

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 708 301**

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: **24.10.2012 PCT/EP2012/071020**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2013 WO13060708**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2012 E 12775510 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018 EP 2771445**

54 Título: **Uso de copolímeros de bloque o en peine como agentes antirredeposición de la suciedad y agentes de liberación de la suciedad en procesos de lavado de ropa**

30 Prioridad:

**25.10.2011 US 201161550936 P**  
**25.10.2011 EP 11186446**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**09.04.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HAZENKAMP, MENNO;**  
**PIRRUNG, FRANK OLIVER HEINRICH;**  
**PERERA, DARIO;**  
**BARRELEIRO, PAULA;**  
**JUNKES, CHRISTA y**  
**VON RYBINSKI, WOLFGANG**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 708 301 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

Uso de copolímeros de bloque o en peine como agentes antirredeposición de la suciedad y agentes de liberación de la suciedad en procesos de lavado de ropa

5 La presente invención se refiere al uso de copolímeros de bloque o en peine que se han preparado mediante polimerización por radicales libres controlada como agentes antirredeposición de la suciedad y agentes de liberación de la suciedad en procesos de lavado de ropa. Otros aspectos de la invención son un método para prevenir la redeposición de la suciedad y para una liberación más fácil de la suciedad de textiles en procesos de lavado de ropa y formulaciones detergentes que contienen dichos copolímeros de bloque o en peine.

15 En los métodos de lavado domésticos habituales la suciedad, una vez liberada de los textiles sucios al agua de lavado, se puede volver a depositar de nuevo sobre los textiles, especialmente cuando se usan formulaciones detergentes subóptimas y/o a temperaturas de lavado inferiores. En este caso llega a ser evidente un agrisado de la ropa tras múltiples ciclos de lavado. Un problema adicional es que algunos tipos de suciedad y manchas son difíciles de eliminar de los textiles cuando se usan formulaciones detergentes subóptimas y/o a temperaturas de lavado inferiores, ya que estas suciedades y manchas están fuertemente unidas a la superficie de las fibras o están fuertemente absorbidas en el interior de las fibras.

20 Es conocido el uso de varios agentes como agentes antirredeposición de la suciedad y agentes de liberación de la suciedad en procesos de lavado. Ejemplos de ellos son la carboximetilcelulosa o derivados aniónicos de polímeros de ácido tereftálico y polietilenglicol (véase, por ejemplo, E. Smulders en "Laundry Detergents" Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002, página 88). Los agentes antirredeposición de la suciedad pueden funcionar mediante diversos mecanismos. Con respecto a los agentes de liberación de la suciedad, con frecuencia se asume que estos se depositan y se acumulan sobre la superficie de las fibras durante el lavado de ropa, modificando de este modo las propiedades superficiales de las fibras. La suciedad y las manchas que se depositan posteriormente sobre esta superficie de fibras modificadas se liberan con más facilidad en un ciclo de lavado posterior.

30 La solicitud de patente internacional WO 2010/003783 A1 divulga copolímeros que comprenden los monómeros (meta)acrilato de glicerol y (meta)acrilato de alquil éter de poli(óxido de alquileo), teniendo el copolímero un peso molecular promedio en número de entre 2000 y 100 000 Daltons, y el uso de los mismos para proporcionar una liberación de la suciedad mejorada o una antirredeposición mejorada a una composición de detergente para el lavado de ropa.

35 El objeto de la presente invención es proporcionar un método mejorado, adecuado para el sector doméstico, mediante el cual se pueda prevenir la redeposición de la suciedad y liberar con más facilidad la suciedad y las manchas de las fibras textiles en procesos de lavado de ropa. Un objeto adicional es proporcionar formulaciones de lavado adecuadas para ese método.

40 Se ha descubierto ahora de forma sorprendente que los objetos mencionados se pueden conseguir en gran medida mediante el uso de copolímeros de bloque o en peine que se han preparado mediante polimerización por radicales libres controlada y que se han sometido después a una transesterificación de análogos de polímeros.

45 Un aspecto de la invención es el uso de uno o más copolímeros de bloque o en peine como agentes antirredeposición de la suciedad y agentes de liberación de la suciedad en procesos de lavado de ropa acuosos en los que los copolímeros de bloque o en peine se han preparado en una primera etapa a) mediante polimerización por radicales libres controlada de un éster de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> de ácido acrílico o metacrílico; y en una segunda etapa b) se ha modificado en una reacción de transesterificación de análogos de polímeros con un alcohol primario o secundario para formar un copolímero de bloque o en peine; en el que el copolímero de bloque o en peine se ha preparado en la etapa a) a partir de acrilato de n-butilo; y en el que el alcohol primario o secundario de la etapa b) es un etoxilato de fórmula (A) R<sub>A</sub>-[O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-OH (A) en la que R<sub>A</sub> es un alquilo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada, con 1-22 átomos de carbono, o alquilarilo o dialquilarilo con hasta 24 átomos de carbono y n es de 1 a 150; conteniendo un alcohol primario o secundario al menos un grupo amino terciario; tal como N,N,N'-trimetil-aminoetiletanolamina; N-hidroxietilmorfolina; o un alcohol primario cuya cadena está interrumpida por al menos un grupo éster tal como policaprolactona α-cetiloxi, -ω-hidroxi con un peso molecular de 750 a 2500 g/mol.

60 Se ha descubierto que la polimerización por radicales libres controlada (*controlled free radical polymerisation* o CFRP) es una herramienta para usarlos como agentes antirredeposición de la suciedad o agentes de liberación de la suciedad durante un proceso de lavado. La combinación de la CFRP con la subsiguiente modificación posterior del bloque estabilizante permite aumentar los grupos posibles que se pueden usar en las aplicaciones de detergente anteriormente mencionadas. Con un proceso CFRP llegan a estar disponibles un gran número de materiales poliméricos diferentes. Los copolímeros de bloque o en peine preparados en tal reacción en dos etapas se describen, por ejemplo, en el documento WO 2006/0074969.

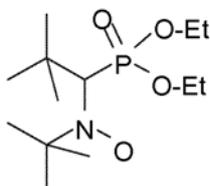
65 La polimerización por radicales libres controlada que usa alcoxiaminas o radicales nitroxilo estables es una técnica bien conocida y se ha descrito extensamente en los últimos veinte años.

Por ejemplo, el documento US 4 581 429 divulga un proceso de polimerización por radicales libres que controla el crecimiento de las cadenas poliméricas para producir homopolímeros y copolímeros oligoméricos o de cadena corta. El proceso emplea un iniciador que tiene como fórmula (en parte) R'R''NO-X, en la que X es una especie radical libre capaz de polimerizar monómeros insaturados y el radical R'R''N-O• termina el crecimiento del oligómero/polímero.

5 El documento US 5 322 912 divulga un proceso de polimerización que usa un iniciador de radicales libres, un compuesto monomérico polimerizable y un agente de radicales libres estable con la estructura básica R'R''N-O• para la síntesis de homopolímeros y copolímeros de bloque que están terminados por el radical nitroxilo.

10 Más recientemente, se han descrito radiales nitroxilo y éteres nitroxilo adicionales. El documento WO 98/13392, por ejemplo, describe compuestos alcoxiamina de cadena abierta, que tienen un patrón de sustitución simétrica y que se derivan del gas NO o de compuestos nitrosos.

15 El documento WO 96/24620 describe un proceso de polimerización en el que se usan agentes de radicales libres estables muy específicos tal como, por ejemplo,



20 El documento WO 98/30601 divulga nitroxilos específicos basados en imidazolidinonas.

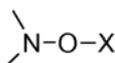
El documento WO 98/44008 divulga nitroxilos específicos basados en morfolinonas, piperazinonas y piperazindionas.

25 Estos radiales nitroxilo y éteres nitroxilo de la técnica anterior son todos adecuados para la presente invención.

Los éteres nitroxilo y radiales nitroxilo adecuados para la invención son conocidos principalmente a partir de los documentos US 4 581 429 o EP-A-621 878. Particularmente útiles son los compuestos de cadena abierta descritos en los documentos WO 98/13392, WO 99/03894 y WO 00/07981, los derivados de piperidina descritos en los documentos WO 99/67298, GB 2335190 y GB 2 361 235 o los compuestos heterocíclicos descritos en los documentos GB 2342649 y WO 96/24620. Recientemente se han descrito otros radiales nitroxilo y éteres nitroxilo en los documentos WO 02/48205, WO 02/48109 y WO 02/100831.

30 También son adecuados los compuestos descritos por Hawker *et al.*, *Chem. Commun.*, 2001, 823-824. Algunos compuestos están disponibles en el mercado o se pueden preparar de acuerdo con los documentos mencionados anteriormente.

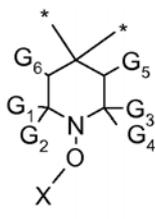
35 Por ejemplo, el elemento estructural de la alcoxiamina,



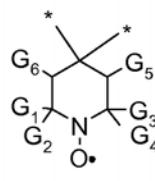
40 es un elemento estructural de fórmula (I) y el elemento estructural del radical nitroxilo estable,



45 es un elemento estructural de fórmula (II)



(I),



(II),

50 en las que

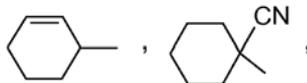
G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, G<sub>3</sub>, G<sub>4</sub> son independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, o G<sub>1</sub> y G<sub>2</sub> o G<sub>3</sub> y G<sub>4</sub>, o G<sub>1</sub> y G<sub>2</sub> y G<sub>3</sub> y G<sub>4</sub> conjuntamente

forman un grupo cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>;

G<sub>5</sub>, G<sub>6</sub> son independientemente H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, fenilo, naftilo o un grupo COO-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>;

X se selecciona entre el grupo que consiste en -CH<sub>2</sub>-fenilo, -CH<sub>3</sub>CH-fenilo, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C-fenilo, (cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>)<sub>2</sub>CCN, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CCN,

5

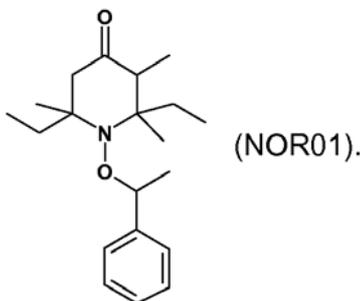


10

-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CH=CH<sub>2</sub> (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)CR<sub>20</sub>-C(O)-fenilo, (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-CR<sub>20</sub>-C(O)-(alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-CR<sub>20</sub>-C(O)-(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-CR<sub>20</sub>-C(O)-N-di(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-CR<sub>20</sub>-C(O)-NH(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-CR<sub>20</sub>-C(O)-NH<sub>2</sub>, en los que R<sub>20</sub> es hidrógeno o (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) y

\* denota una valencia.

En una realización muy específica de la alcoxiamina usada para la polimerización por radicales libres controlada es un compuesto de fórmula NOR01.



15

Preferentemente, el compuesto alcoxiamina se usa en una cantidad de un 0,01 % en moles a un 30 % en moles, más preferentemente en una cantidad de un 0,1 % en moles a un 20 % en moles y siendo lo más preferente en una cantidad de un 0,1 % en moles a un 10 % en moles basada en el monómero.

20

Puesto que la CFRP es una polimerización "viva", se puede iniciar y detener prácticamente a voluntad. Asimismo, el producto polimérico conserva el grupo funcional alcoxiamina lo que permite una continuación de la polimerización en una materia viva. Así pues, una vez que se ha consumido el primer monómero en la etapa de polimerización inicial, se puede añadir un segundo monómero después para formar un segundo bloque sobre la cadena polimérica creciente en una segunda etapa de polimerización. Por tanto, es posible llevar a cabo polimerizaciones adicionales con el mismo u otro monómero o monómeros a fin de preparar copolímeros multibloque.

25

Asimismo, puesto que esta es una polimerización por radicales, los bloques se pueden preparar esencialmente en cualquier orden. No está limitada necesariamente a la preparación de copolímeros de bloque en la que las etapas de polimerización secuencial deben fluir del intermedio polimérico menos estabilizado al intermedio polimérico más estabilizado, como es el caso de la polimerización iónica. Así pues, es posible preparar un copolímero multibloque en el que se prepara un bloque de poli(acrilonitrilo) o un bloque de poli(met)acrilato en primer lugar y después se une al mismo un bloque de estireno.

30

Además, no se requiere un grupo de enlace para unir los diferentes bloques del presente copolímero de bloque. Simplemente se pueden añadir monómeros sucesivos para formar bloques sucesivos. Es posible que los bloques estén separados mediante una zona ahusada, en la que los monómeros de los bloques previo y continuado están presentes en diferentes proporciones.

35

Se puede acceder a una pluralidad de polímeros y copolímeros diseñados específicamente tales como los (co)polímeros en estrella y de injerto descritos, entre otros, por C. J. Hawker en *Angew. Chemie*, 1995, 107, páginas 1623-1627, los dendrímeros descritos por K. Matyaszewski *et al.* en *Macromolecules* 1996, Vol. 29, N.º 12, páginas 4167-4171, los (co)polímeros de injerto descritos por C. J. Hawker *et al.* en *Macromol. Chem. Phys.* 198, 155-166(1997), los polímeros aleatorios descritos por C. J. Hawker en *Macromolecules* 1996, 29, 2686-2688, o los copolímeros dibloque y tribloque descritos por N. A. Listigovers en *Macromolecules* 1996, 29, 8992-8993.

40

Por ejemplo, el copolímero de bloque o en peine tiene una polidispersidad, PD, de 1,0 a 2,5, preferentemente de 1,1 a 2,0.

45

En una realización preferente, el copolímero de bloque o en peine tiene propiedades anfifílicas.

Preferentemente, el copolímero de bloque o en peine se ha preparado en la etapa a) a partir de acrilato de n-butilo y, opcionalmente, a partir de uno o más monómeros sin un enlace éster.

50

Por ejemplo, el monómero sin un enlace éster se selecciona entre el grupo que consiste en 4-vinil-piridina, 2-vinil-piridina, vinil-imidazol, vinil-pirrolidona, dimetilacrilamida, 3-dimetilaminopropilmetacrilamida, estireno,  $\alpha$ -metil-estireno, *p*-metil-estireno o *p*-terc-butil-estireno, acrilonitrilo. Los monómeros amínicos se pueden usar también en sus formas ionizadas o cuaternizadas, o se pueden modificar posteriormente en una etapa consecutiva.

5 Cuando la polimerización por radicales libres controlada se lleva a cabo con un radical nitroxilo es necesario adicionalmente una fuente de radicales iniciadores. Esta fuente de radicales iniciadores es preferentemente un compuesto azo, un peróxido, un peréster o un hidroperóxido.

10 Fuentes de radicales preferentes específicas son 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metil-butironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), 1,1'-azobis(1-ciclohexanocarbonitrilo), 2,2'-azobis(isobutiramida) dihidrato, 2-fenilazo-2,4-dimetil-4-metoxivaleronitrilo, dimetil-2,2'-azobisisobutirato, 2-(carbamoilazo)isobutironitrilo, 2,2'-azobis(2,4,4-trimetilpentano), 2,2'-azobis(2-metilpropano), 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiramida), base libre o clorhidrato, 2,2'-azobis(2-amidinopropano), base libre o clorhidrato, 2,2'-azobis(2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)etil]propionamida} o 2,2'-azobis(2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil]propionamida; peróxido de acetilciclohexano sulfonilo, peroxidicarbonato de diisopropilo, perneodecanoato de t-amilo, perneodecanoato de t-butilo, perpivalato de t-butilo, perpivalato de t-amilo, peróxido de bis(2,4-diclorobenzoilo), peróxido de diisononanoilo, peróxido de didecanoilo, peróxido de dioctanoilo, peróxido de dilauoilo, peróxido de bis(2-metilbenzoilo), peróxido de ácido disuccínico, peróxido de diacetilo, peróxido de dibenzoilo, per-2-etilhexanoato de t-butilo, peróxido de bis-(4-clorobenzoilo), perisobutirato de t-butilo, permaleinato de t-butilo, 1,1-bis(t-butilperoxi)3,5,5-trimetilciclohexano, 1,1-bis(t-butilperoxi)ciclohexano, peroisopropilcarbonato de t-butilo, perisonoato de t-butilo, 2,5-dibenzoato de 2,5-dimetilhexano, peracetato de t-butilo, perbenzoato de t-amilo, perbenzoato de t-butilo, 2,2-bis(t-butilperoxi)butano, 2,2-bis(t-butilperoxi)propano, peróxido de dicumilo, peróxido de 2,5-dimetilhexano-2,5-di-t-butilo, 3-t-butilperoxi 3-fenilftalida, peróxido de di-t-amilo,  $\alpha,\alpha'$ -bis(t-butilperoxiisopropil)-benceno, 3,5-bis(t-butilperoxi)3,5-dimetil-1,2-dioxolano, peróxido de di-t-butilo, peróxido de 2,5-dimetilhexano-2,5-di-t-butilo, 3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetraoxacicononano, hidroperóxido de p-mentano, hidroperóxido de pinano, mono- $\alpha$ -hidroperóxido de diisopropilbenceno, hidroperóxido de cumeno o hidroperóxido de t-butilo.

30 La fuente de radicales está presente preferentemente en una cantidad de un 0,01 % en moles a un 30 % en moles, más preferentemente en una cantidad de un 0,1 % en moles a un 20 % en moles y siendo lo más preferente en una cantidad de un 0,5 % en moles a un 10 % en moles basada en el monómero.

35 La relación molar de la fuente de radicales con respecto al radical nitroxilo puede ser de 1:10 a 10:1, preferentemente de 1:5 a 5:1 y, más preferentemente, de 1:2 a 2:1.

Las condiciones de reacción para la etapa a) de la CFRP se describen ampliamente en los documentos enumerados anteriormente. En general, la temperatura de polimerización está entre 60 y 180 °C a presión normal y el tiempo de reacción puede variar de 30 minutos a 20 horas.

40 Normalmente el proceso de lavado de ropa acuoso es un proceso de lavado de ropa doméstico.

Por ejemplo, el textil está hecho de poliéster, poliacrílico, algodón, lana, poliamida o mezclas de los mismos, preferentemente es algodón.

45 Otro aspecto de la invención es un método para prevenir la redeposición de la suciedad sobre textiles y para la liberación de la suciedad de textiles en procesos de lavado de ropa acuosos, comprendiendo dicho método aplicar un copolímero de bloque o en peine que se ha preparado tal como se ha definido anteriormente a) mediante polimerización por radicales libres controlada de un éster de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> de ácido acrílico o metacrílico;

50 y en una segunda etapa b) se ha modificado en una reacción de transesterificación de análogos de polímeros con un alcohol primario o secundario para formar un copolímero de bloque o en peine; en el que el copolímero de bloque o en peine se ha preparado en la etapa a) a partir de acrilato de n-butilo;

y en el que el alcohol primario o secundario de la etapa b) es un etoxilato de fórmula (A) R<sub>A</sub>-[O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-OH (A) en la que R<sub>A</sub> es un alquilo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada, con 1-22 átomos de carbono, o alquilarilo o dialquilarilo con hasta 24 átomos de carbono y n es de 1 a 150;

55 conteniendo un alcohol primario o secundario al menos un grupo amino terciario; tal como N,N,N'-trimetilaminoetil-etanolamina;

N-hidroxiethylmorfolina; o

60 un alcohol primario cuya cadena está interrumpida por al menos un grupo éster tal como policaprolactona  $\alpha$ -cetiloxi, - $\omega$ -hidroxi con un peso molecular de 750 a 2500 g/mol.

Cuando se usa el copolímero de bloque o en peine como parte de un detergente, este puede estar presente en una cantidad de un 0,05 a un 20 % en peso basado en el peso de la composición detergente total.

65

También son aspectos de la invención composiciones detergentes para el lavado de ropa que comprenden:

- I) de un 1 a un 50 % en peso, basado en el peso total de la composición, A) de al menos un tensioactivo;
- II) de un 0 a un 70 % en peso, basado en el peso total de la composición, B) de al menos una sustancia adyuvante de detergencia;
- III) de un 0 a un 30 % en peso basado en el peso total de la composición, C) de al menos un peróxido y/o una sustancia formadora de peróxido;
- IV) de un 0,05 a un 10 % en peso, preferentemente de un 0,05 a un 5 % en peso, más preferentemente de un 0,1 a un 4 % en peso, basado en el peso total de la composición, D) de al menos un copolímero de bloque o en peine tal como se ha definido anteriormente;
- V) de un 0 a un 60 % en peso, basado en el peso total de la composición, E) de al menos un aditivo adicional;
- VI) de un 0 a un 90 % en peso, basado en el peso total de la composición, F) de agua.

La composición de acuerdo con la invención puede ser, por ejemplo, un detergente de alto rendimiento que contiene un peróxido sólido, un polvo detergente para textiles delicados, un polvo detergente para el lavado de ropa de color, o un detergente líquido basado en agua estructurado (es decir, turbio) o no estructurado (es decir, transparente).

Tensioactivos del componente A)

La formulación detergente incluirá normalmente al menos un tensioactivo que puede ser aniónico, catiónico, no iónico o anfótero.

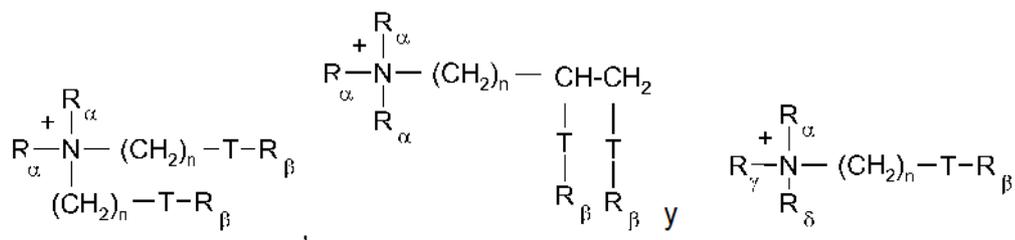
El tensioactivo aniónico puede ser, por ejemplo, un tensioactivo de sulfato, sulfonato o carboxilato o una mezcla de los mismos. Se da preferencia a los sulfonatos de alquilbenceno, sulfatos de alquilo, sulfatos de alquil éter, sulfonatos de olefina, sales de ácidos grasos, carboxilatos de alquil y alquencil éter o a una sal de un ácido graso  $\alpha$ -sulfónico o un éster del mismo.

Sulfonatos preferentes son, por ejemplo, sulfonatos de alquilbenceno que tienen de 10 a 20 átomos de carbono en el radical alquilo, sulfatos de alquilo que tienen de 8 a 18 átomos de carbono en el radical alquilo, sulfatos de alquil éter que tienen de 8 a 18 átomos de carbono en el radical alquilo, y sales de ácidos grasos derivadas de aceite de palma o sebo y que tienen de 8 a 18 átomos de carbono en el resto alquilo. El número de moles promedio de unidades de óxido de etileno añadidas a los sulfatos de alquil éter es de 1 a 20, preferentemente de 1 a 10. El catión en los tensioactivos aniónicos es preferentemente un catión de metal alcalino, especialmente de sodio o potasio, más especialmente de sodio. Carboxilatos preferentes son los sarcosinatos de metal alcalino de fórmula  $R_{19}-CON(R_{20})CH_2COOM_1$  en la que  $R_{19}$  es alquilo  $C_9-C_{17}$  o alquencilo  $C_9-C_{17}$ ,  $R_{20}$  es alquilo  $C_1-C_4$  y  $M_1$  es un metal alcalino, especialmente sodio.

El tensioactivo no iónico puede ser, por ejemplo, un etoxilato de un alcohol primario o secundario, especialmente un alcohol alifático  $C_8-C_{20}$  etoxilado con un promedio de 1 a 20 moles de óxido de etileno por grupo alcohol. Se da preferencia a los alcoholes alifáticos  $C_{10}-C_{15}$  primarios y secundarios etoxilados con un promedio de 1 a 10 moles de óxido de etileno por grupo alcohol. Asimismo, se pueden usar tensioactivos no iónicos no etoxilados, por ejemplo, alquilpoliglucósidos, monoéteres de glicerol y polihidroxiamidas (glucamida).

Además de los tensioactivos aniónicos y/o no iónicos, la composición puede contener tensioactivos catiónicos. Posibles tensioactivos catiónicos incluyen todos los compuestos tensioactivos catiónicos comunes, especialmente tensioactivos que tienen un efecto suavizante en textiles.

Ejemplos no limitantes de tensioactivos catiónicos se dan en las fórmulas siguientes:



en las que

- cada radical  $R_{\alpha}$  es, independientemente de los otros, alquilo, alquencilo o hidroxialquilo  $C_{1-6}$ ; cada radical  $R_{\beta}$  es, independientemente de los otros, alquilo o alquencilo  $C_{8-28}$ ;
- $R_{\gamma}$  es  $R_{\alpha}$  o  $(CH_2)_n - T - R_{\beta}$ ;
- $R_{\delta}$  es  $R_{\alpha}$  o  $R_{\beta}$  o  $(CH_2)_n - T - R_{\beta}$ ;  $T = -CH_2-$ ,  $-O-CO-$  o  $-CO-O-$  y  $n$  está entre 0 y 5.

Tensioactivos catiónicos preferentes presentes en la composición de acuerdo con la invención incluyen compuestos de hidroxialquil-trialquilamonio, especialmente compuestos de alquil (C<sub>12-18</sub>)-(hidroxietil)dimetilamonio y, especialmente preferentes, las sales cloruro correspondientes.

5 Las composiciones de la presente invención pueden contener entre un 0,5 % en peso y un 15 % en peso del tensioactivo catiónico, basado en el peso total de la composición.

La cantidad total de tensioactivos es preferentemente de un 1 a un 50 % en peso, especialmente de un 1 a un 40 % en peso y, más especialmente, de un 1 a un 30 % en peso.

10

Sustancia adyuvante de detergencia B)

Como sustancia adyuvante de detergencia B) se tienen en cuenta, por ejemplo, los fosfatos de metales alcalinos, especialmente los tripolifosfatos, carbonatos y carbonatos ácidos, en especial sus sales de sodio, silicatos, aluminosilicatos, policarboxilatos, ácidos policarboxílicos, fosfonatos orgánicos, aminoalquilenpoli(alquilenfosfonatos) y mezclas de tales compuestos.

15

Silicatos que son especialmente adecuados son las sales de sodio de silicatos cristalinos estratificados de fórmula NaHSi<sub>t</sub>O<sub>2t+1</sub>.pH<sub>2</sub>O o Na<sub>2</sub>Si<sub>t</sub>O<sub>2t+1</sub>.pH<sub>2</sub>O en la que t es un número de 1,9 a 4 y p es un número de 0 a 20.

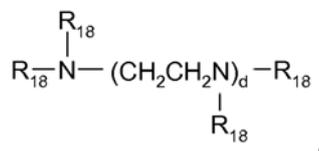
20

Entre los aluminosilicatos, se da preferencia a los disponibles en el mercado con los nombres de zeolita A, B, X y HS, y también a las mezclas que comprenden dos o más de tales componentes. Se da especial preferencia a la zeolita A. Entre los policarboxilatos, se da preferencia a los polihidroxicarboxilatos, en especial citratos y acrilatos, y también a copolímeros de los mismos con anhídrido maleico. Ácidos policarboxílicos preferentes son el ácido nitrilotriacético, el ácido etilendiaminotetraacético y el disuccinato de etilendiamina bien en forma racémica o bien en forma enantioméricamente pura (S,S).

25

Los fosfonatos o aminoalquilenpoli(alquilenfosfonatos) que son especialmente adecuados son las sales de metales alcalinos del ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, el nitrilo-tris(ácido metilfosfónico), el ácido etilendiaminotetrametilfosfónico y el ácido dietilentriaminopentametilfosfónico, así como sales de los mismos. También son preferentes los polifosfonatos que tienen la fórmula siguiente

30



en la que

35

R<sub>18</sub> es CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> o una sal soluble del mismo y d es un número entero con valor 0, 1, 2 o 3.

Especialmente preferentes son los polifosfonatos en los que b es un número entero con valor 1.

40

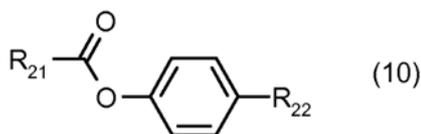
Componente peróxido C)

Como componente peróxido C) se tiene en cuenta cualquier compuesto que es capaz de dar peróxido de hidrógeno en soluciones acuosas, por ejemplo, los peróxidos orgánicos e inorgánicos conocidos en la bibliografía y disponibles en el mercado que blanquean materiales textiles a temperaturas de lavado convencionales, por ejemplo, a una temperatura de 10 a 95 °C. Preferentemente, sin embargo, se usan peróxidos inorgánicos, por ejemplo, persulfatos, perboratos, percarbonatos y/o persilicatos.

45

Todos estos compuestos de peróxido se pueden usar solos o junto con un precursor blanqueador de peroxiacido y/o un catalizador de blanqueo. Los precursores de peroxiacido se denominan con frecuencia activadores de blanqueo. Activadores de blanqueo adecuados incluyen activadores de blanqueo que llevan grupos O- y/o N-acilo y/o grupos benzoilo sustituidos o no sustituidos. Se da preferencia a las alquilendiaminas poliacyladas, especialmente la tetraacetil-etilendiamina (TAED); los glicolurilos acilados, especialmente la tetraacetil glicolea (TAGU), la N,N-diacetil-N,N-dimetilurea (DDU); el 4-benzoiloxi-bencenosulfonato de sodio (SBOBS); el 1-metil-2-benzoiloxi-benceno-4-sulfonato de sodio; el 4-metil-3-benzoiloxi-benzoato de sodio; el toluiloxi-bencenosulfonato de trimetilamonio; derivados de triazina acilada, especialmente la 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT); compuestos de fórmula (6):

55



en la que R<sub>22</sub> es un grupo sulfonato, un grupo ácido carboxílico o un grupo carboxilato, y en la que R<sub>21</sub> es un alquilo (C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>) lineal o ramificado, especialmente activadores conocidos con los nombres SNOBS, SLOBS y DOBA; los compuestos de nitrilo que forman perimino ácidos con peróxidos también se tienen en cuenta como activadores de blanqueo. Estos activadores de blanqueo se pueden usar en una cantidad de hasta un 12 % en peso, preferentemente de un 2 a un 10 % en peso, basada en el peso total de la composición.

También es posible usar catalizadores de blanqueo adicionales, que son conocidos comúnmente, por ejemplo complejos de metales de transición tal como los que se divulgan en los documentos EP 1194514, EP 1383857 o WO04/007657.

Catalizadores de blanqueo adicionales se desvelan en los documentos: US 2001044401, EP 0458397, WO 9606154, EP 1038946, EP 0900264, EP 0909809, EP 1001009, WO 9965905, WO 0248301, WO 0060045, WO 02077145, WO 0185717, WO 0164826, EP 0923635, DE 19639603, DE102007017654, DE102007017657, DE102007017656, US 20030060388, EP 0918840B1, EP 1174491A2, EP 0805794B1, WO 9707192A1, US 6235695B1, EP 0912690B1, EP 832969B1, US 6479450B1, WO 9933947A1, WO 0032731A1, WO 03054128A1, DE102004003710, EP 1083730, EP 1148117, EP 1445305, US 6476996, EP 0877078, EP 0869171, EP 0783035, EP 0761809 y EP 1520910.

Las composiciones pueden comprender, además de la combinación de acuerdo con la invención, uno o más abrillantadores ópticos, por ejemplo de las clases del ácido bis-triazinilamino-estilbenodisulfónico, ácido bis-triazolil-estilbenodisulfónico, bis-estiril-bifenilo o bis-benzofuranilbifenilo, un derivado de  $\alpha$  bis-benzoxalilo, un derivado de bis-benzimidazolilo o un derivado de cumarina o un derivado de pirazolina.

Las composiciones pueden comprender además uno o más aditivos adicionales. Tales aditivos son, por ejemplo, agentes de suspensión de la suciedad, por ejemplo, carboximetilcelulosa de sodio; reguladores del pH, por ejemplo, silicatos de metales alcalinos o de metales alcalino-térreos; reguladores de espuma; por ejemplo, jabones; sales para ajustar las propiedades de la granulación y el secado por pulverización, por ejemplo, el sulfato de sodio; perfumes; y también, si es adecuado, agentes antiestáticos y suavizantes tales como, por ejemplo, la esmectita; agentes blanqueadores; pigmentos; y/o agentes de matizado. Estos constituyentes deben ser especialmente estables con respecto a cualquier agente blanqueador empleado.

Si se usan tales compuestos auxiliares, estos se añaden en una cantidad total de un 0,1-20 % en peso, preferentemente de un 0,5-10 % en peso, especialmente de un 0,5-5 % en peso, basada en el peso total de la formulación detergente.

Además, el detergente opcionalmente puede comprender también enzimas. Las enzimas se pueden añadir con el fin de eliminar manchas. Las enzimas normalmente mejoran la acción sobre las manchas causadas por proteínas o almidón tales como, por ejemplo, sangre, leche, hierba o zumo de fruta. Enzimas preferentes son las celulasas y las proteasas, especialmente las proteasas. Las celulasas son enzimas que reaccionan con la celulosa y sus derivados y los hidrolizan para formar glucosa, celobiosa y celooligosacáridos. Las celulasas eliminan la suciedad y, además, tienen el efecto de potenciar el tacto suave del tejido.

Ejemplos de enzimas habituales incluyen, si bien no se limitan a las mismas, las siguientes: proteasas tales como las descritas en el documento US 6 242 405, columna 14, líneas 21 a 32; lipasas tales como las descritas en el documento US 6 242 405, columna 14, líneas 33 a 46; amilasas tales como las descritas en el documento US 6 242 405, columna 14, líneas 47 a 56; y celulasas tales como las descritas en el documento US 6 242 405, columna 14, líneas 57 a 64;

proteasas detergentes disponibles en el mercado, tales como Alcalase®, Esperase®, Everlase®, Savinase®, Kannase® y Durazym®, comercializadas por ejemplo, por NOVOZYMES A/S;

amilasas detergentes disponibles en el mercado, tales como Termamyl®, Duramyl®, Stainzyme®, Natalase®, Ban® y Fungamyl®, comercializadas por ejemplo, por NOVOZYMES A/S;

celulasas detergentes disponibles en el mercado, tales como Celluzyme®, Carezyme® y Endolase®, comercializadas por ejemplo, por NOVOZYMES A/S;

lipasas detergentes disponibles en el mercado, tales como Lipolase®, Lipolase Ultra® y Lipoprime®, comercializadas por ejemplo, por NOVOZYMES A/S;

manasas adecuadas tales como Mannanaway®, comercializada por NOVOZYMES A/S.

Las enzimas, cuando se usan, pueden estar presentes en una cantidad total de un 0,01 a un 5 % en peso, especialmente de un 0,05 a un 5 % en peso y, más especialmente, de un 0,1 a un 4 % en peso, basada en el peso total de la formulación detergente.

Otros aditivos preferentes para las composiciones de acuerdo con la invención son agentes fijadores de colorantes y/o polímeros que, durante el lavado de los textiles, evitan las manchas causadas por los colorantes en el agua de lavado que se han desprendido de los textiles en las condiciones de lavado. Tales polímeros son preferentemente polivinilpirrolidonas, polivinilimidazoles o N-óxidos de polivinilpiridina, que pueden haber sido modificados mediante la incorporación de sustituyentes aniónicos o catiónicos, especialmente aquellos que tienen un peso molecular en el

intervalo de 5000 a 60 000, más especialmente de 10 000 a 50 000. Si se usan tales polímeros, se emplean normalmente en una cantidad total de un 0,01 a un 5 % en peso, especialmente de un 0,05 a un 5 % en peso y, más especialmente, de un 0,1 a un 2 % en peso, basada en el peso total de la formulación detergente. Polímeros preferentes son los mencionados en el documento WO-A-02/02865 (véanse especialmente la página 1, último párrafo, y la página 2, primer párrafo) y los mencionados en el documento WO-A-04/05688.

Las composiciones de la invención del presente documento pueden contener también opcionalmente uno o más agentes quelantes de metales pesados, tal como hidroxietildifosfonato (HEDP). Más en general, agentes quelantes adecuados para su uso en el presente documento se pueden seleccionar entre el grupo que consiste en amino carboxilatos, amino fosfonatos, agentes quelantes aromáticos polifuncionalmente sustituidos y mezclas de los mismos. Otros agentes quelantes adecuados para su uso en el presente documento son la serie comercial DEQUEST, y los quelantes de Nalco, Inc.

Amino carboxilatos útiles como agentes quelantes opcionales incluyen etilendiaminotetraacetatos, N-hidroxietilendiaminotriacetatos, nitrilotriacetatos, etilendiaminotetrapropionatos, trietilentetraaminohexaacetatos, dietilentriaminopentaacetatos, y etanoldiglicinas, sales de metales alcalinos, amonio y amonio sustituido de los mismos, y mezclas de los mismos.

Los amino fosfonatos también son adecuados para su uso como agentes quelantes en las composiciones de la invención cuando se permiten al menos niveles bajos de fósforo total en composiciones detergentes, e incluyen etilendiamino-tetraquis(metilenfosfonatos).

Otros secuestrantes biodegradables son, por ejemplo, acetatos de aminoácidos, tales como Trilon M (BASF) y Dissolvine GL (AKZO), así como derivados del ácido asparagínico, tales como Baypure CX.

Preferentemente, los amino fosfonatos no contienen grupos alquilo o alquenoilo con más de aproximadamente 6 átomos de carbono.

Un quelante biodegradable altamente preferente para su uso en el presente documento es el disuccinato de etilendiamina ("EDDS").

Si se usan, estos agentes quelantes o secuestrantes de metales de transición selectivos comprenderán generalmente de aproximadamente un 0,001 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso, más preferentemente de aproximadamente un 0,05 % en peso a aproximadamente un 1 % en peso de las composiciones detergentes para el lavado de ropa del presente documento.

Las composiciones preferentes del presente documento pueden comprender adicionalmente un polímero dispersante. Cuando está presente, un polímero dispersante está normalmente a niveles en el intervalo de un 0 % en peso a aproximadamente un 25 % en peso, preferentemente de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 20 % en peso, más preferentemente de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 8 % en peso de la composición detergente.

Los polímeros adecuados preferentemente son al menos parcialmente neutralizados o sales de metales alcalinos, amonio o amonio sustituido (por ejemplo, mono-, di-, o trietanolamonio) de ácidos policarboxílicos. Las más preferentes son las sales de metales alcalinos, especialmente las sales de sodio. Aunque el peso molecular del polímero puede variar en un amplio intervalo, este es preferentemente de aproximadamente 1000 a aproximadamente 500 000, más preferentemente de aproximadamente 1000 a aproximadamente 250 000.

Ácidos monoméricos insaturados que se pueden polimerizar para formar polímeros dispersantes adecuados incluyen ácido acrílico, ácido maleico (o anhídrido maleico), ácido fumárico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácido mesacónico, ácido citracónico y ácido metilomalónico. La presencia de segmentos monoméricos que no contienen radicales carboxilato, tales como metil vinil éter, estireno, etileno, etc., es adecuada siempre que tales segmentos no constituyan más de aproximadamente un 50 % en peso del polímero dispersante.

Se pueden usar también copolímeros de acrilamida y acrilato que tienen un peso molecular de aproximadamente 3000 a aproximadamente 100 000, preferentemente de aproximadamente 4000 a aproximadamente 20 000, y un contenido de acrilamida inferior a aproximadamente un 50 % en peso, preferentemente inferior a aproximadamente un 20 % en peso del polímero dispersante. Lo más preferente es que tal polímero dispersante tenga un peso molecular de aproximadamente 4000 a aproximadamente 20 000, y un contenido de acrilamida de aproximadamente un 0 % en peso a aproximadamente un 15 % en peso, basado en el peso total del polímero.

Polímeros dispersantes particularmente preferentes son los copolímeros de poliacrilato modificados de bajo peso molecular. Tales copolímeros contienen como unidades monoméricas: a) de aproximadamente un 90 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso, preferentemente de aproximadamente un 80 % en peso a aproximadamente un 20 % en peso de ácido acrílico o sales del mismo y b) de aproximadamente un 10 % en peso a aproximadamente un 90 % en peso, preferentemente de aproximadamente un 20 % en peso a aproximadamente un

80 % en peso de un monómero acrílico sustituido o una sal del mismo y tienen la fórmula general: -  
 $[(C(R_a)C(R_b)(C(O)OR_c)]$  en la que las valencias aparentemente sin llenar están de hecho ocupadas por hidrógeno, y al menos uno de los sustituyentes  $R_a$ ,  $R_b$ , o  $R_c$ , preferentemente  $R_a$  o  $R_b$ , es un grupo alquilo o hidroxialquilo con de 1 a 4 átomos de carbono;  $R_a$  o  $R_b$  puede ser un hidrógeno y  $R_c$  puede ser un hidrógeno o una sal de un metal alcalino. El más preferente es un monómero acrílico sustituido en el que  $R_a$  es metilo,  $R_b$  es hidrógeno, y  $R_c$  es sodio.

Un polímero dispersante poliacrilato de bajo peso molecular adecuado tiene preferentemente un peso molecular inferior a aproximadamente 15 000, preferentemente de aproximadamente 500 a aproximadamente 10 000, siendo lo más preferente de aproximadamente 1000 a aproximadamente 5000. El copolímero poliacrilato más preferente para su uso en el presente documento tiene un peso molecular de aproximadamente 3500 y es la forma totalmente neutralizada del polímero que comprende aproximadamente un 70 % en peso de ácido acrílico y aproximadamente un 30 % en peso de ácido metacrílico.

Otros polímeros dispersantes útiles en el presente documento incluyen los polietilenglicoles y los polipropilenglicoles que tienen un peso molecular de aproximadamente 950 a aproximadamente 30 000.

Otros polímeros dispersantes adicionales útiles en el presente documento incluyen ésteres sulfato de celulosa tales como acetato sulfato de celulosa, sulfato de celulosa, sulfato de hidroxietilcelulosa, sulfato de metilcelulosa y sulfato de hidroxipropilcelulosa. El sulfato de celulosa sódico es el polímero más preferente de este grupo.

Otros polímeros dispersantes adecuados son los polisacáridos carboxilados, particularmente almidones, celulosas y alginatos.

Otro grupo adicional de dispersantes aceptables son los polímeros dispersantes orgánicos, tales como el poliaspartato.

Disolventes orgánicos que se pueden usar en las formulaciones detergentes para el lavado de ropa de acuerdo con la invención, especialmente cuando estas últimas están en forma líquida o en forma de pasta, incluyen alcoholes que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, especialmente metanol, etanol, isopropanol y terc-butanol, dioles que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, especialmente etilenglicol y propilenglicol, y mezclas de los mismos, y los éteres derivables de las clases de compuestos mencionadas. Tales disolventes miscibles con agua están presentes en las formulaciones para el lavado de ropa de acuerdo con la invención preferentemente en cantidades no superiores a un 20 % en peso, especialmente en cantidades de un 1 % en peso a un 15 % en peso.

Las formulaciones detergentes para el lavado de ropa pueden presentarse en una diversidad de formas físicas tales como, por ejemplo, gránulos en polvo, pastillas, gel y líquido. Ejemplos de los mismos incluyen, entre otros, polvos detergentes para el lavado de ropa de alto rendimiento convencionales, polvos detergentes para el lavado de ropa de alto rendimiento supercompactos, detergentes líquidos para el lavado de ropa de alto rendimiento convencionales, pastillas y geles altamente concentrados.

La formulación detergente para el lavado de ropa también puede estar en forma de un líquido acuoso que contiene de un 5 % en peso a un 90 % en peso, preferentemente de un 10 % en peso a un 70 % en peso de agua, o en forma de un líquido no acuoso que contiene no más de un 5 % en peso, preferentemente de un 0 % en peso a un 1 % en peso de agua. Las formulaciones detergentes para el lavado de ropa líquidas no acuosas pueden comprender otros disolventes como vehículos. Alcoholes primarios o secundarios de bajo peso molecular, por ejemplo, metanol, etanol, propanol e isopropanol, son adecuados para tal fin. El tensioactivo solubilizante usado es preferentemente un alcohol monohidroxilado aunque se pueden usar también polioles, tales como los que contienen de 2 a 6 átomos de carbono y de 2 a 6 grupos hidroxilo (por ejemplo, 1,3-propanodiol, etilenglicol, glicerol y 1,2-propanodiol). Tales vehículos se usan generalmente en una cantidad total de un 5 % en peso a un 90 % en peso, preferentemente de un 10 % en peso a un 50 % en peso, basada en el peso total de la formulación detergente para el lavado de ropa. Las formulaciones detergentes para el lavado de ropa se pueden usar también en la forma denominada "dosis líquida unitaria".

Las definiciones y preferencias dadas con anterioridad se aplican igualmente a todos los aspectos de la invención.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

Abreviaturas y reactivos:

GPC: cromatografía de permeación en gel

Patrón-PS: patrones de poliestireno para la calibración en la GPC, mbara = milibares de presión absoluta

SC = contenido de sólidos, medición mediante un secador halógeno de Mettler Toledo (a 150 °C, 0,5 g de muestra). (El resultado se obtiene como un % en peso).

THF: tetrahidrofurano

EtOH: etanol

MeOH: metanol

TFAA: anhídrido trifluoroacético

PTSA: ácido *para*-toluensulfónico monohidrato

MPA: acetato de 1-metoxi-2-propilo

5 n-BA: acrilato de n-butilo

PD: polidispersidad (la polidispersidad de una muestra se define como el peso molecular promedio en peso Mw dividido por Mn y da una indicación de lo estrecha que es una distribución)

4VP: 4-vinilpiridina, obtenible en la empresa Schenectady International. Alcohol cetílico (1-hexadecanol 98 % puro, obtenible en la empresa Cognis)

10 LIAL® 125 A: mezcla de alcoholes C<sub>12-15</sub> de cadena lineal y mono-ramificada de Sasol Olefins and Surfactants GmbH.

LuN400: Lupragen® N 400: N,N',N"-trimetilaminoetiletanolamina, obtenible en la empresa BASF

PCL1075: policaprolactona alfa-cetiloxi-, omega-hidroxi- con Mn de 1075 g/mol.

15 LuON70: Lutensol® ON 70 (polietilenglicol mono-isodecil éter con Mn de 466 g/mol, obtenible en la empresa BASF)

MPEG500 (polietilenglicol monometil éter con Mn de 500 g/mol, obtenible en la empresa Clariant)

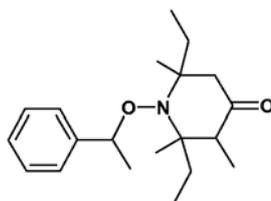
Solketal: mezcla racémica de glicerol protegido con el grupo isopropilideno, (+/-)-2,2-dimetil-4-hidroximetil-1,3-dioxolano

HEMO: N-hidroxietilmorfolina

20 LitOBu: Terc-butoxilato de litio obtenible en Aldrich Inc

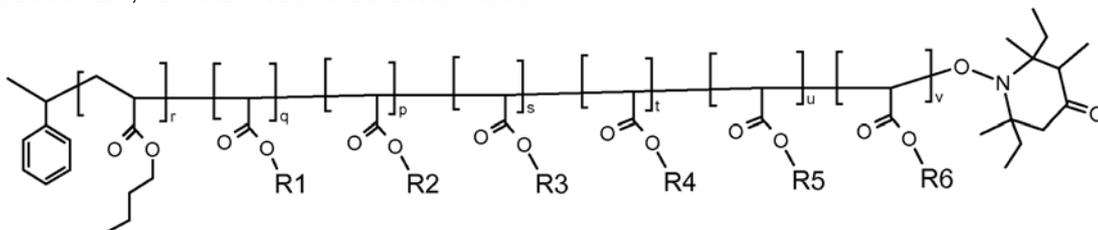
DOWEX 50WX8 es una resina ácida de intercambio iónico obtenible en la empresa DOW Para activar la resina Dowex, se sumergió esta durante una noche en una solución al 2 % de HCl, después se filtró, se lavó con agua y se secó en un horno a 80 °C.

25 NOR 01: regulador de la polimerización, que se prepara de acuerdo con el documento GB 2335190.



NOR 01

Estructura general idealizada de los copolímeros en peine basados en la polimerización por radicales libres controlada del nBA, obtenida mediante transesterificación:



30 La transesterificación se produce de forma aleatoria. Esto no lo reflejan de forma apropiada muchas de las fórmulas, de acuerdo con lo cual parecería que hay un bloque de ésteres butilo y un bloque de otros ésteres (R1 a R6). La fórmula general anterior significa que los ésteres están presentes de forma aleatoria y los índices muestran las cantidades molares aproximadas de los ésteres respectivos. Cabe señalar, sin embargo, que los nombres abreviados, por ejemplo poli(n-BA-co-MPEG500A) del Ejemplo A1 no mencionan los grupos terminales de ambos extremos del polímero, es decir, el grupo 1-fenil-etilo y el fragmento de NOR tal como se muestran en la fórmula general anterior. La designación "-co-" en los nombres abreviados indica que los monómeros que constituyen formalmente el polímero, en este ejemplo el n-BA y el MPEG500-acrilato, están presentes de forma aleatoria.

35 La designación "-b-", tal como se muestra en el Ejemplo B3, poli(n-BA-b-4VP), significa que el polímero consiste en dos bloques definidos, el primero de unidades de monómero n-BA y el segundo bloque de unidades de monómero 4-vinilpiridina.

45 Comportamiento de la solución de tipo LCST

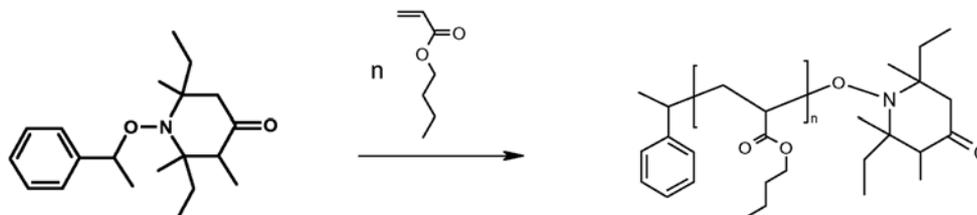
Si los polímeros obtenidos son solubles en agua, estos podrían mostrar un comportamiento de la solución de tipo LCST (LCST = *lower critical solution temperature* o temperatura crítica inferior de disolución), es decir, la solubilidad del polímero disminuye a medida que aumenta la temperatura. Por ejemplo, una solución al 1 % en peso del polímero final en agua desmineralizada es una solución transparente a temperatura ambiente, pero llega a ser turbia a temperaturas elevadas, por ejemplo por encima de 50 °C (= LCST). Análogamente, esta observación se puede efectuar en una solución de sal (por ejemplo, un 1 % de NaCl en agua) y normalmente para los polímeros obtenidos, la LCST en solución de sal podría ser menor que en agua desmineralizada. Los polímeros con una LCST inferior a la

TA se obtienen en forma de una emulsión en agua, los polímeros con una LCST superior a 85 °C siguen siendo una solución transparente a lo largo de la medición y no muestran una LCST en el intervalo de interés (de TA a 90 °C) para aplicaciones de lavado. Una indicación de > 85 °C significa que no se observa una LCST hasta la temperatura de medición máxima de 85 °C, lo que significa que la solución permanece transparente hasta 85 °C.

5

A) Preparación de polímeros y copolímeros

Ejemplo B1: Síntesis de un polímero poli(n-BA) lineal.



10

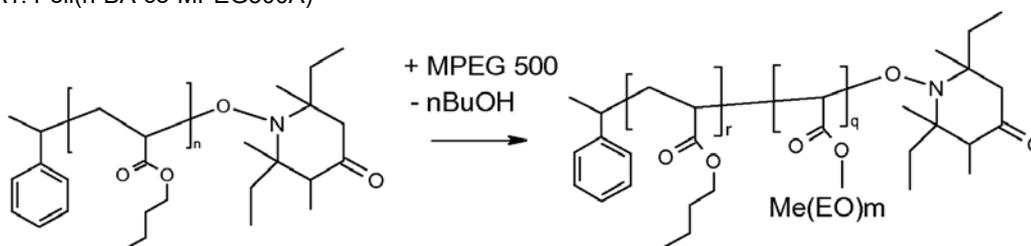
En un matraz de fondo redondo de 1000 ml y 3 bocas provisto de una barra de agitación magnética, un condensador, un termómetro y un embudo de adición, se añaden 150,10 g de acrilato de n-butilo (n-BA, 128,2 g/mol), 8,55 g de NOR 01 (317,5 g/mol) y 122,13 g de MPA, se desgasifican tres veces con N<sub>2</sub>/vacío y se polimerizan a 135 °C en atmósfera de N<sub>2</sub> hasta que se alcanza una conversión de aproximadamente un 8 % en moles. Se añaden lentamente 338,89 g de n-BA a la reacción con un embudo de adición y se polimerizan a 135 °C en atmósfera de N<sub>2</sub> hasta que se alcanza una conversión de aproximadamente un 48 % en moles (mediante medición del SC). Los monómeros residuales y los disolventes se separan mediante destilación a 80 °C y 1,2 kPaA (12 mbara).

15

20

Se obtiene un total de 291,29 g de un polímero líquido claro amarillento. GPC (THF, Patrón-PS, Mn = 7800 g/mol, PD = 1,27). De acuerdo con el análisis por <sup>1</sup>H-RMN, el grado de polimerización es 78.

Ejemplo A1: Poli(n-BA-co-MPEG500A)



25

Transesterificación usando MPEG500

En un matraz de 100 ml equipado con un agitador de hélice superior y una columna de destilación con enfriamiento de hielo seco y acetona, se añaden 37,0 g de poli(n-BA) de acuerdo con el ejemplo B1 y 17,89 g de MPEG500 (Mn = 500 g/mol, 10 % en moles basado en la cantidad original de ésteres de n-butilo) y se secan mediante desgasificación a 60 °C durante 60 min a 6 kPaA (60 mbara). La masa de reacción transparente en el matraz se calienta hasta 135 °C. Se añaden dos porciones de 93 mg de LiOtBu durante 4,5 h a 130-135 °C. El n-butanol formado (aprox. 2,50 g) se separa mediante destilación a presión reducida (10 kPaA (100 mbara)).

30

35

Se obtienen 50,10 g de poli(n-BA-co-MPEG500A), A1, en forma de un líquido viscoso de color marrón. Mn = 12 900 g/mol, PD = 1,4. Los análisis mediante GPC y <sup>1</sup>H-RMN indican una conversión casi cuantitativa del poliglicol. SC = 98,0 %.

40

El polímero A1 se emulsionaba a temperatura ambiente como una solución al 1 % en agua. Se observó el mismo comportamiento en una solución de NaCl, con la diferencia de que a 50 °C el polímero precipitaba.

Ejemplos A2 a A6

45

De modo análogo al descrito para el polímero A1, los polímeros A2 a A6 se preparan con las relaciones molares indicadas en la Tabla 1.

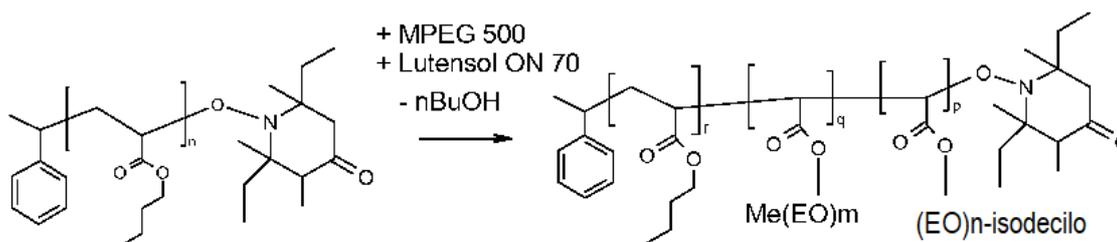
Tabla 1: preparación de copolímeros en peine que contienen cadenas laterales de MPEG500

Ejemplo	r	q	Mn g/mol	PD	LCST 1) en H <sub>2</sub> O 2) en 1 % de NaCl	1 % en peso solubilidad a TA 1) en H <sub>2</sub> O 2) 1 % de NaCl
A1	68	10	12 900	1,40	< TA < TA	emulsión emulsión
A2	58	20	14 080	1,38	> 85 °C 55 °C	transparente transparente
A3	48	30	14 780	1,36	> 85 °C 60 °C	transparente transparente
A4	38	40	11 760	1,50	> 85 °C > 85 °C	transparente transparente
A5	28	50	10 390	1,46	85 °C 80 °C	transparente transparente
A6	18	60	9590	1,34	> 85 °C 85 °C	transparente transparente

WO: r (moles de unidades ésteres de n-butilo), q (moles de unidades R1) MPEG 500

5 Los polímeros resultantes forman también soluciones al 5 % en peso transparentes en los siguientes disolventes orgánicos: acetato de butilo, MPA, metoxipropanol, butilglicol y xileno.

Ejemplo A7: Poli(n-BA-co-MPEG500A-co-LuON70A)



10 Co-transesterificación usando MPEG500 y Lutensol® ON 70 (alcohol iso-C10 etoxilado)

15 En un matraz de 100 ml equipado con un agitador de hélice superior y una columna de destilación con enfriamiento de hielo seco y acetona, se añaden 25,0 g de poli(n-BA) de acuerdo con el ejemplo B1 y 24,17 g de MPEG500 (Mn = 500 g/mol, 20 % en moles basado en la cantidad original de ésteres de n-butilo) y 11,26 g de Lutensol® ON 70 (Mn aprox. 466 g/mol, 10 % en moles basado en la cantidad original de ésteres de n-butilo), y se secan mediante desgasificación a 60 °C durante 60 min a 6 kPaA (60 mbara). La masa de reacción transparente en el matraz se calienta hasta 135 °C. Se añaden cuatro porciones de 108 mg de LiOtBu durante 6 h a 130-135 °C. El n-butanol formado (aprox. 5,3 g) se separa mediante destilación a presión reducida (5 kPaA (50 mbara)).

20 Se obtienen 52,46 g de poli(n-BA-co-MPEG500A-co-LuON70A), A7, en forma de un líquido viscoso de color marrón. Mn = 14 330 g/mol, PD = 1,6. Los análisis mediante GPC y 1H-RMN indican una conversión casi cuantitativa de los glicol éteres. SC = 98,0 %.

25 El polímero A7 es una solución transparente a temperatura ambiente en forma de una solución al 1 % en peso en agua. En una solución al 1 % de NaCl se observa una LTCS a 85 °C.

Ejemplos A8 a A11

30 De modo análogo al descrito para el polímero A7, se prepararon los polímeros A8 a A11 que contenían Lutensol® ON 70 con las relaciones molares indicadas en la Tabla 2.

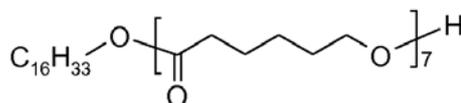
Tabla 2: preparación de copolímeros en peine que contienen cadenas laterales de Lutensol ON 70

Ej.	r	q	p	Mn g/mol	PD	LCST 1) en H <sub>2</sub> O 2) en 1 % de NaCl	1 % en peso solubilidad a TA 1) en H <sub>2</sub> O 2) en 1 % de NaCl
A7	48	20	10	14 330	1,56	> 85 °C 85 °C	transparente transparente
A8	38	20	20	15 200	1,49	> 85 °C 65 °C	transparente transparente

A9	28	20	30	16 370	1,39	> 85 °C < TA	transparente emulsión
A10	48	0	30	16 400	1,60	< TA n.d.	emulsión no soluble
A11	18	0	60	17 100	1,69	< TA n.d.	emulsión no soluble

Leyenda: r (moles de unidades ésteres de n-butilo), q (moles de unidades R1) MPEG 500, p (moles de unidades R2) Lutensol® ON 70

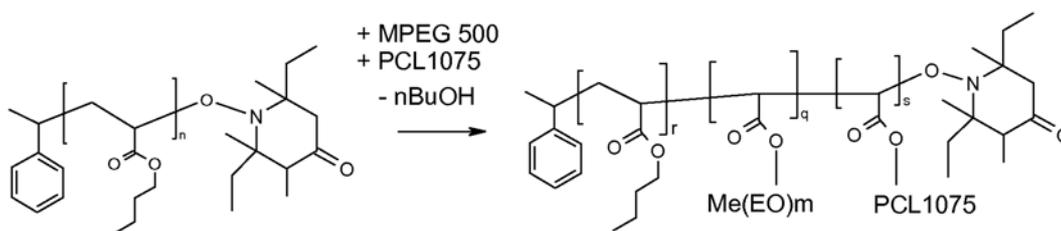
Ejemplo B2: Síntesis de PCL1075 monool.



5 En un matraz de 500 ml equipado con un agitador de hélice superior, se disponen 49,73 g de alcohol cetílico (MW = 242,5 g/mol, 1 equivalente molar) y 171,3 g de épsilon-caprolactona (MW = 114, 7,3 equivalentes molares) y se calientan hasta 170 °C en una atmósfera de nitrógeno seco. Se añaden dos gotas (aprox. 100 mg) de catalizador dilaurato de dibutilestano a 170 °C y el contenido se agita posteriormente durante 8 horas hasta que se alcanza un  
10 SC > 98 % en peso. El polímero incoloro resultante se enfría a 80 °C y se vierte en frasco de vidrio, donde solidifica hasta dar 219 g de un sólido blanco ceroso.

La <sup>1</sup>H-RMN muestra una conversión total de la policaprolactona monool, y el número de OH se determina en 52,02 mg KOH/g, un SC de 98,57 % y un color Gardner < 1.

15 Ejemplo A12: Poli(n-BA-co-MPEG500A-co-PCL1075A)



20 Co-transesterificación usando MPEG500 y PCL1075

En un matraz de 100 ml equipado con un agitador de hélice superior y una columna de destilación con enfriamiento de hielo seco y acetona, se añaden 20,0 g de poli(n-BA) de acuerdo con el ejemplo B1 y 19,34 g de MPEG500 (Mn = 500 g/mol, 20 % en moles basado en la cantidad original de ésteres de n-butilo) y 20,11 g de PCL1075 (ejemplo B2) (Mn aprox. 1075 g/mol, 10 % en moles basado en la cantidad original de ésteres de n-butilo) y se secan mediante  
25 desgasificación a 60 °C durante 60 min a 6 kPaA (60 mbara). La masa de reacción transparente en el matraz se calienta hasta 135 °C. Se añaden cuatro porciones de 100 mg de LiOtBu durante 6 h a 130-135 °C. El n-butanol formado (aprox. 4,3 g) se separa mediante destilación a presión reducida (5 kPaA (50 mbara)).

30 Se obtienen 52,31 g de poli(n-BA-co-MPEG500A-co-PCL1075A), A12, en forma de un líquido viscoso de color marrón. Mn = 22 560 g/mol, PD = 1,69. Los análisis mediante GPC y <sup>1</sup>H-RMN indican una conversión > 95 % del MPEG500 y el poliéster. SC = 98,3 %

35 El polímero A12 forma una emulsión tanto en agua como en una solución al 1 % de NaCl, y en esta última precipita a 60 °C.

Ejemplo A13: Poli(n-BA-co-MPEG500A-co-PCL1075A)

Transesterificación consecutiva usando MPEG500 y PCL1075

40 En un matraz de 100 ml equipado con un agitador de hélice superior y una columna de destilación con enfriamiento de hielo seco y acetona, se añaden 20,0 g de poli(n-BA) de acuerdo con el ejemplo B1 y 19,34 g de MPEG500 (Mn = 500 g/mol, 20 % en moles basado en la cantidad original de ésteres de n-butilo) y se secan mediante desgasificación a 60 °C durante 60 min a 6 kPaA (60 mbara). La masa de reacción transparente en el matraz se calienta hasta  
45 135 °C. Se añaden tres porciones de 93 mg de LiOtBu durante 5,5 h a 130-135 °C. Tras terminar la conversión (no hay formación de n-butanol), se añaden 20,11 g de PCL1075 (ejemplo B2) (Mn aprox. 1075 g/mol, 10 % en moles basado en la cantidad original de ésteres de n-butilo) a la masa de reacción y la transesterificación continúa a 135 °C durante otras 4 horas con adición de tres porciones de 93 mg de LiOtBu. La cantidad total de n-butanol

formado (aprox. 4,3 g) se separa mediante destilación a presión reducida (5 kPaA (50 mbara)). Se obtienen 51,39 g de poli(n-BA-co-MPEG500A-co-PCL1075A), A13, en forma de un líquido viscoso de color marrón. Mn = 22 690 g/mol, PD = 1,78. Los análisis mediante GPC y <sup>1</sup>H-RMN indican una conversión > 95 % del MPEG500 y el poliésterol. SC = 98,4 %.

El polímero A13 forma una emulsión traslúcida en agua a TA, que se hace turbia a 65 °C, mientras que en una solución al 1 % de NaCl a TA se forma una emulsión y el polímero precipita a 60 °C.

Ejemplos A14 a A15

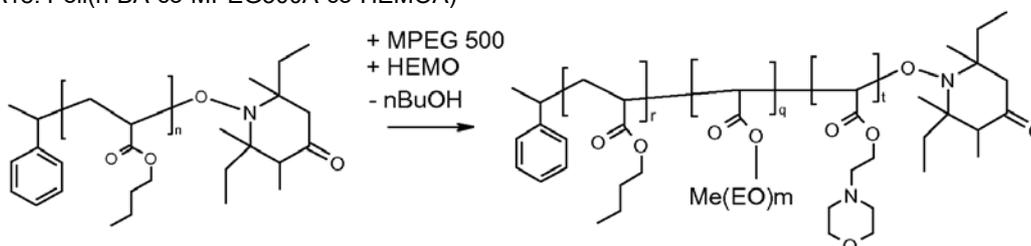
De modo análogo al descrito para el polímero A13, se preparan los polímeros A14 a A15 y A25 que contienen PCL1075 con las relaciones molares indicadas en la Tabla 3.

Tabla 3: preparación de copolímeros en peine que contienen cadenas laterales de PCL1075

Ej.	r	q	p	s	Mn g/mol	PD	LCST	1 % en peso solubilidad a TA
							1) en H <sub>2</sub> O 2) en 1 % de NaCl	1) en H <sub>2</sub> O 2) en 1 % de NaCl
A12	48	20	0	10	22 560	1,69	< TA < TA	emulsión emulsión precip. 60 °C
A13	48	20	0	10	22 690	1,78	< TA < TA	emulsión emulsión precip. 60 °C
A14	38	20	0	20	28 290	1,57	< TA < TA	emulsión emulsión precip. 60 °C
A15	38	20	0	30	31 700	1,44	n.d. n.d.	no soluble no soluble
A25	38	0	20	20	13 770	1,60	80 °C < TA	transparente emulsión

Leyenda: r (moles de unidades ésteres de n-butilo), q (moles de unidades R1) MPEG 500, p (moles de unidades R2) Lutensol® ON 70, s (moles de unidades R3) PCL 1075

Ejemplo A18: Poli(n-BA-co-MPEG500A-co-HEMOA)



Co-transesterificación usando MPEG500 y HEMO

En un matraz de 100 ml equipado con un agitador de hélice superior y una columna de destilación con enfriamiento de hielo seco y acetona, se añaden 27,0 g de poli(n-BA) de acuerdo con el ejemplo B1, 26,11 g de MPEG500 (Mn = 500 g/mol, 20 % en moles basado en la cantidad original de ésteres de n-butilo) y 3,42 g de HEMO (MW = 131 g/mol, 10 % en moles basado en la cantidad original de ésteres de n-butilo) y se secan mediante desgasificación a 80 °C durante 60 min a 8 kPaA (80 mbara). La masa de reacción transparente en el matraz se calienta hasta 135 °C. Se añaden cuatro porciones de 98 mg de LiOtBu durante 6 h a 130-135 °C. El n-butanol formado (aprox. 5,8 g) se separa mediante destilación a presión reducida (4,5 kPaA (45 mbara)).

Se obtienen 49,0 g de poli(n-BA-co-MPEG500A-co-HEMOA), A18, en forma de un líquido viscoso de color marrón. Mn = 11 430 g/mol, PD = 1,76. Los análisis mediante GPC y <sup>1</sup>H-RMN indican una conversión > 95 % del MPEG500. SC = 98,2 %.

El polímero A18 no muestra una LCST inferior a 85 °C en agua pura, pero sí una LCST de 60 °C en 1 % de NaCl.

Ejemplos A19 a A24

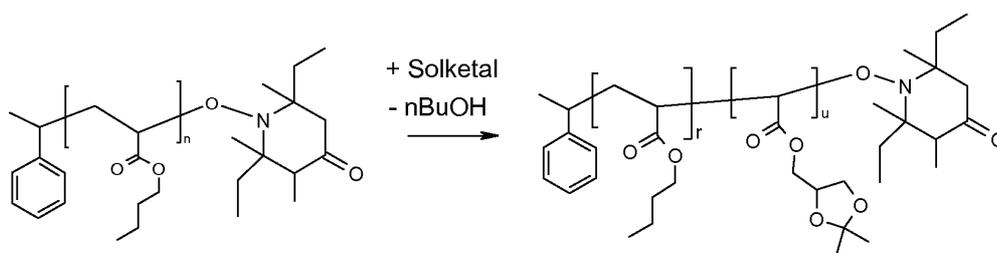
De modo análogo al descrito para el polímero A18, los polímeros A19 a A24 que contienen HEMO se preparan con las relaciones molares indicadas en la Tabla 4.

Tabla 4: preparación de copolímeros en peine que contienen cadenas laterales de HEMO

Ej.	r	q	p	s	t	Mn g/mol	PD	LCST	
								1) en H <sub>2</sub> O	2) en 1 % de NaCl
A18	48	20	0	0	10	11 430	1,76	> 85 °C 60 °C	transparente transparente
A19	38	20	0	0	20	12 540	1,62	> 85 °C 65 °C	transparente transparente
A20	28	20	0	0	30	11 590	1,74	> 85 °C 70 °C	transparente transparente
A21	18	0	0	0	60	7500	1,47	< TA < TA	emulsión emulsión
A22	38	10	10	10	10	17 460	1,50	< TA n.d.	emulsión no soluble
A23	18	15	15	15	15	9510	1,16	< TA < TA	emulsión emulsión
A24	38	0	20	0	20	27 320	1,47	< TA n.d.	emulsión no soluble

Leyenda: r (moles de unidades ésteres de n-butilo), q (moles de unidades R1) MPEG 500, p (moles de unidades R2) Lutensol® ON 70, s (moles de unidades R3) PCL 1075, t (moles de unidades R4) HEMO

Ejemplo A26: Poli(n-BA-co-SolketalA)



5

Transesterificación usando Solketal ((+/-)-2,2-dimetil-4-hidroxiometil-1,3-dioxolano. En un matraz de 100 ml equipado con un agitador de hélice superior y una columna de destilación con enfriamiento de hielo seco y acetona, se añaden 40,0 g de poli(n-BA) de acuerdo con el ejemplo B1 y 25,56 g de Solketal (Mn = 132 g/mol, 50 % en moles basado en la cantidad original de ésteres de n-butilo) y se secan mediante desgasificación a 80 °C durante 60 min a 8 kPaA (80 mbara). La masa de reacción transparente en el matraz se calienta hasta 135 °C. Se añaden cinco porciones de 100 mg de LiOtBu durante 13 h a 130-135 °C. El n-butanol formado (aprox. 14,3 g) se separa mediante destilación a presión reducida (6 kPaA (60 mbara)).

10

Se obtienen 43,1 g de poli(n-BA-co-SolketalA), A26, en forma de un líquido viscoso de color marrón. Mn = 10 470 g/mol, PD = 1,57. El SC se determina en 96,9 %. Los análisis mediante GPC y <sup>1</sup>H-RMN indican una conversión total del Solketal sin desprotección del diol.

15

El polímero A26 no muestra solubilidad en agua pura ni en una solución al 1 % de NaCl.

20

Ejemplos A27 a A31

De modo análogo al descrito para el polímero A26, los polímeros A27 a A31 que contienen HEMO se preparan con las relaciones molares indicadas en la Tabla 5.

25

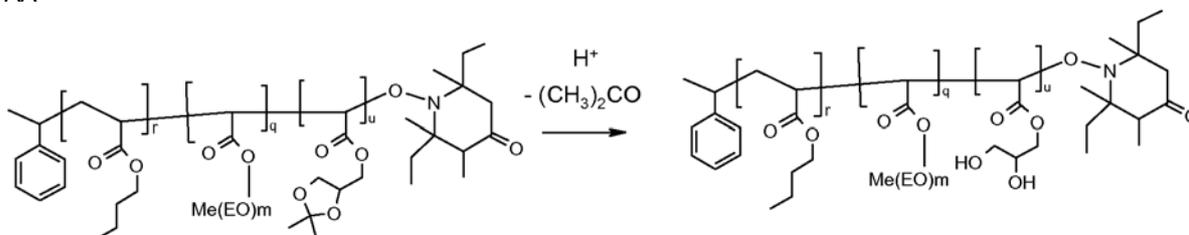
Tabla 5: preparación de copolímeros en peine que contienen cadenas laterales de Solketal

Ej.	r	q	t	u	Mn g/mol	PD	LCST	
							1) en H <sub>2</sub> O	2) en 1 % de NaCl
A26	28	0	0	50	10 470	1,57	n.d. n.d.	no soluble no soluble
A27	28	0	0	50	11 560	1,83	n.d. n.d.	no soluble no soluble
A28	28	0	25	25	9050	1,53	n.d. n.d.	no soluble no soluble
A29	58	10	0	10	11 740	1,54	< TA < TA	emulsión emulsión

A30	43	20	0	15	11 030	1,51	> 85 °C 55 °C	transparente transparente
A31	28	30	0	20	9920	1,45	75 °C 65 °C	transparente transparente

Leyenda: r (moles de unidades ésteres de n-butilo), q (moles de unidades R1) MPEG 500, t (moles de unidades R4) HEMO, u (moles de unidades R5) Solketal

Ejemplo A32: Desprotección del poli(n-BA-co-MPEG500A-co-SolektalA) a poli(n-BA-co-MPEG500A-co-glicerilA) con TFAA



5 En un matraz de 100 ml equipado con un agitador de hélice superior se disuelven 5,5 g de polímero de acuerdo con el ejemplo A30 en 11,0 g de THF, 11,0 g de H<sub>2</sub>O y 5,0 g de MeOH. Se añaden a temperatura ambiente 1,1 g de anhídrido trifluoroacético (MW = 230), seguido de calentamiento hasta 80 °C y agitación del contenido durante 18 h. La solución de color marrón resultante se analiza mediante RMN para asegurar que han desaparecido todos los grupos acetal. La solución de polímero se concentra a presión reducida (10 kPaA (100 mbara)) hasta un SC de 94,5 % para dar 4,5 g de un líquido viscoso de color marrón. Mn = 10 770 g/mol, PD = 1,50. La <sup>1</sup>H-RMN indicaba una desprotección total de las unidades Solketal.

15 El polímero A32 muestra una LCST de 55 °C en agua pura y de 50 °C en una solución al 1 % de NaCl.

Ejemplo A35: Desprotección del poli(n-BA-co-MPEG500A-co-SolektalA) a poli(n-BA-co-MPEG500A-co-glicerilA) con Dowex

20 En un matraz de 100 ml equipado con un agitador de hélice superior se disuelven 5,55 g de polímero de acuerdo con el ejemplo A29 en 11,1 g de THF, 11,1 g de H<sub>2</sub>O y 5,0 g de EtOH. Se añaden a temperatura ambiente 1,1 g de DOWEX 50WX8 (resina ácida), seguido de calentamiento hasta 80 °C y agitación del contenido durante 18 h. A la solución de color marrón resultante se le añade otra porción de DOWEX 50WX8 (1,1 g), seguida de 1,0 g de H<sub>2</sub>O. Después de otras 18 h de agitación a 80 °C, la solución de polímero se filtra y se concentra a presión reducida (10 kPaA (100 mbara)) hasta un SC de 98,8 % para dar 4,3 g de un líquido viscoso de color marrón. Mn = 13 200 g/mol, PD = 1,62. La <sup>1</sup>H-RMN indicaba una desprotección total de las unidades Solketal. El polímero A35 se convierte en una emulsión tanto en agua pura como en una solución al 1 % de NaCl.

Ejemplo A37: Desprotección del poli(n-BA-co-MPEG500A-co-SolektalA) a poli(n-BA-co-MPEG500A-co-glicerilA) con una combinación de TFAA y PTSA

30 En un matraz de 100 ml equipado con un agitador de hélice superior se disuelven 12,5 g de polímero de acuerdo con el ejemplo A31 en 6,5 g de THF, 0,65 g de H<sub>2</sub>O y 6,0 g de EtOH. A temperatura ambiente se añaden 0,185 g de anhídrido trifluoroacético (MW = 230) y 0,75 g de ácido *para*-toluensulfónico monohidrato (MW = 190), seguido de calentamiento hasta 80 °C y agitación del contenido durante 18 h. Se añade otra porción de PTSA y TFAA (las mismas cantidades) y 2,0 g de agua, y se agita durante otras 18 h a 80 °C. Por último, la solución de polímero se concentra a presión reducida (10 kPaA (100 mbara)) hasta un SC de 96,5 % para dar 10,9 g de un líquido viscoso de color marrón. Mn = 8670 g/mol, PD = 1,49. La <sup>1</sup>H-RMN indicaba una desprotección total de las unidades Solketal.

40 El polímero resultante muestra una LCST de 55 °C en agua pura y de 50 °C en una solución al 1 % de NaCl.

Ejemplos A33 a A38

De modo análogo al descrito para el polímero A32, los polímeros A33 a A38 se preparan a partir de los precursores de la Tabla 6.

45

Tabla 6: preparación de copolímeros en peine que contienen cadenas laterales de glicerilo

Ej.	precursor	r	q	u	Condiciones del ejemplo	Mn g/mol	PD	LCST 1) en H <sub>2</sub> O 2) en 1 % de NaCl	1 % en peso solubilidad a TA 1) en H <sub>2</sub> O 2) en 1 % de NaCl
A32	A30	43	20	15	A32 con TFFA	10 770	1,50	55 °C 50 °C	transparente transparente
A33	A31	28	30	20	A32 con TFFA	7810	1,41	60 °C 55 °C	transparente transparente
A35	A29	60	10	8	A35 con Dowex	13 200	1,62	TA TA	emulsión emulsión
A37	A31	28	30	20	A32 con TFFA/PTSA	8670	1,49	60 °C 55 °C	transparente transparente
A38	A31	30	30	18	A35 con Dowex	9050	1,24	65 °C 65 °C	transparente transparente

Leyenda: r (moles de unidades ésteres de n-butilo), q (moles de unidades R1) MPEG 500, u (moles de unidades R5) Glicerilo

Ejemplo A34: Preparación de poli(n-BA-co-HEMO[H<sup>+</sup>]A-co-glicerilA)

5 En un matraz de 100 ml equipado con un agitador de hélice superior se disuelven 5,55 g de polímero de acuerdo con el ejemplo A28 en 11,1 g de THF, 11,1 g de H<sub>2</sub>O y 5,0 g de EtOH. Se añaden a temperatura ambiente 1,1 g de TFAA (MW = 230), seguido de calentamiento hasta 80 °C y agitación del contenido durante 18 h. La solución de polímero se concentra a presión reducida (10 kPaA (100 mbara)) hasta un SC de 95,5 % para dar 5,1 g de un líquido viscoso de color marrón. Mn = 5340 g/mol, PD = 2,16. La <sup>1</sup>H-RMN indica una desprotección total de las unidades Solketal, parte de los grupos HEMO (25 %) se obtienen en forma de trifluoroacetatos.

El polímero A34 tiene una LCST superior a 85 °C tanto en agua pura como en una solución al 1 % de NaCl, mientras que el polímero de partida A28 no muestra solubilidad en ninguno de los dos medios.

15 Ejemplo A39: Preparación de poli(n-BA-co-HEMOcuat<sup>+</sup>]A-co-glicerilA)

En un matraz de 100 ml equipado con un agitador de hélice superior se disuelven 5,0 g de polímero de acuerdo con el ejemplo A18 en 10,0 g de H<sub>2</sub>O, y se añaden 1,42 g de bromuro de etilo (MW = 109, 50 % en moles con respecto a las unidades HEMO) a temperatura ambiente. La solución transparente se agita durante 6 h a TA, y posteriormente se vierte en frasco de vidrio, sin ninguna elaboración posterior (rendimiento de 15,97 g). El contenido de sólidos de del 28,5 %. Debido a la insolubilidad del polímero cuaternizado en THF, el análisis mediante GPC no se puede llevar a cabo.

El polímero A39 tiene una LCST superior a 85 °C tanto en agua pura como en una solución al 1 % de NaCl.

25 Ejemplo A40

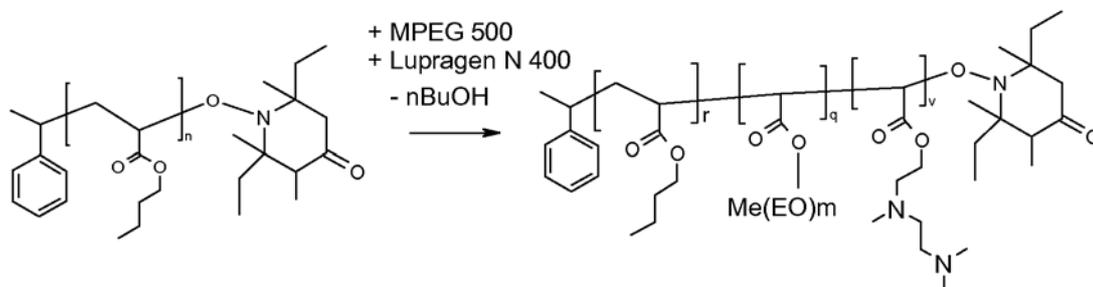
De modo análogo al descrito para el polímero A39, el polímero A40 se prepara a partir del ejemplo A21 tal como se indica en la Tabla 7.

Tabla 7: preparación de copolímeros en peine que contienen grupos HEMO cuaternizados con bromuro de etilo

Ej.	precursor	r	q	u	Nivel de cuaternización de las unidades u	SC de la solución	LCST 1) en H <sub>2</sub> O 2) en 1 % de NaCl	1 % en peso solubilidad a TA 1) en H <sub>2</sub> O 2) en 1 % de NaCl
A39	A18	48	20	10	50 % en moles EtBr	28,5 % en peso	> 85 °C > 85 °C	transparente transparente
A40	A21	18	0	60	8,3 % en moles EtBr	19,5 % en peso	n.d. n.d.	2 fases

Leyenda: r (moles de unidades ésteres de n-butilo), q (moles de unidades R1) MPEG 500, u (moles de unidades R4) HEMO

Ejemplo A51: Poli(n-BA-co-MPEG500A-co-LuN400A)



5 Co-transesterificación usando MPEG500 y Lupragen® N 400

En un matraz de 100 ml equipado con un agitador de hélice superior y una columna de destilación con enfriamiento de hielo seco y acetona, se añaden 27,0 g de poli(n-BA) de acuerdo con el ejemplo B1, 26,11 g de MPEG500 (Mn = 500 g/mol, 20 % en moles basado en la cantidad original de ésteres de n-butilo) y 3,82 g de Lupragen® N 400 (Mn = 146 g/mol, 10 % en moles basado en la cantidad original de ésteres de n-butilo) y se secan mediante desgasificación a 70 °C durante 60 min a 10 kPaA (100 mbara). La masa de reacción transparente en el matraz se calienta hasta 135 °C. Se añaden cuatro porciones de 100 mg de LiOtBu durante 6 h a 130-135 °C. El n-butanol formado (aprox. 5,8 g) se separa mediante destilación a presión reducida (8 kPaA (80 mbara)).

15 Se obtienen 48,57 g de poli(n-BA-co-MPEG500A-co-LuN400A) en forma de un líquido viscoso de color marrón. Mn = 16 760 g/mol, PD = 1,88. Los análisis mediante GPC y <sup>1</sup>H-RMN indican una conversión > 95 % del MPEG-OH y el aminoalcohol. SC = 97,8 %.

Ejemplos A52 a A54

20 De modo análogo al descrito para el polímero A51, los polímeros A52 a A54 que contienen Lupragen N 400 se preparan con las relaciones molares indicadas en la Tabla 8.

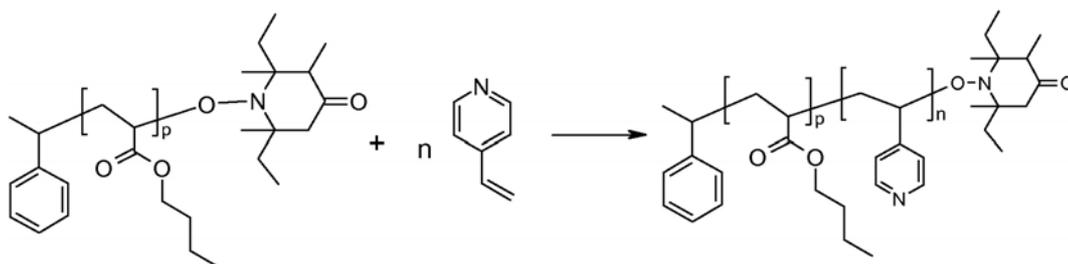
Tabla 8: preparación de copolímeros en peine que contienen cadenas laterales de Lupragen N 400

Ej.	r	q	v	Mn g/mol	PD
A51	48	20	10	16 760	1,88
A52	58	20	30	12 520	2,17
A53	48	0	30	8170	1,97
A54	38	0	40	7770	1,95

Leyenda: r (moles de unidades ésteres de n-butilo), q (moles de unidades R1) MPEG 500, v (moles de unidades R2) Lupragen® N 400

25

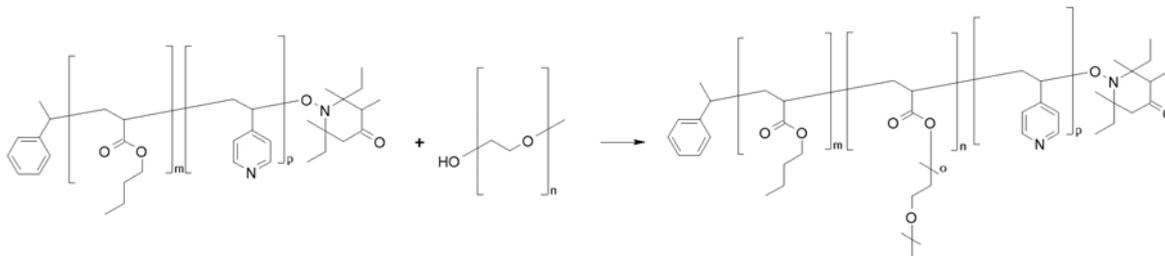
Ejemplo B3: Síntesis de un copolímero de bloque lineal poli(nBA-b-4VP)



30 En un matraz de fondo redondo de 500 ml y 3 bocas provisto de una barra de agitación magnética, un condensador y un termómetro, se añaden 214,18 g de poli(n-BA) de acuerdo con el ejemplo B1 con un grado de polimerización de 74 unidades de nBA (por <sup>1</sup>H-RMN), 70,90 g de 4-vinilpiridina (4VP, MW = 105 g/mol) y 79,70 g de MPA, se desgasifican tres veces con N<sub>2</sub>/vacío y se polimerizan a 125 °C en atmósfera de N<sub>2</sub> durante 8 h. Los monómeros residuales y los disolventes se separan mediante destilación a 80 °C y 1,2 kPaA (12 mbara) hasta que se alcanza un SC de > 98 % y posteriormente se diluye hasta un SC de 80 % con 60,0 g de MPA para dar B3 (302,2 g) en forma de un líquido viscoso de color naranja amarillento. Se analiza una pequeña muestra del polímero sin disolvente mediante GPC (THF, Patrón-PS, Mn = 8600 g/mol, PD = 1,24). La longitud de los bloques se determina mediante <sup>1</sup>H-RMN en 73 unidades de nBA y 15 unidades de 4VP.

40

Ejemplo C1: poli([n-BA-co-MPEG500A]-b-4VP)



5 En un matraz de 350 ml equipado con una barra de agitación magnética y una columna de destilación con enfriamiento de hielo seco y acetona, se mezclan 150,0 g de poli(n-BA-b-4VP) en MPA, preparado de acuerdo con el ejemplo B3 (80 % de sólidos) con 80,0 g de MPEG 500. A 90 °C, el disolvente se separa mediante destilación a presión reducida, y se calienta posteriormente a 130 °C al vacío (2 kPaA (20 mbara)) durante una hora para eliminar las trazas de humedad. Se añaden tres porciones de 800 mg de LiOtBu durante 6 h a 115-130 °C. El n-butanol formado (aprox. 11,8 g) se separa mediante destilación a presión reducida (2 kPaA (20 mbara)). El producto final (188,2 g, líquido de color marrón) se diluye al 50 % en peso con H<sub>2</sub>O. Los análisis mediante GPC y 1H-RMN indican una conversión completa del MPEG500. GPC: Mn = 9120 g/mol, PD = 1,87. El polímero C1 es una solución transparente en agua (10 % en peso) a temperatura ambiente y mostraba una LCST por encima de 65 °C.

15 Ejemplos C2 a C4

De modo análogo al descrito para el polímero C1, se prepararon los polímeros de bloque C2 a C4 que contenían MPEG 500 con las relaciones molares indicadas en la Tabla 9.

20 Tabla 9: preparación de copolímeros de bloque que contienen cadenas laterales de MPEG500

Ej.	m	n	p	Mn g/mol	PD	LCST en H <sub>2</sub> O	10 % en peso solubilidad a TA en H <sub>2</sub> O
C1	58	15	15	9120	1,87	65 °C	transparente
C2	45	28	15	8960	1,81	83 °C	transparente
C3	33	40	15	9260	1,58	> 85 °C	transparente
C4	23	50	15	6360	1,61	> 85 °C	transparente

Leyenda: m (moles de unidades ésteres de n-butilo), n (moles de unidades) MPEG 500, p (moles de unidades) 4VP

B) Resultados de aplicación

25 Ensayo del efecto de liberación de la suciedad de los copolímeros en peine de acuerdo con la invención en detergentes

Se trata un paño de 5 g de tejido de poliéster blanco (WfK 30A) en 100 ml de agua de lavado. El agua de lavado contiene agua con una dureza de 16° alemanes, un agente de lavado convencional (Detergente WOB de referencia líquido convencional AATCC 2003 n.º de orden 08804) en una concentración de 4,7 g/l y, opcionalmente, 0,094 g/l de uno de los polímeros activos de la invención. El tratamiento se lleva a cabo en un vaso de precipitados de acero en un aparato LINITEST durante 30 minutos a 40 °C. Después de esto, los textiles se aclaran debajo del grifo de agua, se centrifugan y se secan durante 30 min a 45 °C. Este procedimiento se repite 2 veces (por tanto 3 ciclos de prelavado en total) con el mismo paño pero con nueva agua de lavado.

35 Posteriormente se dejan aclimatar los paños durante 2 h a temperatura ambiente y después se mancha cada uno de ellos con 50 µl de aceite de motor sucio que se aplica con una pipeta. Las manchas se dejan secar durante la noche a temperatura ambiente. Al día siguiente se mide la luminosidad Y (CIE) de las manchas con un espectrómetro de remisión GRETAG SPM100. Posteriormente cada paño ensuciado se lava en un vaso de precipitados Linitest en 100 ml de agua de lavado en las mismas condiciones y en la misma composición de agua de lavado que las descritas anteriormente para el ciclo de prelavado. Seguidamente los paños se secan durante 30 min a 45 °C y se dejan aclimatar durante 2 horas a temperatura ambiente antes de medir la luminosidad Y de las manchas.

45 La diferencia de luminosidad Y de las manchas de aceite de motor sucio antes y después del lavado se denomina DY y da una medida del rendimiento de lavado del agua de lavado. Los valores de DY para varios polímeros de los tipos A, B o C se muestran en la Tabla B1.

Tabla B1: Resultados de rendimiento en ensayos de liberación de la suciedad

Polímero	DY
Sin polímero (referencia)	13,1
C1	15,7
A1	19,4
A7	15,9
A12	19,3
A18	15,0
A21	20,0
A22	16,8
A39	16,1
A40	17,6
A51	21,2
A52	19,1
A53	19,6
A54	19,8

Se observa un aumento significativo de la mejora de la luminosidad DY de las manchas de aceite de motor sucio para los copolímeros de la invención.

5

#### Ensayo del efecto antirredeposición de los copolímeros de la invención en detergentes

Se prepara un agua de lavado que contiene agua con una dureza de 16° alemanes, un agente de lavado convencional (Detergente WOB de referencia líquido convencional AATCC 2003 n.º de orden 08804) en una concentración de 4,7 g/l, hollín (Corax N765) en una concentración de 0,03 g/l y, opcionalmente, 0,075 g/l de uno de los polímeros activos de la invención. Las aguas de lavado se agitan en primer lugar con un agitador magnético durante 10 min, después se tratan en un baño de ultrasonidos durante 10 min y, por último, se agitan de nuevo durante 10 min con un agitador magnético. Se vierten con agitación 100 g del agua de lavado en un vaso de precipitados de un aparato Linitest y se añade un paño de 5 g de tejido de algodón blanco (WfK 13AK). Los vasos de precipitados se cierran y el algodón blanco se trata durante 30 min a 40 °C en el agua de lavado. Después de esto, los textiles se aclaran debajo del grifo de agua, se centrifugan y se secan durante 30 min a 45 °C. Este procedimiento se repite 2 veces (por tanto 3 ciclos de lavado en total) con el mismo paño de algodón pero con nueva agua de lavado y nuevo hollín. A continuación se mide la luminosidad Y (CIE) de los paños con un espectrómetro de remisión DATA-COLOR Spectra Flash SF500.

20

La luminosidad Y de los paños de algodón tras los tres ciclos de lavado es una medida del rendimiento antirredeposición del agua de lavado, que contiene el copolímero de la invención. Cuando los paños se lavan de la misma manera pero sin añadir el hollín, los paños tienen una luminosidad Y de aproximadamente 89.

Los valores de Y para varios polímeros de los tipos A, B o C se muestran en la Tabla B2.

25

Tabla B2: Resultados de rendimiento en ensayos de liberación de la suciedad

Polímero	Y (después)
Sin polímero (referencia)	67,4
Carboximetilcelulosa de sodio	72,5
C1	76,8
C2	76,1
C4	75,2
A1	73,5
A12	78,3
A20	74,1
A39	70,9
A51	70,4

Se observa un aumento significativo de la luminosidad Y de los paños de algodón tras tres ciclos de lavado para las aguas de lavado que contienen los copolímeros de la invención. En muchos casos se observa, incluso, una mejora significativa con respecto a la carboximetilcelulosa de sodio, el estado de la técnica actual.

30

## REIVINDICACIONES

1. Uso de uno o más copolímeros de bloque o en peine como agentes antirredeposición de la suciedad y agentes de liberación de la suciedad en procesos de lavado de ropa acuosos en los que los copolímeros de bloque o en peine se han preparado en una primera etapa a) mediante polimerización por radicales libres controlada de un éster de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> de ácido acrílico o metacrílico;
- 5 y en una segunda etapa b) se ha modificado en una reacción de transesterificación de análogos de polímeros con un alcohol primario o secundario para formar un copolímero de bloque o en peine;
- 10 en el que el copolímero de bloque o en peine se ha preparado en la etapa a) a partir de acrilato de n-butilo; y en el que el alcohol primario o secundario de la etapa b) es un etoxilato de fórmula (A) R<sub>A</sub>-[O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-OH (A) en la que R<sub>A</sub> es un alquilo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada, con 1-22 átomos de carbono, o alquilarilo o dialquilarilo con hasta 24 átomos de carbono y n es de 1 a 150;
- 15 conteniendo un alcohol primario o secundario al menos un grupo amino terciario; tal como N,N,N'-trimetilaminoetil-etanolamina; N-hidroxi-etilmorfolina; o un alcohol primario cuya cadena está interrumpida por al menos un grupo éster tal como policaprolactona α-cetiloxi, -ω-hidroxi con un peso molecular de 750 a 2500 g/mol.
- 20 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el copolímero de bloque o en peine tiene una polidispersidad PD de 1,0 a 2,5.
3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el copolímero de bloque o en peine tiene propiedades anfífilas.
- 25 4. Un método para prevenir la redeposición de la suciedad sobre textiles y para la liberación de la suciedad de textiles en procesos de lavado de ropa acuosos, comprendiendo dicho método aplicar un copolímero de bloque o en peine que se ha preparado en una primera etapa a) mediante polimerización por radicales libres controlada de un éster de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> de ácido acrílico o metacrílico;
- 30 y en una segunda etapa b) se ha modificado en una reacción de transesterificación de análogos de polímeros con un alcohol primario o secundario para formar un copolímero de bloque o en peine;
- en el que el copolímero de bloque o en peine se ha preparado en la etapa a) a partir de acrilato de n-butilo; y en el que el alcohol primario o secundario de la etapa b) es un etoxilato de fórmula (A) R<sub>A</sub>-[O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-OH (A) en la que R<sub>A</sub> es un alquilo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada, con 1-22 átomos de carbono, o alquilarilo o dialquilarilo con hasta 24 átomos de carbono y n es de 1 a 150;
- 35 conteniendo un alcohol primario o secundario al menos un grupo amino terciario; tal como N,N,N'-trimetilaminoetil-etanolamina; N-hidroxi-etilmorfolina; o un alcohol primario cuya cadena está interrumpida por al menos un grupo éster tal como policaprolactona α-cetiloxi, -ω-hidroxi con un peso molecular de 750 a 2500 g/mol.
- 40 5. Composiciones detergentes para el lavado de ropa que comprenden:
- 45 I) de un 1 a un 50 % en peso, basado en el peso total de la composición, A) de al menos un tensioactivo;
- II) de un 0 a un 70 % en peso, basado en el peso total de la composición, B) de al menos una sustancia adyuvante de detergencia;
- 50 III) de un 0 a un 30 % en peso basado en el peso total de la composición, C) de al menos un peróxido y/o una sustancia formadora de peróxido;
- IV) de un 0,05 a un 10 % en peso, preferentemente de un 0,05 a un 5 % en peso, más preferentemente de un 0,1 a un 4 % en peso, basado en el peso total de la composición, D) de al menos un copolímero de bloque o en peine tal como se ha definido anteriormente;
- V) de un 0 a un 60 % en peso, basado en el peso total de la composición, E) de al menos un aditivo adicional;
- VI) de un 0 a un 90 % en peso, basado en el peso total de la composición, F) de agua.