

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 675 289**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/00** (2006.01)

**C11D 3/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.09.2002 PCT/EP2002/10586**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.05.2003 WO03040279**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.09.2002 E 02774634 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 1442109**

54 Título: **Polímeros para aplicaciones de lavado de ropa**

30 Prioridad:

**09.11.2001 GB 0127036**

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

**10.07.2018**

73 Titular/es:

**UNILEVER N.V. (100.0%)**

**Weena 455**

**3013 AL Rotterdam, NL**

72 Inventor/es:

**ROGERS, S. H. y**

**WHITE, M. S.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 675 289 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

Polímeros para aplicaciones de lavado de ropa

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a polisacáridos sustituidos que se usan en productos de limpieza de ropa, por ejemplo, para su incorporación en productos para dosificación en el lavado y/o aclarado. Estos polímeros están destinados, pero no limitados a, los beneficios de liberación de la suciedad en dichos productos.

10

**Antecedentes de la invención**

El documento WO 2003/010267 divulga una composición limpiadora de lavado de ropa que comprende un agente beneficioso polimérico de polisacárido de injerto capaz de impartir un beneficio tal como liberación de la suciedad o cuidado de las telas, y al menos un ingrediente adicional de limpieza de ropa.

15

El documento WO 2000/65015 divulga una composición para el cuidado de superficies, preferiblemente una composición para el cuidado de telas para aplicar sobre una superficie nueva y/o limpia, preferiblemente la superficie de un tejido, completamente o en regiones discretas de la misma, que comprende un polímero formador de película y permite un desempeño superior en la eliminación de la suciedad mientras se mantiene el desempeño de eliminación de manchas de partículas. La presente invención se refiere además a un proceso para tratar una superficie nueva y/o limpia, preferiblemente una superficie de tejido, completamente o en regiones discretas de la misma con dicha composición, para impartirles propiedades de liberación de la suciedad.

20

El documento GB 1.537.287 divulga éteres de liberación de suciedad basados en celulosa que se usan en composiciones detergentes que contienen tensioactivos de sulfato de alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> y sustancialmente libres de cantidades interferentes de sulfatos de alquilo de longitud de cadena más larga, para proporcionar un rendimiento óptimo de liberación de la suciedad.

25

El término "polímero de liberación de la suciedad" se usa en la técnica para referirse a materiales poliméricos que ayudan a la liberación de la suciedad de las telas, por ejemplo, telas de algodón o poliéster. Por ejemplo, se usa en relación con polímeros que ayudan a la liberación de la suciedad directamente de las fibras. También se usa para referirse a polímeros que modifican las fibras para que la suciedad se adhiera a las fibras modificadas con polímeros en lugar de al material de fibra en sí. Luego, cuando se lave la tela la próxima vez, la suciedad se elimina más fácilmente que si estuviera adherida a las fibras. Aunque sin desear estar limitados por ninguna teoría o explicación particular, los inventores creen que los polímeros de liberación de la suciedad utilizados en la presente invención probablemente ejercen su efecto principalmente por el último mecanismo.

30

35

Se ha descubierto que los compuestos utilizados por la presente invención dependen de la estructura del compuesto en cuestión para proporcionar un beneficio de liberación de suciedad, cuidado de las telas y/o otros beneficios de limpieza de ropa.

40

La deposición de un agente beneficioso sobre un sustrato, tal como un tejido, es bien conocida en la técnica. En aplicaciones de lavado de ropa, los "agentes de beneficio" típicos incluyen suavizantes y acondicionadores de telas, polímeros de liberación de suciedad, protectores solares; y similares. La deposición de un agente beneficioso se usa, por ejemplo, en procesos de tratamiento de telas tales como suavizado de telas para impartir propiedades deseables al sustrato de tela.

45

Convencionalmente, la deposición del agente beneficioso ha tenido que depender de las fuerzas de atracción entre el sustrato cargado de forma opuesta y el agente beneficioso. Típicamente, esto requiere la adición de agentes beneficiosos durante la etapa de enjuague de un proceso de tratamiento para evitar los efectos adversos de otras especies químicas cargadas presentes en las composiciones de tratamiento. Por ejemplo, acondicionadores catiónicos de telas son incompatibles con tensioactivos aniónicos en composiciones de lavado de ropa.

50

Dichas consideraciones de carga adversa pueden imponer severas limitaciones sobre la inclusión de agentes beneficiosos en composiciones en las que un componente activo de los mismos es de una carga opuesta a la del agente beneficioso. Por ejemplo, el algodón está cargado negativamente y, por lo tanto, requiere un agente beneficioso cargado positivamente para que el agente beneficioso sea sustantivo para el algodón, es decir, que tenga afinidad por el algodón para que pueda absorberlo. A menudo, la sustantividad del agente beneficioso se reduce y/o la velocidad de deposición del material se reduce debido a la presencia de especies cargadas incompatibles en las composiciones. Sin embargo, recientemente, se ha propuesto suministrar un agente beneficioso en una forma en la que se sustituye en otra fracción química que aumenta su afinidad por el sustrato en cuestión.

60

Los compuestos usados por la presente invención para liberar la suciedad y/u otros beneficios son estructuras de

65

polisacáridos sustituidos, especialmente estructuras celulósicas sustituidas.

Recientemente, se han propuesto oligómeros y polímeros celulósicos sustituidos como ingredientes en productos de lavado de ropa para proporcionar una variedad de diferentes beneficios tales como la reconstrucción de telas, como se divulga en los documentos WO-A-98/29528, WO-A-99/14245, WO-A-00/18861, WO-A-00/18862, WO-A-00/40684 y WO-A-00/40685.

El documento US-A-4.235.735 divulga acetatos de celulosa con un grado definido de sustitución como agentes contra la redeposición en productos de lavado de ropa.

Los ésteres celulósicos también son conocidos por su uso en aplicaciones distintas al lavado, como se divulga en los documentos WO-A-91/16359 y GB-A-1.041.020.

Se ha reconocido previamente en la técnica que los materiales basados en celulosa se adhieren a las fibras de algodón. Por ejemplo, los documentos WO 00/18861 y WO 00/18862 divulgan compuestos celulósicos que tienen un agente beneficioso unido, de modo que el agente beneficioso se unirá a la fibra. Véase también el documento WO 99/1-4925. Sin embargo, la capacidad de los materiales basados en polisacáridos, especialmente celulosa, para adherirse no se ha investigado completamente, y existe la necesidad de encontrar materiales basados en polisacáridos que tengan importancia comercial.

### Definición de la invención

La presente invención proporciona el uso de acuerdo con la reivindicación 1.

En el contexto de esta memoria descriptiva, los términos "limpieza" o "lavado" significan "lavado y/o enjuague".

Se apreciará que el grupo  $-L-R^1$  es un sustituyente relativamente pequeño de peso molecular relativamente bajo en comparación con muchos de los grupos que se han usado como sustituyentes para polisacáridos en la técnica anterior.

### Descripción detallada de la invención

#### Definiciones

Las siguientes definiciones pertenecen a estructuras químicas, segmentos moleculares y sustituyentes:

El término "alquilo" como se usa en la presente memoria se refiere a un grupo hidrocarbonado saturado ramificado o no ramificado que puede contener de 1 a 12 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, octilo, decilo, etc.

Más preferiblemente, un grupo alquilo contiene de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono. "Alquilo sustituido" se refiere a alquilo sustituido con uno o más grupos sustituyentes. Preferiblemente, los grupos alquilo y alquilo sustituido no están ramificados. Un grupo "alqueno" es un hidrocarburo insaturado ramificado o no ramificado que contiene de 1 a 12, preferiblemente de 1 a 6 y especialmente de 1 a 4 átomos de carbono. Preferiblemente, los grupos alqueno y alqueno sustituido no están ramificados.

Un átomo de halógeno puede ser un átomo de flúor, cloro, bromo o yodo y cualquier grupo que contenga una fracción halo, tal como un grupo haloalquilo, puede contener por lo tanto uno o más de estos átomos de halógeno.

Como reconocen los expertos en la técnica de los polisacáridos, especialmente los polímeros celulósicos, el término "grado de sustitución" (o GS) se refiere a la sustitución de los grupos funcionales en la unidad de azúcar repetitiva. En el caso de los polímeros celulósicos, el GS se refiere a la sustitución de los tres grupos hidroxilo en la unidad de anhidroglucosa repetitiva. Por lo tanto, para los polímeros de celulosa, el grado máximo de sustitución es 3. Los valores de GS generalmente no se relacionan con la uniformidad de la sustitución de grupos químicos a lo largo de la molécula de polisacárido y no están relacionados con el peso molecular de la cadena principal del polisacárido. El grado promedio de grupos de sustitución es preferiblemente de 0,1 a 3 (por ejemplo, de 0,3 a 3), más preferiblemente de 0,1 a 1 (por ejemplo, de 0,3 a 1).

#### El polisacárido antes de la sustitución

Como se usa en este documento, el término "polisacáridos" incluye polisacáridos naturales, polisacáridos sintéticos, derivados de polisacáridos y polisacáridos modificados. Los polisacáridos adecuados para uso en la preparación de los compuestos de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, gomas, arabinanos, galactanos, semillas y mezclas de los mismos, así como celulosa y derivados de los mismos.

Los polisacáridos adecuados que son útiles en la presente invención incluyen polisacáridos con un grado de polimerización (GP) superior a 40, preferiblemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 100.000, más preferiblemente de aproximadamente 500 a aproximadamente 50.000. Los sacáridos constituyentes incluyen preferiblemente, pero sin limitación, uno o más de los siguientes sacáridos: isomaltosa, isomaltotriosa, isomaltotetraosa, isomaltooligosacárido, fructooligosacárido, levoaligosacáridos, galactooligosacárido, xilololosacárido, gentiooligosacáridos, disacáridos, glucosa, fructosa, galactosa, xilosa, manosa, sorbosa, arabinosa, ramnosa, fucosa, maltosa, sacarosa, lactosa, maltulosa, ribosa, lioxosa, alosa, altrosa, gulosa, idosa, talosa, trehalosa, nigerosa, kojibiosa, lactulosa, oligosacáridos, maltooligosacáridos, trisacáridos, tetrasacáridos, pentasacáridos, hexasacáridos, oligosacáridos a partir de hidrolizados parciales de fuentes de polisacáridos naturales y mezclas de los mismos.

Los polisacáridos pueden extraerse de plantas, producidos por organismos, tales como bacterias, hongos, procariotas, eucariotas, extraídos de animales y/o seres humanos. Por ejemplo, la goma de xantano puede ser producida por *Xanthomonas campestris*, gellan por *Sphingomonas paucimobilis*, el xiloglucano puede extraerse de la semilla de tamarindo.

Los polisacáridos pueden ser lineales o ramificados en una variedad de formas, tales como 1-2, 1-3, 1-4, 1-6, 2-3 y mezclas de los mismos. Muchos polisacáridos de origen natural tienen al menos algún grado de ramificación, o, en cualquier caso, al menos algunos anillos de sacáridos están en forma de grupos laterales colgantes en una cadena principal de polisacárido.

Es deseable que los polisacáridos de la presente invención tengan un peso molecular en el intervalo de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 10.000.000, más preferiblemente de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 1.000.000, lo más preferiblemente de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 500.000.

Preferiblemente, el polisacárido se selecciona del grupo que consiste en: goma de tamarindo (que consiste preferiblemente en polímeros de xiloglucano), goma guar, goma de algarrobo (que consiste preferiblemente en polímeros de galactomanano) y otras gomas y polímeros industriales, que incluyen, pero no se limitan a, tara, alholva, aloe, chía, semilla de linaza, semilla de *Psyllium*, semilla de membrillo, xantano, gellan, welan, rhamsan, dextrano, curdlan, pululano, escleroglucano, esquizofilano, quitina, hidroxialquil celulosa, arabinano (preferiblemente de remolacha azucarera), arabinano desramificado (preferiblemente de remolacha azucarera), arabinoxilano (preferiblemente de centeno y harina de trigo), galactano (preferiblemente de altramuz y patatas), galactano péctico (preferiblemente de patatas), galactomanano (preferiblemente de algarrobo, tanto de baja como de alta viscosidad), glucomanano, liquenano (preferiblemente de musgo islandés), manano (preferiblemente de nueces de marfil), paquiman, ramnogalacturonano, goma de acacia, agar, alginatos, carragenano, quitosano, clavan, ácido hialurónico, heparina, inulina, celodextrinas, celulosa, derivados de celulosa y mezclas de los mismos. Estos polisacáridos también se pueden tratar (preferiblemente enzimáticamente) de modo que se aislan las mejores fracciones de los polisacáridos.

Se pueden usar polisacáridos que tienen una cadena principal unida mediante enlaces  $\alpha$  o  $\beta$ . Sin embargo, los polisacáridos más preferidos tienen una cadena principal unida mediante enlace  $\beta$ , preferiblemente una cadena principal unida mediante enlaces  $\beta$ -1,4. Se prefiere que el polisacárido unido mediante un enlace  $\beta$ -1,4 sea celulosa; un derivado de celulosa, particularmente sulfato de celulosa, acetato de celulosa, sulfoetil celulosa, cianoetil celulosa, metil celulosa, etil celulosa, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa o hidroxipropilcelulosa; un xiloglucano, particularmente uno derivado de goma de semilla de tamarindo; un glucomanano, particularmente glucomanano de Konjac; un galactomanano, particularmente goma de algarrobo y goma Guar; un galactomanano ramificado de cadena lateral, particularmente goma de xantano; quitosano o una sal de quitosano. También se prefieren otros polisacáridos unidos mediante un enlace  $\beta$ -1,4 que tienen afinidad por la celulosa, tales como manano.

Los polisacáridos naturales se pueden modificar con aminas (primarias, secundarias, terciarias), amidas, ésteres, éteres, uretanos, alcoholes, ácidos carboxílicos, tosilatos, sulfonatos, sulfatos, nitratos, fosfatos y mezclas de los mismos. Dicha modificación puede tener lugar en la posición 2, 3 y/o 6 de la unidad de sacárido. Dichos polisacáridos modificados o que forman derivados se pueden incluir en las composiciones de la presente invención además de los polisacáridos naturales.

Los ejemplos no limitantes de dichos polisacáridos modificados incluyen: sustituciones de carboxilo e hidroximetilo (por ejemplo, ácido glucurónico en lugar de glucosa); amino polisacáridos (sustitución con amina, por ejemplo, glucosamina en lugar de glucosa); polisacáridos alquilados C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; éteres de polisacáridos acetilados; polisacáridos que tienen residuos de aminoácidos unidos (fragmentos pequeños de glicoproteína); polisacáridos que contienen fracciones de silicona. Los ejemplos adecuados de tales polisacáridos modificados están disponibles comercialmente a través de Carbomer e incluyen, pero no se limitan a, alginatos de amina, tales como alginato de hexanodiamina, celulosa de O-metil-(N-1,12-dodecanodiamina) similar a la celulosa con la función amina, heparina biotinilada, dextrano carboximetilado, ácido policarboxílico de guar, goma de algarrobo carboximetilado, xantano carboximetilado, fosfato de quitosano, sulfato de fosfato de quitosano, dietilaminoetil dextrano, alginato de dodecilamida, ácido siálico, ácido glucurónico, ácido galacturónico, ácido manurónico, ácido gulurónico, N-acetilglucosamina, N-acetilgalactosamina y mezclas de los mismos.

Los polisacáridos especialmente preferidos incluyen celulosa, éter, éster y derivados de uretano de celulosa, particularmente monoacetato de celulosa, xiloglucanos y galactomananos, particularmente goma de algarrobo.

- 5 Se prefiere que el polisacárido tenga un número total de unidades de azúcar de 10 a 7.000, aunque esta cifra dependerá del tipo de polisacárido elegido, al menos en cierta medida.

10 En el caso de la celulosa y las celulosas modificadas solubles en agua, el número total de unidades de azúcar es preferiblemente de 50 a 1.000, más preferiblemente de 50 a 750 y especialmente de 200 a 300. El peso molecular preferido de tales polisacáridos es de 10.000 a 150.000.

15 En el caso del monoacetato de celulosa, el número total de unidades de azúcar es de 10 a 200, preferiblemente de 100 a 150. El peso molecular preferido es de 10.000 a 20.000. En el caso de la goma de algarrobo, el número total de unidades de azúcar es preferiblemente de 50 a 7.000. El peso molecular preferido es de 10.000 a 1.000.000.

En el caso de xiloglucano, el número total de unidades de azúcar es preferiblemente de 1.000 a 3.000. El peso molecular preferido es de 250.000 a 600.000.

20 El polisacárido puede ser lineal, como en hidroxialquil celulosa, puede tener una repetición alternante como en carragenano, puede tener una repetición interrumpida como en pectina, puede ser un copolímero de bloque como en alginato, puede ramificarse como en dextrano o puede tener una repetición compleja como en xantano. Las descripciones de los polisacáridos se presentan en "An introduction to Polysaccharide Biotechnology", por M. Tombs y S. E. Harding, T.J. Press 1998.

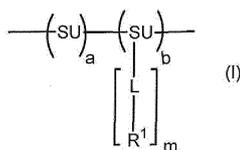
25 Los polímeros

Los polímeros utilizados en la invención son polisacáridos en los que al menos una unidad de azúcar del polisacárido ha sido sustituida por un grupo de la fórmula general



en la que m, L y R<sup>1</sup> son como se definen más adelante.

35 Por lo tanto, los polímeros preferidos tienen la fórmula general



en la que cada SU representa una unidad de azúcar en una cadena principal de polisacárido;

40 a representa el número de unidades de azúcar no sustituidas como un porcentaje del número total de unidades de azúcar y está en el intervalo de 0 a 99,9%, preferiblemente de 65 a 99%, más preferiblemente de 80 a 99%;

45 b representa el número de unidades de azúcar sustituidas como un porcentaje del número total de unidades de azúcar y está en el intervalo de 0,1 a 100%, preferiblemente de 1 a 35%, más preferiblemente de 1 a 20%;

m representa el grado de sustitución por unidad de azúcar y es de 1 a 3;

L representa un enlace éster o éter; y

50 R<sup>1</sup> representa un grupo alquilo que es un grupo hidrocarbonado saturado ramificado o no ramificado que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, sustituido por un grupo seleccionado de -OH, -CO-OR<sup>2</sup> y -SO<sub>3</sub>-R<sup>2</sup> en el que R<sup>2</sup> representa un átomo de hidrógeno o un átomo de metal alcalino, preferiblemente sodio o potasio.

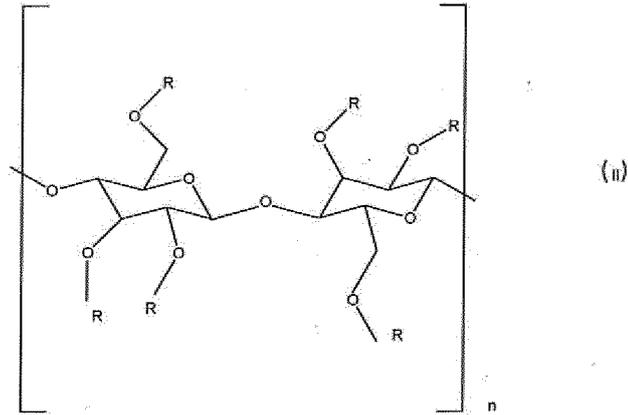
55 Preferiblemente, L representa un grupo -O-CO- u -O-.

Se prefiere que la cadena principal del polisacárido en los polímeros esté unida mediante enlace β, preferiblemente unida mediante enlace β-1,4.

Preferiblemente, la cadena principal de polisacárido se selecciona del grupo que consiste en celulosa, derivados de

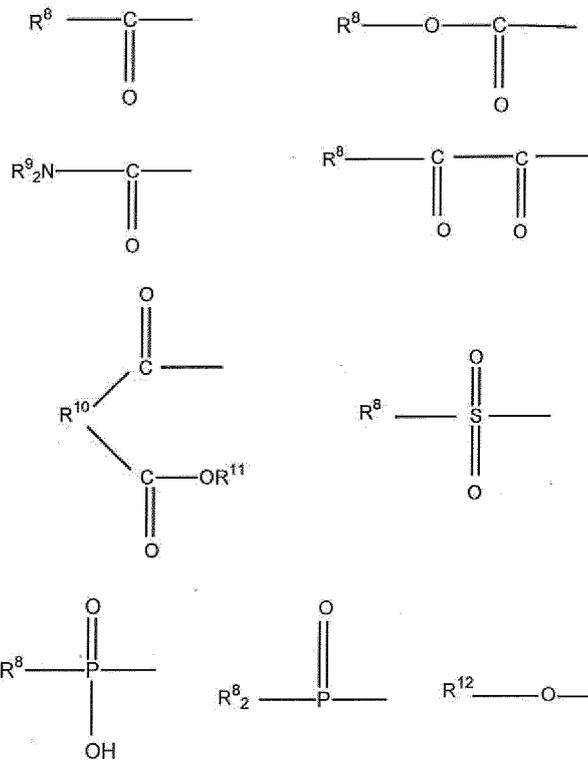
celulosa (preferiblemente sulfato de celulosa, acetato de celulosa, sulfoetil celulosa, cianoetil celulosa, metil celulosa, etil celulosa, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa o hidroxipropilcelulosa), xiloglucanos (preferiblemente aquellos derivados de la goma de semilla de tamarindo), glucomananos (preferiblemente glucomanano de Konjac), galactomananos (preferiblemente goma de algarrobo, goma guar y goma de xantano), quitosano y sales de quitosano. Se prefiere especialmente que la cadena principal del polisacárido sea goma de algarrobo o xiloglucano.

En una realización preferida, los polímeros tienen la fórmula general:

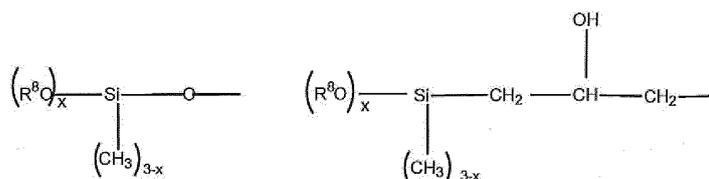


10 en la que al menos uno o más grupos -OR del polímero son reemplazados independientemente por un grupo  
-L-R<sup>1</sup>

15 en el que L y R<sup>1</sup> son como se definen más arriba y al menos uno o más grupos R se seleccionan independientemente de grupos de fórmulas:



25



en las que cada  $R^8$  se selecciona independientemente de alquilo  $C_{1-20}$  (preferiblemente  $C_{1-6}$ ), alqueno  $C_{2-20}$  (preferiblemente  $C_{2-6}$ ) (por ejemplo, vinilo) y arilo  $C_{5-7}$  (por ejemplo, fenilo) cualquiera de los cuales está opcionalmente sustituido mediante uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre grupos alquilo  $C_{1-4}$ , alcoxi  $C_{1-12}$  (preferiblemente  $C_{1-4}$ ), hidroxilo, vinilo y fenilo;

cada  $R^9$  se selecciona independientemente entre hidrógeno y grupos  $R^8$  como se definió aquí anteriormente;

$R^{10}$  es un enlace o se selecciona entre grupos alqueno  $C_{1-4}$ , alqueno  $C_{2-4}$  y arileno  $C_{5-7}$  (por ejemplo, fenileno), estando los átomos de carbono en cualquiera de estos opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre alcoxi  $C_{1-12}$  (preferiblemente  $C_{1-4}$ ), vinilo, hidroxilo, halo y amina;

cada  $R^{11}$  se selecciona independientemente de hidrógeno, contra cationes tales como metal alcalino (preferiblemente Na) o  $1/2$  Ca o  $1/2$  Mg, y grupos  $R^8$  como se define aquí más arriba;

$R^{12}$  se selecciona de alquilo  $C_{1-20}$  (preferiblemente  $C_{1-6}$ ), alqueno  $C_{2-20}$  (preferiblemente  $C_{2-6}$ ) (por ejemplo, vinilo) y arilo  $C_{5-7}$  (por ejemplo, fenilo), cualquiera de los cuales está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre grupos alquilo  $C_{1-4}$ , alquilo  $C_{1-12}$  (preferiblemente  $C_{1-4}$ ), hidroxilo, carboxilo, ciano, sulfonato, vinilo y fenilo;

x es de 1 a 3; y

grupos R que junto con el átomo de oxígeno que forma el enlace al anillo sacárido respectivo forman un grupo éster o hemiéster de un ácido tricarbóxico o policarbóxico superior u otro ácido complejo tal como ácido cítrico, un aminoácido, un análogo de aminoácido sintético o una proteína;

cualquiera de los grupos R restantes se selecciona de hidrógeno y sustituyentes de éter.

Se prefiere particularmente que  $R^{12}$  sea un grupo metilo, etilo, fenilo, hidroxietilo, hidroxipropilo, carboximetilo, sulfoetilo o cianoetilo.

Para evitar dudas, como ya se mencionó, en la fórmula (II), algunos de los grupos R pueden tener opcionalmente una o más estructuras, por ejemplo, como se describió aquí anteriormente. Por ejemplo, uno o más grupos R pueden ser simplemente hidrógeno o un grupo alquilo.

Los grupos preferidos pueden seleccionarse, por ejemplo, independientemente de uno o más grupos acetato, propanoato, trifluoroacetato, 2-(2-hidroxi-1-oxopropoxi) propanoato, lactato, glicolato, piruvato, crotonato, isovalerato, cinamato, formiato, salicilato, carbamato, metilcarbamato, benzoato, gluconato, metanosulfonato, tolueno, sulfonato, y grupos hemiéster de los ácidos fumárico, malónico, itacónico, oxálico, maleico, succínico, tartárico, aspártico, glutámico y málico.

Estos grupos particularmente preferidos son monoacetato, hemisuccinato y 2-(2-hidroxi-1-oxopropoxi)propanoato.

El término "monoacetato" se usa en la presente memoria para indicar los acetatos con el grado de sustitución de aproximadamente 1 o menos en una celulosa u otra cadena principal de polisacárido  $\beta$ -1,4. Por lo tanto, "monoacetato de celulosa" se refiere a una molécula que tiene ésteres de acetato en un grado de sustitución de aproximadamente 1,1 o menos, preferiblemente de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 0,5. "Triacetato de celulosa" se refiere a una molécula que tiene ésteres de acetato en un grado de sustitución de aproximadamente 2,7 a 3.

Se pueden obtener ésteres de celulosa de hidroxiaácidos usando el anhídrido de ácido en solución de ácido acético a  $20-30^{\circ}\text{C}$  y en cualquier caso por debajo de  $50^{\circ}\text{C}$ . Cuando el producto se ha disuelto, el líquido se vierte en agua. Los triésteres se pueden convertir en productos secundarios como con el triacetato. Los ésteres glicólico y láctico son los más comunes.

El glicolato de celulosa también se puede obtener a partir de cloroacetato de celulosa (GB-A-320 842) tratando 100 partes con 32 partes de NaOH en alcohol añadido en pequeñas porciones.

Un procedimiento alternativo para preparar ésteres de celulosa consiste en el desplazamiento parcial del radical ácido en un éster de celulosa por tratamiento con otro ácido de mayor constante de ionización (FR-A-702116). El éster se calienta a aproximadamente  $100^{\circ}\text{C}$  con el ácido que, preferiblemente, debería ser un disolvente para el

éster. De este modo se han obtenido acetato-oxalato, tartrato, maleato, piruvato, salicilato y fenilglicolato de celulosa, y a partir de tribenzoato de celulosa un benzoato-piruvato de celulosa. Se puede elaborar también de esta manera un acetato-lactato o un acetato-glicolato de celulosa. Como ejemplo, se calienta acetato de celulosa (10 g) en dioxano (75 ml) que contiene ácido oxálico (10 g) a 100°C durante 2 horas a reflujo.

5 Se preparan múltiples ésteres mediante variaciones de este proceso. Un éster simple de celulosa, por ejemplo, el acetato, se disuelve en una mezcla de dos (o tres) ácidos orgánicos, cada uno de los cuales tiene una constante de ionización mayor que la del ácido acético ( $1,82 \times 10^{-5}$ ). Con ácidos sólidos, se usan disolventes adecuados, tales como ácido propiónico, dioxano y dicloruro de etileno. Si se trata un éster de celulosa mixto con un ácido, debe tener una constante de ionización mayor que la de cualquiera de los ácidos que ya están combinados.

10 Se prepara un acetato-lactato-piruvato de celulosa a partir de acetato de celulosa, acetilo al 40 por ciento (100 g), en un baño de 125 ml de ácido pirúvico y 125 ml de ácido láctico al 85 por ciento calentando a 100°C durante 18 horas. El producto es soluble en agua y se precipita y lava con éter-acetona. Pf. 230-250°C.

15 Se prefiere que m sea de 1 a 2, preferiblemente 1.

#### Síntesis de los polímeros

20 Los polímeros usados en la presente invención se pueden sintetizar mediante una variedad de rutas que son bien conocidas por los expertos en la técnica de la química de polímeros. Por ejemplo, los polímeros unidos a carboxialquil éter se pueden preparar haciendo reaccionar un polisacárido con un ácido haloalcanoico adecuado, los polímeros unidos a carboxialquil éster se pueden elaborar haciendo reaccionar un polisacárido con un anhídrido adecuado, tal como anhídrido succínico, y los polímeros unidos a sulfoalquil éter se pueden elaborar haciendo reaccionar un polisacárido con un ácido alquencil sulfónico adecuado.

#### Composiciones

30 El polisacárido sustituido de acuerdo con la presente invención se puede incorporar en composiciones que contienen solo un diluyente (que puede comprender sólido y/o líquido) y/o que también comprende un ingrediente activo. El compuesto se incluye típicamente en dichas composiciones en niveles de 0,01% a 25% en peso, preferiblemente de 0,05% a 15%, más preferiblemente de 0,1% a 10%, especialmente de 0,1% a 5% y lo más preferiblemente de 0,5% al 3%.

35 El ingrediente activo en las composiciones es preferiblemente un agente tensioactivo o un agente acondicionador de telas. Se puede incluir más de un ingrediente activo. Para algunas aplicaciones, se puede usar una mezcla de ingredientes activos.

40 Las composiciones de la 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 se pueden usar en composiciones para lavado de ropa, especialmente en composiciones líquidas, en polvo o en tabletas para lavado de ropa.

45 Las composiciones de la presente invención son preferiblemente composiciones para lavado de ropa, especialmente composiciones de lavado principal (lavado de telas) o composiciones suavizantes añadidas en el aclarado. Las composiciones principales de lavado pueden incluir un agente suavizante de telas y las composiciones suavizantes de telas agregadas en el aclarado pueden incluir compuestos tensioactivos, particularmente compuestos tensioactivos no iónicos, si es apropiado.

50 Las composiciones detergentes de la invención pueden contener un compuesto tensioactivo (surfactante) que puede elegirse entre jabón y compuestos tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros y zwitteriónicos diferentes al jabón y mezclas de los mismos. Muchos compuestos tensioactivos adecuados están disponibles y se divulgan completamente en la literatura, por ejemplo, en "Surface-Active Agents and Detergents", Volúmenes I y II, por Schwartz, Perry y Berch.

55 Los compuestos detergentes activos preferidos que pueden usarse son jabones y compuestos aniónicos y no iónicos no jabonosos sintéticos.

60 Las composiciones de la invención pueden contener alquilbenceno sulfonato lineal, particularmente alquilbenceno sulfonatos lineales que tienen una longitud de cadena de alquilo de  $C_8$ - $C_{15}$ . Se prefiere que el nivel de alquilbenceno sulfonato lineal sea del 0% en peso al 30% en peso, más preferiblemente del 1% en peso al 25% en peso, lo más preferiblemente del 2% en peso al 15% en peso.

65 Las composiciones de la invención pueden contener otros tensioactivos aniónicos en cantidades adicionales a los porcentajes citados anteriormente. Los tensioactivos aniónicos adecuados son bien conocidos por los expertos en la técnica. Los ejemplos incluyen alquilsulfatos primarios y secundarios, particularmente alquilsulfatos primarios  $C_8$ - $C_{15}$ ;

alquil éter sulfatos; sulfonatos de olefina; alquil xileno sulfonatos; dialquil sulfosuccinatos; y sulfonatos de ésteres de ácidos grasos. Las sales de sodio son generalmente preferidas.

Las composiciones de la invención también pueden contener tensioactivo no iónico. Los tensioactivos no iónicos que se pueden usar incluyen los etoxilados de alcohol primarios y secundarios, especialmente los alcoholes alifáticos C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> etoxilados con un promedio de 1 a 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol, y más especialmente los alcoholes alifáticos primarios y secundarios C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub> etoxilados con un promedio de 1 a 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Los tensioactivos no iónicos no etoxilados incluyen alquilpoliglicósidos, monoéteres de glicerol y polihidroxiamidas (glucamida).

Se prefiere que el nivel de tensioactivo no iónico sea de 0% en peso a 30% en peso, preferiblemente de 1% en peso a 25% en peso, lo más preferiblemente de 2% en peso a 15% en peso.

Se puede usar cualquier agente convencional de acondicionamiento de telas en las composiciones de la presente invención. Los agentes acondicionadores pueden ser catiónicos o no iónicos. Si el compuesto acondicionador de telas se va a emplear en una composición detergente principal de lavado, el compuesto típicamente será no iónico. Para usar en la fase de aclarado, típicamente serán catiónicos. Se pueden usar, por ejemplo, en cantidades de 0,5% a 35%, preferiblemente de 1% a 30%, más preferiblemente de 3% a 25% en peso de la composición.

Preferiblemente, el agente o los agentes de acondicionamiento de telas tienen dos cadenas alquilo o alqueno de cadena larga que tienen una longitud de cadena promedio mayor que o igual a C<sub>16</sub>. Más preferiblemente, al menos el 50% de los grupos alquilo o alqueno de cadena larga tienen una longitud de cadena de C<sub>18</sub> o superior. Se prefiere que los grupos alquilo o alqueno de cadena larga de los agentes acondicionadores de telas sean predominantemente lineales.

Los agentes acondicionadores de telas son preferiblemente compuestos que proporcionan un excelente suavizamiento y se caracterizan por una temperatura de transición de L $\beta$  a L $\alpha$  de fusión de cadena superior a 25°C, preferiblemente superior a 35°C, lo más preferiblemente superior a 45°C. Esta transición de L $\beta$  a L $\alpha$  se puede medir mediante DSC como se define en "Handbook of Lipid Bilayers", D Marsh, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1990 (páginas 137 y 337).

Los compuestos sustancialmente insolubles de acondicionamiento de telas en el contexto de esta invención se definen como compuestos de acondicionamiento de telas que tienen una solubilidad inferior a 1 x 10<sup>-3</sup>% en peso en agua desmineralizada a 20°C. Preferiblemente, los compuestos suavizantes de telas tienen una solubilidad menor que 1 x 10<sup>-4</sup>% en peso, lo más preferiblemente menor que 1 x 10<sup>-8</sup> a 1 x 10<sup>-6</sup>. Los agentes catiónicos suavizantes de telas preferidos comprenden un material de amonio cuaternario sustancialmente insoluble en agua que comprende una única cadena larga de alquilo o alqueno que tiene una longitud de cadena promedio mayor que o igual a C<sub>20</sub> o, más preferiblemente, un compuesto que comprende un grupo de cabeza polar y dos cadenas de alquilo o alqueno que tienen una longitud de cadena promedio mayor o igual a C<sub>14</sub>.

Preferiblemente, el agente suavizante catiónico de telas es un material de amonio cuaternario o un material de amonio cuaternario que contiene al menos un grupo éster. Los compuestos de amonio cuaternario que contienen al menos un grupo éster se denominan aquí compuestos de amonio cuaternario unidos a éster.

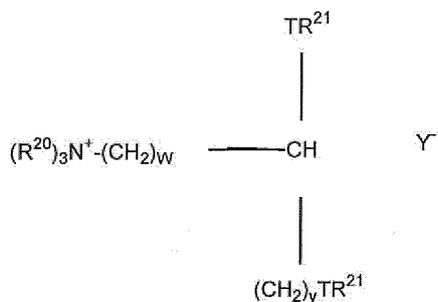
Como se usa en el contexto de los agentes suavizantes catiónicos de telas de amonio cuaternario, el término "grupo éster" incluye un grupo éster que es un grupo de unión en la molécula.

Se prefiere que los compuestos de amonio cuaternario unidos a éster contengan dos o más grupos éster. Tanto en compuestos monoéster como diéster de amonio cuaternario, se prefiere que el grupo o grupos éster sea un grupo de unión entre el átomo de nitrógeno y un grupo alquilo. El grupo o grupos éster están preferiblemente unidos al átomo de nitrógeno a través de otro grupo hidrocarbilo.

También se prefieren compuestos de amonio cuaternario que contienen al menos un grupo éster, preferiblemente dos, donde al menos un grupo de mayor peso molecular que contiene al menos un grupo éster y dos o tres grupos de menor peso molecular están unidos a un átomo de nitrógeno común para producir un catión y en el que el anión que equilibra eléctricamente es un haluro, acetato o ion alcanosulfato inferior, tal como cloruro o metosulfato. El sustituyente de mayor peso molecular en el nitrógeno es preferiblemente un grupo alquilo superior, que contiene de 12 a 28, preferiblemente de 12 a 22, por ejemplo, 12 a 20 átomos de carbono, tal como cocoalquilo, seboalquilo, seboalquilo hidrogenado o alquilo superior sustituido, y los sustituyentes de menor peso molecular son preferiblemente alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono, tal como metilo o etilo o alquilo inferior sustituido. Uno o más de dichos sustituyentes de menor peso molecular pueden incluir una fracción arilo o pueden ser reemplazados por un arilo, tal como bencilo, fenilo u otros sustituyentes adecuados. Preferiblemente, el material de amonio cuaternario es un compuesto que tiene dos grupos alquilo o alqueno C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub> conectados a un grupo principal de amonio cuaternario mediante al menos un enlace éster, preferiblemente dos enlaces éster o un compuesto que comprende una única cadena larga con una longitud media de cadena igual a mayor que C<sub>20</sub>.

Más preferiblemente, el material de amonio cuaternario comprende un compuesto que tiene dos cadenas de alquilo o alquenilo de cadena larga con una longitud de cadena promedio igual o mayor que C<sub>14</sub>. Aún más preferiblemente cada cadena tiene una longitud de cadena promedio igual o mayor que C<sub>16</sub>. Más preferiblemente, al menos 50% de cada grupo alquilo o alquenilo de cadena larga tiene una longitud de cadena de C<sub>18</sub>. Se prefiere que los grupos alquilo o alquenilo de cadena larga sean predominantemente lineales.

El tipo más preferido de material de amonio cuaternario unido a éster que se puede usar en composiciones de aclarado de ropa de acuerdo con la invención se representa mediante la fórmula (A):



en la que T es



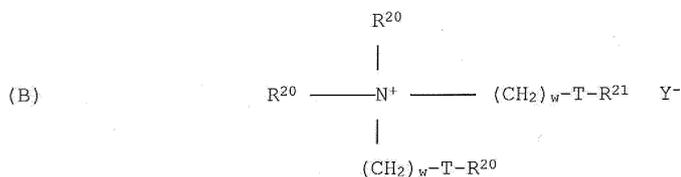
cada grupo R<sup>20</sup> se selecciona independientemente entre alquilo C<sub>1-4</sub>, hidroxialquilo o grupos alquenilo C<sub>2-4</sub>; y en la que cada grupo R<sup>21</sup> se selecciona independientemente de grupos alquilo o alquenilo C<sub>8-28</sub>; Y es cualquier contraión adecuado, es decir, un ion haluro, acetato o alcosulfato inferior, tal como cloruro o metosulfato; w es un número entero de 1-5 o es 0; y y es un número entero de 1-5.

Se prefiere especialmente que cada grupo R<sup>20</sup> sea metilo y w sea 1 o 2.

Es ventajoso por razones medioambientales si el material de amonio cuaternario es biológicamente degradable.

Los materiales preferidos de esta clase tales como cloruro de 1,2-bis[seboiloxi endurecido]-3-trimetilamonio propano y su procedimiento de preparación se describen, por ejemplo, en el documento US-A-4.137.180. Preferiblemente, estos materiales comprenden pequeñas cantidades del monoéster correspondiente como se describe en el documento US-A-4.137.180, por ejemplo, cloruro de 1-seboiloxi endurecido-2-hidroxi-3-trimetilamonio-propano.

Otra clase de materiales de amonio cuaternario preferidos unidos a éster para su uso en composiciones de aclarado de ropa de acuerdo con la invención se puede representar mediante la fórmula:



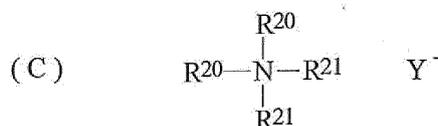
en la que T es



en la que R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>, w y Y<sup>-</sup> son como se han definido anteriormente.

De los compuestos de fórmula (B), el cloruro de di-(seboiloxietil)-dimetilamonio, disponible a través de Hoechst, es el más preferido. También se prefieren cloruro de di-(seboiloxietil endurecido)-dimetilamonio, anteriormente de Hoechst y di-(seboiloxietil)-metil hidroxietil metosulfato.

5 Otra clase preferida de agente catiónico suavizante de telas de amonio cuaternario se define por la fórmula (C):



10 en la que  $R^{20}$ ,  $R^{21}$  y  $Y^{-}$  son como se han definido anteriormente.

Un material preferido de fórmula (C) es cloruro de di-sebo endurecido-dietil-amonio, vendido bajo la marca registrada Arquad 2HT.

15 El material de amonio cuaternario opcionalmente unido a éster puede contener componentes adicionales opcionales, como se conoce en la técnica, en particular, disolventes de bajo peso molecular, por ejemplo, isopropanol y/o etanol, y coactivos tales como suavizantes no iónicos, por ejemplo, ácidos grasos o ésteres de sorbitán.

20 Las composiciones de la invención, cuando se usan como composiciones principales de lavado para lavado de telas, generalmente también contendrán uno o más adyuvantes de detergencia. La cantidad total de aditivo de detergencia en las composiciones variará típicamente de 5 a 80% en peso, preferiblemente de 10 a 60% en peso.

25 También es posible incluir ciertos tensioactivos catiónicos monoalquílicos que pueden usarse en composiciones de lavado principal para telas. Los tensioactivos catiónicos que se pueden usar incluyen sales de amonio cuaternario de fórmula general  $R_1R_2R_3R_4N^+X^-$  en la que los grupos R son cadenas hidrocarbonadas largas o cortas, típicamente grupos alquilo, hidroxialquilo o alquilo etoxilado, y X es un contraión (por ejemplo, compuestos en los que  $R_1$  es un grupo alquilo  $C_8-C_{22}$ , preferiblemente un grupo alquilo  $C_8-C_{10}$  o  $C_{12}-C_{14}$ ,  $R_2$  es un grupo metilo, y  $R_3$  y  $R_4$ , que pueden ser iguales o diferentes, son grupos metilo o hidroxietilo); y ésteres catiónicos (por ejemplo, ésteres de colina).

30 La elección del compuesto tensioactivo (surfactante) y la cantidad presente dependerán del uso previsto de la composición detergente. En las composiciones de lavado de telas, se pueden elegir diferentes sistemas tensioactivos, como es bien sabido por el formulador experto, para productos de lavado a mano y para productos destinados a ser utilizados en diferentes tipos de máquinas de lavado.

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

40 Las composiciones detergentes adecuadas para uso en la mayoría de las máquinas automáticas para el lavado de telas generalmente contienen tensioactivo aniónico no jabonoso, o tensioactivo no iónico, o combinaciones de los dos en cualquier relación adecuada, opcionalmente junto con jabón.

45 Las composiciones de la invención, cuando se usan como composiciones principales de lavado para lavado de telas, generalmente también contendrán uno o más adyuvantes de detergencia. La cantidad total de aditivo de detergencia en las composiciones variará típicamente de 5 a 80% en peso, preferiblemente de 10 a 60% en peso.

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

55 Las composiciones de la invención contienen preferiblemente un aditivo de aluminosilicato de metal alcalino, preferiblemente sodio. Los aluminosilicatos de sodio se pueden incorporar generalmente en cantidades de 10 a 70% en peso (en base anhidra), preferiblemente de 25 a 50% en peso.

60 El aluminosilicato de metal alcalino puede ser cristalino o amorfo o mezclas de los mismos, que tienen la fórmula general:  $0,8-1,5 Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 0,8-6 SiO_2$ .

- Estos materiales contienen algo de agua unida y se requiere que tengan una capacidad de intercambio iónico de calcio de al menos 50 mg de CaO/g. Los aluminosilicatos de sodio preferidos contienen 1,5-3,5 unidades de SiO<sub>2</sub> (en la fórmula anterior). Tanto los materiales amorfos como los materiales cristalinos pueden prepararse fácilmente por reacción entre silicato de sodio y aluminato de sodio, como se divulga ampliamente en la bibliografía. Los
- 5 adyuvantes de detergencia cristalinos adecuados de intercambio iónico de aluminosilicato de sodio se divulgan, por ejemplo, en el documento GB 1 429 143 (Procter & Gamble). Los aluminosilicatos de sodio preferidos de este tipo son las zeolitas A y X bien conocidas comercialmente disponibles, y mezclas de las mismas.
- La zeolita puede ser la zeolita 4A disponible comercialmente que ahora se usa ampliamente en polvos detergentes para lavado de ropa. Sin embargo, de acuerdo con una realización preferida de la invención, el aditivo de zeolita
- 10 incorporado en las composiciones de la invención es zeolita tipo P de máximo contenido de aluminio (zeolita MAP) como se divulga y reivindica en el documento EP 384 070A (Unilever). La zeolita MAP se define como un aluminosilicato de metal alcalino de zeolita tipo P que tiene una relación de silicio a aluminio que no excede de 1,33, preferiblemente dentro del intervalo de 0,90 a 1,33, y más preferiblemente dentro del intervalo de 0,90 a 1,20.
- 15 Se prefiere especialmente la zeolita MAP que tiene una relación de silicio a aluminio que no supera 1,07, más preferiblemente aproximadamente 1,00. La capacidad de unión de calcio de la zeolita MAP es generalmente de al menos 150 mg de CaO por g de material anhidro.
- Los adyuvantes orgánicos que pueden estar presentes incluyen polímeros de policarboxilato tales como poliácridatos, copolímeros acrílicos/maleicos 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 sulfonados. Esta lista no pretende ser exhaustiva.
- 20 Los adyuvantes orgánicos especialmente preferidos son los citratos, usados adecuadamente en cantidades de 5 a 30% en peso, preferiblemente de 10 a 25% en peso; y polímeros acrílicos, más especialmente copolímeros acrílico/maleico, usados adecuadamente en cantidades de 0,5 a 15% en peso, preferiblemente de 1 a 10% en peso.
- Los adyuvantes, tanto inorgánicos como orgánicos, están presentes preferiblemente en forma de sal de metal alcalino, especialmente sal de sodio. Las composiciones de acuerdo con la invención también pueden contener adecuadamente un sistema blanqueador. Las composiciones de lavado de telas pueden contener deseablemente compuestos blanqueadores peroxi, por ejemplo, persales inorgánicas o peroxiácidos orgánicos, capaces de producir peróxido de hidrógeno en solución acuosa.
- 30 Los compuestos blanqueadores peroxi adecuados incluyen peróxidos orgánicos tales como peróxido de urea y persales inorgánicas tales como los perboratos, percarbonatos, perfosfatos, persilicatos y persulfatos de metal alcalino. Las persales inorgánicas preferidas son perborato de sodio monohidratado y tetrahidrato, y percarbonato de sodio.
- 35 Se prefiere especialmente el percarbonato de sodio que tiene un revestimiento protector contra la desestabilización por humedad. El percarbonato de sodio que tiene un recubrimiento protector que comprende metaborato de sodio y silicato de sodio se divulga en el documento GB 2 123 044B (Kao).
- El compuesto blanqueador peroxi está presente adecuadamente en una cantidad de 0,1 a 35% en peso, preferiblemente de 0,5 a 25% en peso. El compuesto blanqueador peroxi puede usarse junto con un activador blanqueador (precursor blanqueador) para mejorar la acción blanqueadora a bajas temperaturas de lavado. El precursor blanqueador está presente adecuadamente en una cantidad de 0,1 a 8% en peso, preferiblemente de 0,5 a 5% en peso.
- 45 Los precursores blanqueadores preferidos son precursores de ácido peroxicarboxílico, más especialmente precursores de ácido peracético y precursores de ácido pernoanoico. Los precursores blanqueadores especialmente preferidos, adecuados para uso en la presente invención, son N,N,N',N'-tetraacetil etilendiamina (TAED) y nonanoiloxibenceno sulfonato de sodio (SNOBS). Los nuevos precursores blanqueadores 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 blanqueadores catiónicos descritos en los documentos EP 284 292A y EP 303 520A (Kao) son también de interés.
- 50 El sistema blanqueador puede complementarse o reemplazarse por un peroxiácido. Ejemplos de dichos perácidos se pueden encontrar en los documentos US 4.686.063 y US 5.397.501 (Unilever). Un ejemplo preferido es la clase de perácidos imido peroxicarboxílicos descrita en los documentos EP A 325 288, EP A 349 940, DE 382 3172 y EP 325 289. Un ejemplo particularmente preferido es el ácido ftalimido peroxi caproico (PAP). Dichos perácidos están adecuadamente presentes al 0,1-12%, preferiblemente 0,5-10%.
- 60 También puede estar presente un estabilizador de blanqueo (secuestrante de metal de transición). Los estabilizadores de blanqueo adecuados incluyen etilendiamino tetraacetato (EDTA), los polifosfonatos tales como Dequest (marca registrada) y estabilizadores sin fosfato tales como EDDS (ácido etilendiamina disuccínico). Estos
- 65

estabilizadores de blanqueo también son útiles para la eliminación de manchas, especialmente en productos que contienen bajos niveles de especies blanqueadoras o especies no blanqueadoras.

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

Las composiciones de acuerdo con la invención también pueden contener una o más enzimas.

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

15 Las enzimas o proteasas proteolíticas de diversas calidades y orígenes y que tienen actividad en diversos intervalos de pH de 4 a 12 están disponibles y pueden usarse en la presente invención. Ejemplos de enzimas proteolíticas adecuadas son las subtilinas que se obtienen de cepas particulares de *B. Subtilis*, *B. licheniformis*, como las subtilisinas comercialmente disponibles Maxatasa (marca comercial), como la suministrada por Gist Brocades N.V., Delft, Holanda y Alcalasa (marca comercial), como la suministrada por Novo Industri A/S, Copenhague, Dinamarca.

20 Particularmente adecuada es una proteasa obtenida a partir de una cepa de Bacillus que tiene una actividad máxima en todo el intervalo de pH de 8-12, que está disponible comercialmente, por ejemplo, a través de Novo Industri A/S bajo las marcas registradas Esperase (marca comercial) y Savinase (marca comercial). La preparación de estas y de enzimas análogas se divulga en el documento GB 1.243.785. Otras proteasas comerciales son Kazusase (marca comercial que puede obtenerse a través de Showa-Denko de Japón), Optimase (marca comercial de Miles Kali-Chemie, Hannover, Alemania Occidental) y Superase (marca comercial que puede obtenerse a través de Pfizer de EE.UU.).

30 Las enzimas de detergencia se emplean comúnmente en forma granular en cantidades de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3,0% en peso. Sin embargo, puede usarse cualquier forma física adecuada de la enzima.

35 Las composiciones de la invención pueden contener metal alcalino, preferiblemente carbonato de sodio, para aumentar la detergencia y facilitar el procesamiento. El carbonato de sodio puede estar presente adecuadamente en cantidades que varían de 1 a 60% en peso, preferiblemente de 2 a 40% en peso. Sin embargo, las composiciones que contienen poco o nada de carbonato de sodio también están dentro del alcance de la invención.

40 El flujo de 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 preferido es un jabón de ácido graso, adecuadamente presente en una cantidad de 1 a 5% en peso.

45 Otros materiales que pueden estar presentes en las composiciones detergentes de la invención incluyen silicato de sodio; agentes contra la redeposición tales como polímeros celulósicos; polímeros de liberación de suciedad; sales inorgánicas tales como sulfato de sodio; agentes de control de espuma o reforzadores de espuma según corresponda; enzimas proteolíticas y lipolíticas; colorantes; manchas coloreadas; controladores de espuma y polímeros de desacoplamiento. Otros ingredientes adicionales incluyen tensioactivos, adyuvantes de detergencia, blanqueadores, secuestrantes de metales de transición, enzimas, agentes suavizantes y/o acondicionadores de telas, lubricantes para inhibir el daño de las fibras y/o para cuidar el color y/o reducir las arrugas y/o facilitar el planchado, absorbentes de UV tales como inhibidores de fluorescencia y desvanecimiento del color, por ejemplo filtros solares/inhibidores de UV y/o antioxidantes, fungicidas, repelentes de insectos y/o insecticidas, perfumes, fijadores del colorante, agentes de impermeabilización, adyuvantes de deposición, floculantes, agentes contra la redeposición y agentes de liberación de suciedad. Estas listas no pretenden ser exhaustivas. Sin embargo, muchos de estos ingredientes se administrarán mejor como grupos de agentes beneficiosos en materiales de acuerdo con el

50 primer aspecto de la invención.

La composición detergente cuando se diluye en el licor de lavado (durante un ciclo de lavado típico) típicamente producirá un pH del licor de lavado de 7 a 10,5 para un detergente principal de lavado.

60 Las composiciones detergentes en partículas se preparan adecuadamente mediante deshidratación por aspersión de una suspensión de ingredientes compatibles insensibles al calor, y luego atomizando o dosificando posteriormente los ingredientes que no son adecuados para el procesamiento a través de la suspensión. El formulador experto en detergentes no tendrá dificultad para decidir qué ingredientes deben incluirse en la suspensión y cuáles no.

65

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

5 Tales polvos se pueden preparar ya sea por densificación posterior a la torre de polvo deshidratado por aspersión, o por procedimientos totalmente sin torre, tales como mezclado en seco y granulación; en ambos casos, se puede usar ventajosamente un mezclador/granulador de alta velocidad. Los procesos que usan mezcladores/granuladores de alta velocidad se divulgan, por ejemplo, en los documentos EP 340 013A, EP 367 339A, EP 390 251A y EP 420 317A (Unilever).

10 Las composiciones detergentes líquidas se pueden preparar 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 de acuerdo con la presente invención también pueden estar en forma compacta, lo que significa que contendrán un nivel inferior de agua en comparación con un detergente líquido convencional.

#### Sustrato

20 El sustrato puede ser cualquier sustrato sobre el cual es deseable depositar un polímero y que se somete a un tratamiento tal como un proceso de lavado o enjuague.

En particular, el sustrato puede ser un tejido textil, tela, preferiblemente de algodón.

25 Se ha encontrado que se obtienen buenos resultados particulares cuando se usa un sustrato de tela natural tal como algodón, o mezclas de telas que contienen algodón.

#### Tratamiento

30 El tratamiento del sustrato con el material de la invención puede realizarse por cualquier procedimiento adecuado tal como lavado, remojo o enjuague del sustrato.

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

La presente invención se explicará ahora con más detalle por referencia a los siguientes ejemplos no limitantes:

#### Ejemplo 1

##### 40 Preparación de goma de algarrobo carboximetilada (L = -O-; R<sup>1</sup> = -CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Na)

La goma de algarrobo (MUD 246B, anteriormente Rhodia) (5 g, 30,84 mmol de unidades de azúcar anhidro) se dispersó en una mezcla de agua desmineralizada (12 ml) y propan-2-ol (30 ml) con agitación vigorosa en un matraz de fondo redondo de 100 ml de 2 bocas provisto de un agitador mecánico. Después de calentar la solución a 70°C, se añadió hidróxido de sodio (0,625 g, 15,6 mmol) y la mezcla se agitó durante 15 minutos a la temperatura de reacción. A continuación, se añadió cloroacetato de sodio (1,8 g, 15 mmol) como una solución en agua desmineralizada (2 ml) y la mezcla de reacción se agitó vigorosamente durante 15 minutos a 70°C. El mismo protocolo de adición de ambos reactivos se repitió tres veces y la mezcla de reacción se agitó durante 6 horas mientras se mantenía la temperatura a 70°C. La mezcla de reacción se vertió luego en metanol (200 ml) y el precipitado blanco resultante se recogió en un embudo con placa de vidrio sinterizado. El producto se lavó repetidamente con metanol para eliminar el ácido glicólico. El producto se volvió a dispersar en agua caliente desmineralizada, dando como resultado una solución altamente viscosa. Esto se liofilizó dando como resultado 4,75 g de material blanco.

55 **IR:** 1598 cm<sup>-1</sup> (s, ion carboxilato)  
**RNM H<sup>1</sup> (500MHz):**

60 Antes del análisis, la muestra se despolimerizó por hidrólisis ácida usando una solución de DCL al 20% en D<sub>2</sub>O calentada durante 1 hora a 80°C:

4-4,8 ppm (6H, H de azúcar); 4,94 ppm (0,32H, CH<sub>2</sub> de glicolato); 5,25-5,95 ppm (1H, H anomérico). Esto corresponde a un grado de sustitución por grupos éster del glicolato de 0,15.

#### Ejemplo 2

##### 65 Preparación de goma de algarrobo sulfoetilada (L = -O-; R<sup>1</sup> = -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na)

La goma de algarrobo (MUD 246B, anteriormente Rhodia) (5 g, 30,84 mmol de unidades de azúcar anhidra) se dispersó en una mezcla de agua desmineralizada (12 ml) y propan-2-ol (30 ml) con agitación vigorosa en un matraz de fondo redondo de 100 ml de 2 bocas provisto de un agitador mecánico. Después de calentar la solución a 70°C, se añadió hidróxido de sodio (0,625 g, 15,6 mmol) como una solución en agua (2 ml) y la mezcla se agitó durante 15 minutos a la temperatura de reacción. Se añadió ácido vinilsulfónico (8 ml de una solución acuosa al 25%, 15,6 mmol) y la mezcla de reacción se agitó vigorosamente durante 15 minutos a 70°C. El mismo protocolo de adición de ambos reactivos se repitió tres veces y la mezcla de reacción se agitó durante 6 horas mientras se mantenía la temperatura a 70°C. La mezcla de reacción se vertió luego en metanol (200 ml) y el precipitado blanco resultante se recogió en un embudo con placa de vidrio sinterizado. El producto se lavó repetidamente con metanol y luego se redispersó en agua caliente desmineralizada. Esto se liofilizó dando como resultado 6,25 g de material cremoso coloreado.

IR: 1079  $\text{cm}^{-1}$ , 1155  $\text{cm}^{-1}$  (s, sales de ácido sulfónico).

### 15 Ejemplo 3

#### Preparación de goma de algarrobo succinilada (L = -O-CO-; R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H)

Se preparó una solución al 9% p/v de cloruro de litio en dimetilsulfóxido anhidro (DMSO) calentando 100 ml del disolvente a 150°C en un matraz de fondo redondo de 2 bocas equipado con un agitador mecánico. Se añadió goma de algarrobo (MUD 246B, anteriormente Rhodia) (5 g, 30,84 mmol de unidades de azúcar anhidro) mientras se mantenía la temperatura hasta que se había formado una solución homogénea y altamente viscosa. Después de enfriar la solución a 40°C, se añadió anhídrido succínico (4,5 g, 45 mmol) como una solución en dimetilsulfóxido anhidro (DMSO) (10 ml) seguido de la adición de 4-(dimetilamino)piridina (1,15 g, 9,4 mmol), también como una solución en DMSO (10 ml). La mezcla se agitó a 40°C durante 16 horas. La mezcla de reacción se vertió luego en metanol (300 ml) y el precipitado blanco resultante se recogió en un embudo con placa de vidrio sinterizado. Después de un lavado repetido con metanol, el producto se secó, luego se volvió a dispersar en agua caliente desmineralizada. Esto se liofilizó dando como resultado 4,54 g de material cremoso coloreado.

IR: 1720  $\text{cm}^{-1}$  (frente a éster carbonilo alifático)

30

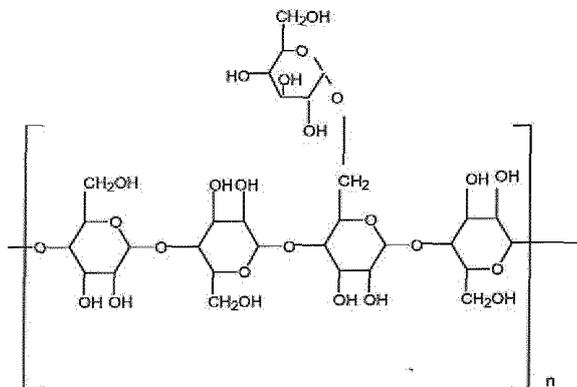
### Ejemplo 4

#### Determinación del grado de sustitución (GS) usando hidrólisis básica:

Se añadió succinato de goma de algarrobo, como se preparó anteriormente (1,355 g) a un matraz cónico, al que se añadieron 25 ml de solución de hidróxido de sodio 1 M. Esto se repitió con una muestra de goma algarrobo no modificada (0,5 g) como blanco. Los matraces se taparon y se dejaron a temperatura ambiente durante la noche. Cada matraz se valoró a continuación con una solución de ácido clorhídrico 1 M usando fenolftaleína como indicador. La cantidad de ácido requerida para la neutralización permite calcular el número de moléculas de ácido succínico presentes. Para este ejemplo, se encontró que el derivado de la goma de algarrobo era un 53% succinilado.

40

Estructura de una unidad repetitiva de goma de algarrobo:



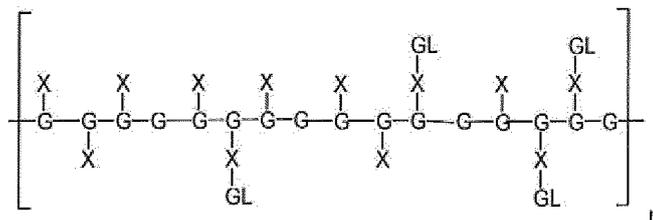
45

Goma de algarrobo

Copolímero con una cadena principal de unidades de β-D-manosa unidas en posición (1,4) con extremos laterales de grupos de α-D-galactosa unidos en posición (1,6) en una relación de manosa a galactosa = 4:1

50

Estructura de una unidad repetida de xiloglucano de semilla de tamarindo



5 Xiloglucano

Copolímero con una cadena principal de  $\beta$ -D-glucosa-(1,4)- $\beta$ -D-glucosa que contiene cadenas laterales de  $\beta$ -D-galactosa-(1,2)- $\alpha$ -D-xilosa-(1,6)- $\beta$ -D-glucosa.

10 **Ejemplo 5**

**Evaluación de la liberación de suciedad en algodón usando una mancha de aceite de motor sucio**

**Relleno**

15

Por bandeja - 400-500 cm<sup>3</sup> de solución de copolímero (suficiente para cubrir la tela)

- 1 pieza de algodón, 30,5 cm x 23 cm, de peso conocido, marcada en 12 cuadrados de 7,6 cm x 7,6 cm  
- remojar durante 30 minutos.

20

- escurrir manualmente para eliminar el exceso de solución de polímero y volver a pesar (mojada).  
- la tela se secó durante la noche en una superficie plana a temperatura ambiente y luego se cortó en cuadrados de 7,6 cm x 7,6 cm.

Tinción (aceite de motor sucio)

25

- pipetear 0,15 cm<sup>3</sup> de un aceite de motor sucio (AMS) al 15% en solución de tolueno en el centro de cada pieza de tela en una campana extractora.  
- dejar que se seque a temperatura ambiente durante la noche (las telas deben dejarse en la campana extractora durante al menos 2 horas).

30

Lavado

Por recipiente

35

- 1 litro de líquido de lavado <sup>(1)</sup> o agua desmineralizada.  
- recipientes de referencia con 8 telas no tratadas.  
- recipientes de muestra de 8 telas tratadas con polímero.  
- lavar a 30°C durante 15 minutos, velocidad del tergotómetro 72 rpm.  
- aclarar, 1 litro de agua desmineralizada, 5 minutos.

40

- secar la tela durante la noche en una superficie plana a temperatura ambiente.

Reflectancia

45

- la reflectancia de las telas se mide antes de la tinción/después del relleno, después de la tinción/antes del lavado y después del lavado.  
- colocar 3 pedazos de tela de algodón limpia detrás de la muestra que se está midiendo.  
- tomar 1 lectura por pedazo de tela.

(1)

50

- Solución madre de 10 cm<sup>3</sup> de LAS (12,3 g de pasta de LAS 48% en 100 cm<sup>3</sup> de agua desmineralizada).  
- 5 cm<sup>3</sup> de solución madre de CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0,41 g de CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O en 100 cm<sup>3</sup> de agua desmineralizada).  
- 20 cm<sup>3</sup> de solución A (30 g de NaCl, 33 g de NaTPP y 37,5 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en 1.000 cm<sup>3</sup> de agua desmineralizada).  
- completar hasta 1 litro con agua desmineralizada.

55

LAS = sulfonato de alquilbenceno lineal

NaTPP = tripolifosfato de sodio

La detergencia usó 0,5% en peso de polímero

ES 2 675 289 T3

Resultados:

Muestra	Δ R (Lavada / Sucia)	
	sin surfactante +/-	surfactante +/-
CONTROL 1	5,3 0,9	10,4 0,8
CM-XG 4:1	8,1 0,4	13,0 0,4
CM-XG 3:1	8,0 0,6	13,0 0,6
CM-XG 2:1	8,5 0,4	14,4 0,2
CM-XG 1:1	8,5 0,4	12,9 0,3
CM-XG 0,5:1	8,3 0,6	13,5 0,5
CM-LBG 4:1	8,1 0,3	13,0 0,5
CM-LBG 3:1	8,4 0,3	13,2 0,4
CM-LBG 2:1	8,1 0,4	13,8 0,3
CM-LBG 1:1	9,4 0,5	12,7 0,5
CM-LBG 0,5:1	6,8 0,6	11,6 0,3
SU-XG 53	6,6 0,5	11,9 0,6
SU-XG 33	7,3 0,5	12,2 0,4
SU-XG 26	8,4 0,3	11,3 0,3
SU-XG 14	7,5 0,7	10,8 0,7
SU-XG 10	7,3 0,4	11,8 0,4
SU-LBG 10	8,0 0,4	10,6 0,2
SU-LBG 8	7,6 0,4	11,1 0,6
SU-LBG 5,5	8,1 0,4	12,4 0,3
SU-LBG 3,8	7,5 0,3	10,9 0,7
SU-LBG 1,9	7,9 0,2	12,4 0,6
Xiloglucano Goma de algarrobo	7,1 0,4 5,2 0,5	11,0 0,6 10,1 0,4
Su-Et XG 4:1	7,6 0,7	12,5 0,17
Su-Et XG 3:1	7,6 0,5	12,4 0,5
Su-Et XG 2:1	7,2 0,4	11,8 0,6
Su-Et XG 1:1	6,7 0,6	12,3 0,4
Su-Et XG 0,5:1	6,5 0,4	10,9 0,7

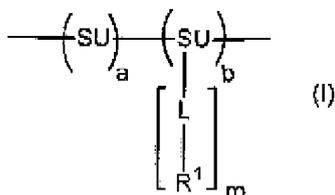
(continuación)

Su-Et LBG	7,3	11,4
4:1	0,3	0,4
Su-Et LBG	7,4	11,8
3:1	0,4	0,5
Su-Et LBG	7,6	12,4
2:1	0,5	0,7
Su-Et LBG	7,3	11,8
1:1	0,5	0,5
Su-Et LBG	7,3	12,3
0,5:1	0,8	0,3
Control	4,8	9,5
	0,3	0,5
CM-XG = xiloglucano carboximetilado CM-LBG = goma de algarrobo carboximetilada SU-XG = xiloglucano succinilado SU-LBG = goma de algarrobo succinilado Su-Et XG = xiloglucano sulfoetilado Su-Et XG = goma de algarrobo sulfoetilada		

## REIVINDICACIONES

1. Uso de un polímero para promover la liberación de suciedad durante el lavado de una tela textil, **caracterizado porque** el polímero tiene la fórmula general I:

5



en la que cada SU representa una unidad de azúcar en una cadena principal de polisacárido; seleccionándose la cadena principal de polisacárido del grupo que consiste en xiloglucanos, glucomananos, galactomananos;

10 a representa el número de unidades de azúcar no sustituidas como un porcentaje del número total de unidades de azúcar y está en el intervalo de 0 a 99,9%, preferiblemente de 65 a 99%, más preferiblemente de 80 a 99%;

15 b representa el número de unidades de azúcar sustituidas como un porcentaje del número total de unidades de azúcar y está en el intervalo de 0,1 a 100%, preferiblemente de 1 a 35%, más preferiblemente de 1 a 20%;

m representa el grado de sustitución por unidad de azúcar y es de 1 a 3;

L representa un enlace éster o éter;

20 R<sup>1</sup> representa un grupo alquilo, que es un grupo hidrocarbonado saturado ramificado o no ramificado que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, sustituido por un grupo seleccionado de -OH, -CO-OR<sup>2</sup> en el que R<sup>2</sup> representa un átomo de hidrógeno o un átomo de metal alcalino, preferiblemente un átomo de sodio o potasio.

2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** L representa un grupo -O-CO- u -O-.

25 3. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el grupo alquilo es un grupo alquilo C<sub>1-6</sub>, preferiblemente un grupo alquilo C<sub>1-4</sub>.

30 4. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** R<sup>1</sup> representa un grupo hidroxialquilo C<sub>1-4</sub>, preferiblemente un grupo hidroximetilo, un grupo carboxialquilo C<sub>1-6</sub>, preferiblemente un grupo carboxialquilo C<sub>1-4</sub> o un grupo sulfoalquilo C<sub>2-4</sub>, preferiblemente un grupo sulfoetilo, o una sal de sodio de los mismos.

5. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** -L-R<sup>1</sup> representa un grupo seleccionado de -O-CH<sub>2</sub>OH, -O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H, -O-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>H y -O-CO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H y sus sales sódicas.

35 6. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la cadena principal del polisacárido está unida mediante un enlace β-1,4.

7. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la cadena principal del polisacárido tiene un peso molecular promedio en número de 10.000 a 1.000.000.