidrótropo es un solvente que no es ni agua ni agente tensioactivo convencional que ayuda a la solubilización de los tensioactivos y otros componentes en el líquido acuoso para hacerlo isotrópico. Entre los hidrótropos adecuados se pueden mencionar como preferidos: MPG (monopropileno glicol), glicerol, cumeno sulfonato de sodio, etanol, otros glicoles, por ejemplo di propileno glicol, diéteres y urea.

Enzimas

35 Es preferible que al menos una o más enzimas puedan estar presentes en las composiciones. Preferiblemente, se usan al menos dos, más preferiblemente al menos tres clases diferentes de enzimas en combinación. Los cócteles enzimáticos preferidos se seleccionan del grupo que comprende: lipasa, fosfolipasa, proteasa, cutinasa, amilasa, celulasa, peroxidasas/oxidasa, pectato liasa y mananasa.

40 Cualquier enzima presente en la composición se puede estabilizar usando agentes estabilizantes convencionales, por ejemplo, un poliol, por ejemplo, propileno glicol o glicerol, un azúcar o alcohol de azúcar, ácido láctico, ácido bórico o un derivado de ácido bórico, por ejemplo, un éster de borato aromático, o un derivado de ácido fenil borónico, por ejemplo, ácido 4-formilfenil borónico, y la composición se puede formular como se divulga en, por ejemplo, los documentos WO 92/19709 y WO 92/19708. Alternativamente, o adicionalmente, las enzimas pueden estar protegidas por encapsulación

50 Cuando se incluye una enzima lipasa, se puede usar un compuesto de lignina en la composición. Preferiblemente, el compuesto de lignina comprende un polímero de lignina y más preferiblemente es un polímero de lignina modificado. Un polímero de lignina modificado como se usa aquí es lignina que se ha sometido a una reacción química para unir restos químicos a la lignina covalentemente. Los restos químicos unidas son preferiblemente sustituidas aleatoriamente.

Agentes fluorescentes

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

60 Las clases preferidas de agentes fluorescentes son: compuestos de di-estiril bifenilo, por ejemplo Tinopal (marca comercial) CBS-X, compuestos de ácido di-amino estilbenos di-sulfónicos, por ejemplo Tinopal DMS pure Xtra, Tinopal 5BMGX, y Blankophor (marca comercial) HRH, y compuestos de pirazolina, por ejemplo Blankophor SN.

65 Los agentes fluorescentes preferidos son: sodio 2 (4-stiril-3-sulfofenil)-2H-napthol[1,2-d]triazol, disodio 4,4'-bis[[4-anilino-6-(N metol-N-2 hidroxietil) amino 1,3,5-triazin-2-ol]amino]stilbenp-2-2' disulfonato, disodio 4,4'-bis[[4-anilino-6-morfolino-1,3,5-triazin-2-yl]amino] stilbeno-2-2' disulfonato, y disodio 4,4'-bis(2-sulfosiliril)bifenil.

Catalizador de blanqueo

Las composiciones pueden comprender un sistema de blanqueo eficiente en peso. Tales sistemas típicamente no usan el enfoque convencional de percarbonato y activador de blanqueador. Se prefiere un sistema de catalizador de blanqueador con aire. Los complejos adecuados y los precursores de moléculas orgánicas (ligando) para formar complejos están disponibles para el experto en la técnica, por ejemplo, de los documentos : WO 98/39098; WO 98/39406, WO 97/48787, WO 00/29537; WO 00/52124 y WO00/60045, incorporados como referencia. Un ejemplo de un catalizador preferido es un complejo de metal de transición del ligando MeN4Py (N, N-bis (piridin-2-il-metil) -1-, 1-bis (piridin-2-il)-1-aminoetano). Los materiales de catalizador de bispidón adecuados y su acción se describen en el documento WO02/48301. El catalizador de blanqueador puede estar encapsulado para reducir la interacción con otros componentes del líquido durante el almacenamiento.

Los fotoblanqueadores también pueden ser empleados. Un "fotoblanqueador" es cualquier especie química que forma una especie blanqueadora reactiva al exponerse a la luz solar, y preferiblemente no se consume permanentemente en la reacción. Los fotoblanqueadores preferidos incluyen fotoblanqueadores de oxígeno individual y fotoblanqueadores por radicales. Los fotoblanqueadores de oxígeno individuales adecuados se pueden seleccionar entre compuestos de ftalocianina solubles en agua, particularmente compuestos de ftalocianina metalizados donde el metal es Zn o Al-Z1 donde Z1 es un haluro, sulfato, nitrato, carboxilato, alcanolato o ion hidroxilo. Preferiblemente, la ftalocianina tiene 1-4 grupos SO<sub>3</sub>X unidos covalentemente a ella, donde X es un ion de metal alcalino o de amonio. Dichos compuestos se describen en el documento WO2005/014769 (Ciba).

Cuando está presente, el catalizador de blanqueo se incorpora típicamente a un nivel de aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 10% en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 5% en peso.

Perfume

La composición normalmente incluirá uno o más componentes de perfume. Se puede usar aceite libre y perfumes encapsulados, y mezclas de los mismos.

Una forma particularmente preferida para asegurar que el perfume se emplee eficientemente es usar un perfume encapsulado. El uso de un perfume que está encapsulado reduce la cantidad de vapor de perfume que produce la composición antes de que se diluya. Esto es importante cuando se aumenta la concentración de perfume para permitir que la cantidad de perfume por lavado se mantenga a un nivel razonablemente alto.

Es incluso más preferible que el perfume no solo esté encapsulado sino también que el perfume encapsulado esté provisto de un auxiliar de deposición para aumentar la eficiencia de la deposición y retención del perfume sobre las telas. El auxiliar de deposición se une preferiblemente al encapsulado por medio de un enlace covalente, enredo o fuerte adsorción.

Otros ingredientes opcionales

Las composiciones pueden contener uno o más de otros ingredientes. Dichos ingredientes incluyen modificadores de la viscosidad, agentes potenciadores de la espuma, conservantes (por ejemplo, bactericidas), agentes amortiguadores del pH, polielectrolitos, agentes antiencogimiento, agentes antiarrugas, antioxidantes, filtros solares, agentes anticorrosión, agentes que imparten cobertura, agentes antiestáticos y auxiliares de planchado. Las composiciones pueden comprender además colorantes, perlizadores y/u opacificadores, y colorantes de sombreado.

Colorantes de sombreado

El colorante de sombreado se puede usar para mejorar el rendimiento de las composiciones. Los colorantes preferidos son violeta o azul. Se cree que la deposición sobre las telas del nivel bajo del tinte de estos sombreados, enmascara el amarilleo de las telas. Una ventaja adicional de los colorantes de sombreado es que pueden usarse para enmascarar cualquier tinte amarillo en la propia composición. Ejemplos de colorantes de sombreado son colorantes de tiofeno alcoxilados, violeta ácido 50, violeta directo 35, violeta directo 99, violeta directo 9, violeta solvente 13, violeta disperso 28, azul disperso 165.

El colorante de sombreado se puede usar en la ausencia de agente fluorescente, pero se prefiere especialmente usar un colorante de sombreado en combinación con un agente fluorescente, por ejemplo para reducir el amarilleo debido a cambios químicos en el fluorescente adsorbido.

**Coadyuvantes de detergencia y secuestrantes**

Las composiciones detergentes también pueden contener opcionalmente niveles relativamente bajos material de coadyuvantes de detergencia y secuestrante de detergente orgánico. Los ejemplos incluyen el metal alcalino, citratos, succinatos, malonatos, carboximetil succinatos, carboxilatos, policarboxilatos y poliacetil carboxilatos. Los ejemplos específicos incluyen sales de sodio, potasio y litio de ácido oxidisuccínico, ácido melítico, ácidos benceno

policarboxílicos y ácido cítrico. Otros ejemplos son DEQUEST<sup>MR</sup>, agentes secuestrantes de tipo fosfonato orgánico vendidos por Monsanto y alcanohidroxi fosfonatos.

5 Otros coadyuvantes de detergenciaorgánicos adecuados incluyen los polímeros y copolímeros de mayor peso molecular que se sabe que tienen propiedades de relleno. Por ejemplo, tales materiales incluyen ácido poliacrílico, ácido polimaleico y copolímeros de ácido poliacrílico/polimaleico apropiados y sus sales, por ejemplo aquellos comercializados por BASF bajo el nombre SOKALAN<sup>MR</sup>.

10 Si se usan, los materiales coadyuvantes de detergenciaorgánicos pueden comprender de aproximadamente 0,5% a 20% en peso, preferiblemente de 1% en peso a 10 % en peso, de la composición. El nivel de mejorador de poder de lavado preferido es inferior a 10% en peso y preferiblemente inferior a 5% en peso de la composición. Un secuestrante preferido es HEDP (ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosónico), por ejemplo, vendido como Dequest 2010. También adecuado pero menos preferido ya que proporciona resultados de limpieza inferiores es Dequest® 2066 (ácido dietilentriamina penta(metilenfosfónico) o Heptasodio DTPMP).

15 Tampones

Se prefiere la presencia de algún amortiguador para el control del pH; los amortiguadores preferidos son MEA y TEA. Si están presentes se usan preferiblemente en la composición a niveles de 1 a 15% en peso.

20 Agentes que dan estructura externos

25 Las composiciones pueden tener su reología modificada mediante el uso de un material o materiales que forman una red que da estructura dentro de la composición. Los agentes que dan estructura adecuados incluyen aceite hidrogenado de ricino, celulosa microfibrosa y agentes que estructuran de base natural, por ejemplo, fibra de pulpa de cítrico. La fibra de pulpa de cítricos es particularmente preferida, especialmente si se incluye enzima lipasa en la composición.

30 Señales visuales

35 Las composiciones pueden comprender señales visuales de material sólido que no está disuelto en la composición. Preferiblemente se usan en combinación con un agente que estructura externo para asegurar que permanezcan en suspensión. Las señales visuales preferidas son señales lamelares formadas a partir de una película de polímero y que posiblemente comprenden ingredientes funcionales que pueden no ser tan estables si se exponen al líquido alcalino. Las enzimas y los catalizadores de blanqueadores son ejemplos de dichos ingredientes. También perfume, particularmente perfume microencapsulado.

La invención se describirá ahora adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

40 **Ejemplos**

Se sintetizaron los siguientes polímeros:

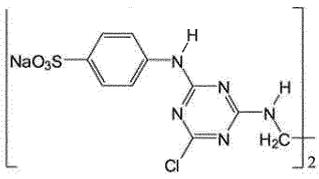
45 Polímero estándar EPEI

Una PEI ramificada de peso molecular 600 con 15 grupos etoxilato por NH (por ejemplo, la funcionalidad de amina primaria-NH<sub>2</sub> se ha convertido en -N(15EO)<sub>2</sub>). Las cadenas de polietoxilato de este polímero de polietilenoimina polietoxilada (EPEI) tienen un límite OH.

50 PEI polietoxilado entrecruzado

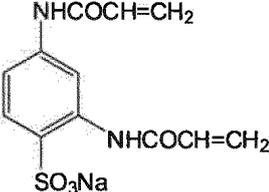
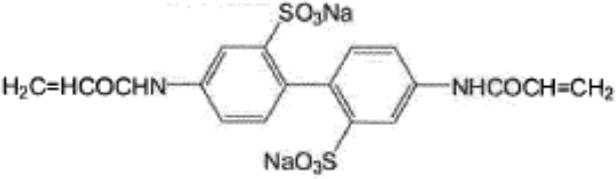
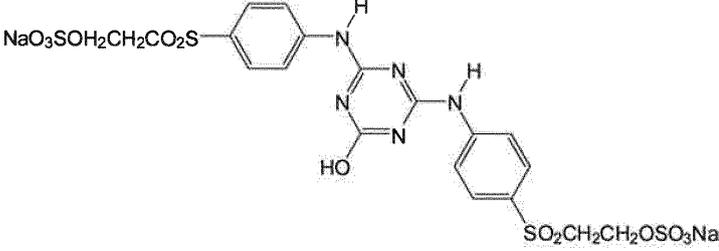
Los agentes de entrecruzamiento aromáticos detallados en la Tabla 1 se usaron para entrecruzar el polietoxilado estándar

Tabla 1

Nombre de polímero resultante (ARP)	Agente de entrecruzamiento aromático(ACL)
Referencia de CLAP 1	

55

(continuación)

Nombre de polímero resultante (ARP)	Agente de entrecruzamiento aromático(ACL)
CLAP 2	
CLAP 3	
CLAP 4	

5 NB. CLAP 4 es una EPEI entrecruzada sin ningún sulfonato.

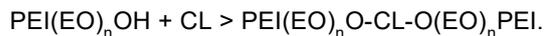
Mediante el uso de la nomenclatura:

CL = Agente de entrecruzamiento

PEI =PEI

10

(EO)<sub>n</sub>OH = cadena de etoxilato



Típicamente, uno se añade a los enlaces dobles del agente de entrecruzamiento. Para la sulfona de vinilo, pierde el grupo sulfona en pH alto para dar un alqueno, que luego reacciona.

15

En todos los casos, 5% en peso del agente de entrecruzamiento se mezcló con el polímero estándar durante 4 días a 293 K. Para CLAP 1, CLAP 2 y CLAP 3, la solución acuosa se calentó a 333 K y se agitó durante 3 horas; luego la temperatura se elevó a 353 K y la solución se agitó durante 24 horas más y se enfrió antes del uso. Para CLAP 4, la solución se calentó luego a 333 K y se agitó durante 3 horas, luego se añadió 2,5% en peso de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y se agitó a 333 K durante 24 horas más, se enfrió y se usó.

20

Los polímeros se añadieron a la composición detergente base dada en la Tabla 2 a niveles de 0,44 y 3,5% en peso para preparar las composiciones detergentes A y B.

Tabla 2

	% en peso
NaLAS	4,9
	% en peso
NI(7EO)	7,3
SLES(3EO)	2,4

(continuación)

	% en peso
Alquil Betaina	0,9
1,2-propanediol	15
Trietanolamina	2
Perfume de aceite libre	1,4
Agua	hasta 100

NaLAS es alquil benceno sulfonato de C<sub>11</sub> a C<sub>15</sub> de sodio.

5 NI (7EO) es R-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH, donde R es una cadena de alquilo de C<sub>12</sub> a C<sub>15</sub>, y n es 7.

SLES (3EO) es lauril éter sulfato de sodio con 3 grupos etoxi.

La alquil betaina usada fue Empigen® BB (ex Huntsman).

10 Se usaron licores de lavado alcalinos (pH aprox. 8,3) hechos usando las composiciones A y B para lavar una mezcla de telas blancas: algodón tejido, microfibras de poliéster, polialgodón tejido y elastano de nylon tricotado en proporción de licor a tela de 10:1 en una Linitester<sup>MR</sup>. Cada pieza era de la misma área, 2 piezas de algodón y 1 parte del resto. Se usaron aguas con 26° de dureza francesa a temperatura ambiente y cada lavado duró 20 minutos y fue seguido por 2 enjuagues en 75 ml de agua. Este procedimiento se repitió dos veces en la composición sin la adición de polímero, las telas se secaron luego. El procedimiento se repitió tres veces con la formulación de prueba. Se adicionaron tiras de suciedad a cada lavado para simular suciedad. La proporción en peso de las tiras de suciedad a las telas blancas fue de 8,6:1. Las tiras de suciedad usadas fueron SBL 2004 Soil Ballast Fabrics (de wfk Testgewebe GmbH) y una tira de Stanley Clay sobre algodón (de Warwick Equest UK) en una proporción en peso de 1:1.

20 Las composiciones de detergente se usaron cada una a 2,3 g/l.

25 Se retiraron las telas de algodón blanco, se secaron y luego se midió el espectro de reflectancia usando un reflectómetro con el filtro de UV en su lugar. La mejora en la limpieza se midió a través de  $\Delta R_{460}$  que viene dada por:

$$\Delta R_{460} = R_{460}(\text{polímero}) - R_{460}(\text{control-no polímero}).$$

30 Cuanto más limpia sea la tela de algodón, mayor será la reflectancia, por lo tanto, cuanto mayor sea  $\Delta R_{460}$ , mayor será el aumento de la limpieza de la tela frente al control. La efectividad general se muestra por el rendimiento en el algodón. Los resultados se dan en la Tabla 3.

Tabla 3

	Algodón $\Delta R_{460}$	
	A = 0,44 % en peso	B = 3,5 % en peso
Polímero estándar	1,0	2,6
CLAP 1 *	2,0	3,2
CLAP 2	1,7	3,0
CLAP 3	3,4	4,9
CLAP 4	3,5	4,1
* Referencia		

35 Las muestras entrecruzadas dieron todas un aumento mayor en  $\Delta R_{460}$ , luego el polímero EPEI estándar no entrecruzado. Los polímeros entrecruzados CLAP 3 y CLAP 4 dieron el mejor rendimiento.

La Tabla 4 es una composición de detergente de acuerdo con la invención.

Tabla 4

	% en peso (sólidos)
NaLAS	4,9
NI(7EO)	7,3
SLES(3EO)	2,4
Alquil Betaina	0,9
1,2-propanediol	15,0
Trietanolamina	2,0
Perfume de aceite libre	1,4
CLAP 3	0,5
Lipasa	0,002
Celulasa	0,002
Amilasa	0,002
Ácido VioletA 50	0,002
Fluorescente	0,1
Agua	hasta 100

5

Los niveles de enzimas se expresan como proteína pura. La lipasa usada fue Lipoclean<sup>MR</sup> (Novozymes); la celulosa usada fue Celluclean<sup>MR</sup>(Novozymes); la amilasa usada fue Stainzyme<sup>MR</sup> (Novozymes).

## REVINDICACIONES

- 5 1. Un material aditivo de lavado de ropa incoloro para promover la antirredeposición de suciedad en partículas, teniendo el material un coeficiente de extinción máximo en  $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  de menos de 800, preferiblemente menos de 100, en el intervalo de longitud de onda de 400 a 750 nm y que comprende al menos dos polietileniminas polialcoxiladas, que pueden ser iguales o diferentes, entrecruzadas entre sí mediante un agente de entrecruzamiento aromático difuncional incoloro que también tiene un coeficiente de extinción máximo en  $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  de menos de 800, preferiblemente menos de 100, en el intervalo de longitud de onda de 400 a 750 nm, donde dicho agente de entrecruzamiento contiene un grupo aromático que comprende al menos un anillo aromático y dos grupos reactivos seleccionados de  $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$  y  $\text{NHCOCH} = \text{CH}_2$ .
- 10 2. Un material de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la polialcoxilación consiste en una cadena de polietoxilo terminada por un grupo hidroxilo y en la que el material se entrecruza por reacción del agente de entrecruzamiento con los grupos hidroxilo terminales en dos polietileniminas polialcoxiladas discretas.
- 15 3. Un material de acuerdo con la reivindicación 2, en el que todos los hidrógenos de amina se reemplazan por una cadena de este tipo.
- 20 4. Un material de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, en el que la cadena de polietoxilo consiste en 12 a 22 unidades de óxido de etileno.
- 25 5. Un material de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el agente de entrecruzamiento aromático comprende al menos un grupo heteroaromático u homoaromático.
- 30 6. Un material de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en el que el agente de entrecruzamiento aromático difuncional contiene 2 o 3 grupos aromáticos, los grupos aromáticos unidos covalentemente entre sí mediante un único enlace covalente, o mediante un grupo  $-\text{CH}_2-$  o  $-\text{NH}-$ .
- 35 7. Un material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los grupos funcionales (reactivos) en el agente de entrecruzamiento son idénticos.
- 40 8. Un material de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en el que uno o más de los grupos aromáticos del agente de entrecruzamiento es un grupo fenilo
- 45 9. Un material de acuerdo con la reivindicación 8 en el que uno o más de los grupos aromáticos es una triazina 1,3,5.
- 50 10. Un procedimiento de fabricación del material de polietilenoimina polialcoxilado entrecruzado de acuerdo con cualquier reivindicación anterior que comprende los pasos de mezclar el agente de entrecruzamiento aromático incoloro con EPEI en solución acuosa tibia.
11. Una composición detergente de lavado de ropa que comprende de 2 a 60% en peso de un sistema tensioactivo detergente y de 0,1 a 10% en peso de la polietilenimina alcoxilada entrecruzada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
12. Uso del material de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 para evitar la redeposición de la suciedad en partículas durante un proceso de lavado de la tela.
13. Un proceso de lavado en el que un licor de lavado que comprende al menos 5 ppm del material de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y al menos 0,3 g/L de tensioactivo detergente disperso en agua se usa para lavar una carga mixta de telas seleccionadas de al menos 2 de: algodón, polialgodón, poliéster y elastano de nylon, siempre que el elastano de nylon esté presente.