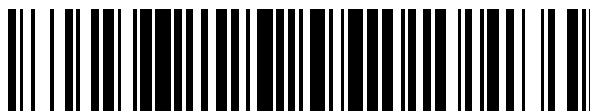


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 791 849**

51 Int. Cl.:

**C08F 216/14** (2006.01)

**C08F 220/38** (2006.01)

**C11D 3/37** (2006.01)

**C08F 220/06** (2006.01)

**C08F 220/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.08.2012 PCT/CN2012/080819**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.03.2014 WO14032267**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2012 E 12870332 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020 EP 2890773**

54 Título: **Detergentes para lavado de ropa y composiciones limpiadoras que comprenden polímeros que contienen grupos carboxilo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**06.11.2020**

73 Titular/es:

**THE PROCTER & GAMBLE COMPANY (100.0%)  
One Procter & Gamble Plaza  
Cincinnati, OH 45202, US**

72 Inventor/es:

**WANG, XIAOLI;  
LOUGHNANE, BRIAN JOSEPH;  
LIU, XIAOYAN;  
DUPONT, JEFFREY SCOTT;  
YONEDA, ATSURO y  
MICHITAKA, DAISUKE**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

ES 2 791 849 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

Detergentes para lavado de ropa y composiciones limpiadoras que comprenden polímeros que contienen grupos carboxilo

5 **Campo de la invención**

La presente invención se enmarca en el ámbito de los detergentes para lavado de ropa o de las composiciones limpiadoras. En particular, se refiere a un producto detergente granulado que comprende polímeros que contienen grupos carboxilo que comprenden relaciones específicas de unidades estructurales derivadas de: (i) un monómero que contienen un enlace éter, (ii) un monómero que contiene un grupo ácido sulfónico y (iii) un monómero basado en acrílico; y con un peso molecular específico promedio en peso de aproximadamente 20.000 a 60.000; para un rendimiento de limpieza mejorado y/o aumentado, preferiblemente, mantenimiento de blancura y antirredeposición de la suciedad. La presente invención también abarca procesos para elaborar, y métodos para utilizar, detergentes para lavado de ropa y composiciones limpiadoras.

15 **Antecedentes de la invención**

Una mejor eliminación/reducción de suciedades y/o manchas (*p. ej.*, manchas orgánicas), mantenimiento de blancura y/o suspensión de arcilla son propiedades deseables para detergentes para lavado de ropa y para composiciones limpiadoras. De forma típica, el agua de lavado utilizada con detergentes para lavado de ropa o composiciones limpiadoras puede contener contaminantes naturales (*p. ej.*, calcio, hierro, bario, bicarbonato, carbonato, óxido, oxilato, sulfato, fosfato, cinc, etc.) que se combinan químicamente en el lavado para formar precipitados insolubles. Además, el agua de lavado puede contener contaminantes insolubles (*p. ej.*, arcilla, sílice, óxidos de hierro, etc.) que pueden sedimentarse fuera del agua y depositarse en el artículo textil y/o en diversas superficies del material que se está limpiando, durante el lavado. Estos precipitados y materiales inertes pueden acumularse en las superficies de tejidos y materiales para formar residuos y/o depósitos, afectando de este modo negativamente a su apariencia de blancura y, por lo tanto, al rendimiento general de limpieza.

Además, las demandas actuales del mercado son de productos para lavado de ropa y composiciones limpiadoras con sostenibilidad ambiental mejorada (*p. ej.*, eliminación de aditivos reforzantes de la detergencia de tipo fosfato) y/o ahorros de energía (*p. ej.*, formulados para agua de lavado reutilizada, por ejemplo, agua reutilizada en una bañera) sin afectar negativamente al rendimiento de limpieza (*p. ej.*, mantenimiento de blancura, eliminación de manchas, antirredeposición de la suciedad, etc.). Por supuesto, esto conlleva un desafío adicional ya que el agua de lavado reutilizada tiende a tener inconvenientes, tales como aumento de componentes de suciedad a los tejidos/materiales en el agua de lavado reutilizada, y niveles elevados de dureza del agua como resultado de, por ejemplo, un calentamiento repetido.

En condiciones de dureza de agua elevada, los tensioactivos aniónicos se unen con los iones de calcio y/o magnesio más fácilmente disponibles, reduciendo la capacidad limpiadora (*es decir*, reduciendo la capacidad inhibidora de la deposición y eliminación de manchas). La floculación de las partículas de suciedad tiende también a producirse fácilmente en condiciones de dureza elevada del agua, y da lugar al oscurecimiento del tejido/material por la redeposición de suciedades. En particular, la disminución de blancura se hará más dramática a lo largo de múltiples ciclos de lavado.

Además, existen retos prácticos para proporcionar un rendimiento de limpieza suficiente para ciertos comportamientos de lavado de los consumidores, por ejemplo, condiciones de lavado diluidas debido a cantidades insuficientes de detergente para lavado de ropa o de composición limpiadora y/o un uso de volumen excesivo de agua. Tanto las limitaciones de costes como las limitaciones de capacidad de carga significan que seguir aumentando la cantidad de ingredientes detergentes o de activos de limpieza en el producto para lavado de ropa o en la composición limpiadora formulados no es una opción viable, sino que son necesarias mejoras adicionales para satisfacer estas necesidades.

De forma típica, los polímeros de acrilato han sido útiles como dispersantes eficaces para la suspensión y eliminación de materiales en forma de partículas. Por ejemplo, Acusol 445™ (Rohm and Haas), un homopolímero de ácido acrílico con un peso molecular de 4500 g/mol, proporciona beneficios de limpieza por adsorción a la superficie de suciedad cargada, a través de su funcionalidad de acrilato, para eliminar la suciedad del agua de lavado. Sin embargo, el bajo peso molecular de Acusol 445™ es insuficiente para transmitir una estabilización estérica significativa de partículas de suciedad primarias en el agua de lavado para evitar la agregación de las partículas de suciedad.

Una forma de mejorar la funcionalidad de acrilato es mediante la modificación con monómeros no iónicos para asegurar una estabilización estérica suficiente, mientras que la sulfonación es otra forma de transmitir más estabilización electrostática una vez que los polímeros se absorben en la superficie de la suciedad. Las publicaciones PCT WO2010/024448, Yoneda, A., y col., y WO2010/04468, Dupont, J.S., y col., describen polímeros que contienen grupos carboxilo como copolímeros que contienen grupos hidrófobos que comprenden determinadas relaciones molares de: (i) un monómero que contienen un enlace éter, (ii) un monómero que contiene un grupo carboxílico y (iii) un monómero que contiene un grupo de ácido sulfónico; y que tiene un intervalo de peso molecular promedio de 2000-200.000, para reducir/evitar la precipitación del tensioactivo. Sin embargo, ninguna de las solicitudes describe intervalos de peso molecular preferidos para los polímeros útiles para una mejor eliminación de

suciedad y manchas, mantenimiento de blancura y/o suspensión de arcilla, preferiblemente cuando se formulan en productos para su uso en condiciones de lavado de elevada dureza del agua en condiciones diluidas.

5 Por lo tanto, no todos los polímeros convencionales que contienen grupos carboxilo y composiciones que contienen estos polímeros satisfacen la necesidad reciente, es decir, un alto rendimiento en un ambiente lo suficientemente acuoso. Por lo tanto, se requieren mejoras adicionales para proporcionar detergentes para lavado de ropa y composiciones limpiadoras que comprendan polímeros adecuados para satisfacer el desafío de sostenibilidad ambiental y/o eficiencia energética.

10 Por tanto existe la necesidad de un detergente para lavado de ropa o composición limpiadora que tenga un rendimiento de limpieza superior al que ha existido anteriormente. En particular, el detergente para lavado de ropa o composición limpiadora con una mejor antirredeposición de la suciedad y/o mantenimiento de blancura, suficiente para impedir que las partículas de suciedad y/o agregados vuelvan a unirse a las superficies de tejido/material que se lavan, preferiblemente en condiciones de lavado de agua dura y/o a lo largo de múltiples ciclos de lavado.

15 También existe la necesidad de un detergente para lavado de ropa o composición limpiadora que tenga una mejor ventaja de eliminación de la suciedad o manchas, preferiblemente eficaz sobre las manchas orgánicas.

20 También es deseable que el detergente para lavado de ropa o composición limpiadora tengan suficiente capacidad limpiadora en un intervalo de hábitos de lavado del consumidor, por ejemplo, condiciones de lavado diluidas y/o uso de agua de lavado reciclada.

US-2011/245132 y US-2012/157649 se refieren a composiciones que comprenden polímeros.

### Sumario de la invención

25 En un primer aspecto, la presente invención está dirigida a un detergente para lavado de ropa o composición limpiadora que comprendan un polímero que contiene grupos carboxilo que muestre una capacidad mejorada antirredeposición de la suciedad cuando se formula en un producto, preferiblemente, un producto detergente para lavado de ropa para el lavado de tejido. Los inventores identificaron un polímero que contiene grupos carboxilo  
30 que comprende relaciones específicas de una unidad estructural derivada de: (i) un monómero (A) que contiene un enlace éter, (ii) una unidad estructural derivada de un monómero (B) que contiene un grupo de ácido sulfónico y una unidad estructural derivada de un monómero (C) basado en ácido acrílico; y con un peso molecular específico promedio en peso de aproximadamente 20.000 a 60.000; de manera que cuando se formulan en el detergente para lavado de ropa o en la composición limpiadora mejoran su capacidad limpiadora, por ejemplo, el  
35 mantenimiento de la blancura, la eliminación de suciedad y de manchas, y la suspensión de arcillas.

40 En una realización, el detergente para lavado de ropa o composición limpiadora comprende además un aducto de un sulfito de hidrógeno al monómero (C) basado en ácido acrílico, que es adecuado como control para ajustar el peso molecular del polímero al nivel deseado para mejorar la capacidad limpiadora.

45 En otro aspecto adicional, se describe el proceso para elaborar detergente para lavado de ropa o las composiciones limpiadoras que comprenden de forma eficiente el polímero que contiene grupos carboxilo.

Estas y otras características de la presente invención serán evidentes para el experto en la técnica tras examinar la siguiente descripción detallada cuando se considera junto con las reivindicaciones adjuntas.

### Breve descripción de los dibujos

50 Aunque la memoria descriptiva concluye con reivindicaciones que especialmente apuntan y reivindican de forma distintiva la invención, se cree que la invención se entenderá mejor a partir de las figuras adjuntas, en donde:

la Fig. 1 muestra el impacto del peso molecular promedio en peso en el mantenimiento de blancura del Ejemplo 4.

### Descripción detallada de la invención

55 Como se utiliza en la presente memoria, los artículos “un” y “una” cuando se utilizan en una reivindicación significan uno o más de lo reivindicado o descrito.

60 Como se utiliza en la presente memoria, el término “composición limpiadora” significa una composición líquida o sólida e incluye especialmente: composición limpiadora de superficies duras; agentes para el lavado manual de vajillas o agentes para el lavado de vajillas de acción suave, especialmente los de tipo muy espumante; agentes para lavado de vajillas a máquina; composiciones para la higiene personal; composiciones para la higiene de mascotas; composiciones para el cuidado del automóvil; y composiciones y para la higiene doméstica. En una realización, la composición limpiadora de la presente invención es una composición limpiadora para superficies duras, preferiblemente en donde la  
65 composición limpiadora para superficies duras impregna un sustrato de material no tejido.

Como se utiliza en la presente memoria, el término “detergente para lavado de ropa” significa una composición líquida o sólida, e incluye, salvo que se indique lo contrario, agentes de limpieza universales granulados o en forma de polvo o de limpieza intensiva, especialmente detergentes de limpieza, así como auxiliares de limpieza tales como aditivos blanqueantes o tipos de pretratamiento. En una realización, el detergente para lavado de ropa es una composición detergente sólida para lavado de ropa y, preferiblemente, una composición detergente en forma de partículas para lavado de ropa de flujo libre (es decir, un producto detergente granular).

Como se utiliza en la presente memoria, los términos “dureza del agua” o “tolerante a la dureza” significan calcio sin formar complejos (es decir,  $\text{Ca}^{2+}$ ) procedente del agua y/o suciedad sobre tejidos/materiales sucios; de forma más general y más típica, “dureza del agua” incluye también otros cationes que no han formado complejos (p. ej.,  $\text{Mg}^{2+}$ ) que tienen el potencial de precipitar en condiciones alcalinas, y que tienden a reducir la tensioactividad y capacidad limpiadora de los tensioactivos. Además, las expresiones “alta dureza de agua” y “elevada dureza del agua” pueden usarse de forma indistinta, y son expresiones relativas para los fines de la presente invención, y se pretende querer decir al menos “12 gramos por galón de agua, (unidades gpg, “dureza en granos estadounidenses”) del ion calcio”.

Como se utiliza en la presente memoria, el término “peso molecular promedio” se refiere al peso molecular promedio de las cadenas de polímero en una composición de polímero. Además, el “peso molecular promedio en peso” (“ $P_m$ ”) puede calcularse utilizando la ecuación:

$$P_m = (\sum_i N_i M_i^2) / (\sum_i N_i M_i)$$

En donde  $N_i$  es el número de moléculas que tienen un peso molecular  $M_i$ . El peso molecular promedio en peso debe medirse mediante el método descrito en la sección Métodos de ensayo.

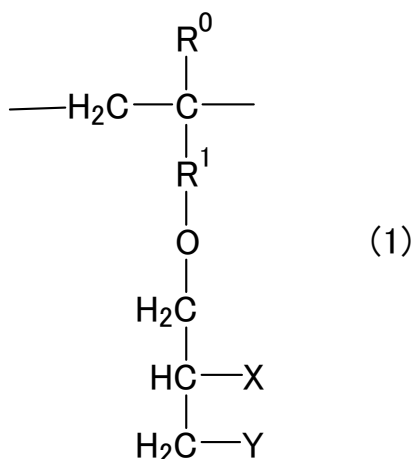
Como se utiliza en la presente memoria, el término “mantenimiento de blancura” significa la capacidad de los polímeros que contienen grupos carboxilo o detergente para lavado de ropa o composición limpiadora que comprenden los polímeros de la presente invención para impedir o reducir la pérdida de blancura en superficies de tejidos/material limpios asociada al lavado.

Como se utiliza en la presente memoria, el término “antirredeposición de la suciedad” significa la capacidad del polímero de impedir que los componentes de suciedad vuelvan a unirse a fibras o materiales durante el tratamiento de lavado con agua. En el contexto de condiciones de agua de dureza alta, la capacidad antirredeposición de la suciedad, preferiblemente debe ser mejor que los polímeros de poliacrilato existentes, con intervalos de peso molecular más bajo, para lograr una mejor capacidad limpiadora, por ejemplo, un mantenimiento mejorado de la blancura, debe medirse con el método descrito en la sección Métodos de ensayo.

Como se usa en la presente memoria, el término “manchas orgánicas” significa manchas derivadas de arcilla, suciedad por proteínas y suciedad oxidable, preferiblemente en presencia de impurezas de metales de transición.

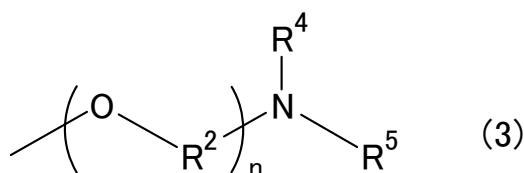
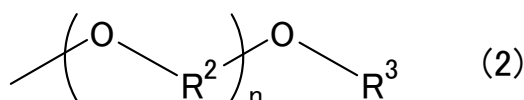
Se entiende que deben utilizarse los ensayos que se describen en la sección Métodos de ensayo de la presente solicitud para determinar los valores respectivos de los parámetros de la presente invención tal y como se describe y reivindica dicha invención en la presente memoria.

Específicamente, la presente invención proporciona un detergente para lavado de ropa o composición limpiadora que comprende un polímero que contiene grupos carboxilo, que incluye: una unidad estructural (a) derivada de un monómero (A) que contiene un enlace éter representado por la fórmula (1) que se muestra a continuación; una unidad estructural (b) derivada de un monómero (B) que contiene un grupo ácido sulfónico; y una unidad estructural (c) derivada de un monómero (C) basado en ácido acrílico. La unidad estructural (a) está presente a un nivel de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 10 % en masa respecto al 100 % en masa de todas las unidades estructurales derivadas de todos los monómeros en el polímero que contiene grupos carboxilo; la unidad estructural (b) está presente a un nivel de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 30 % en masa respecto al 100 % en masa de todas las unidades estructurales derivadas de todos los monómeros en el polímero que contiene grupos carboxilo; y la unidad estructural (c) está presente a un nivel de aproximadamente 55 % a aproximadamente 99 % en masa respecto al 100 % en masa de todas las unidades estructurales derivadas de todos los monómeros en el polímero que contiene grupos carboxilo. El polímero que contiene grupos carboxilo tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 60.000.



En la fórmula (1), R<sup>0</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R<sup>1</sup> representa un grupo CH<sub>2</sub>, un grupo CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, o un enlace directo; X representa un grupo hidroxilo o un grupo representado por la siguiente fórmula (2) o (3):

5



10

en donde los R<sup>2</sup>, que pueden ser el mismo o distinto, representan un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>; n representa un número de adición promedio de moles de un grupo oxialquileo (-O-R<sup>2</sup>-) y es 0 a 5; y R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> representan independientemente un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

Y representa un grupo hidroxilo o un grupo representado por la fórmula (2) o (3); y uno de X e Y es un grupo hidroxilo, y el otro es un grupo representado por la fórmula (2) o (3).

15

La presente invención proporciona también un detergente para lavado de ropa o composición limpiadora que comprende la composición de polímero que contiene grupos carboxilo, como se ha descrito anteriormente en la presente memoria, y un aducto de un sulfito de hidrógeno al monómero (C) basado en ácido acrílico. El aducto está presente a un nivel de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 1,5 % en masa respecto al 100 % en masa del contenido de sólidos de la composición de polímero que contiene grupos carboxilo.

20

Polímero que contiene grupos carboxilo

25

El polímero que contiene grupos carboxilo (a continuación en la memoria, también recibe el nombre "polímero") incluye una unidad estructural (a) a un nivel de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 15 % en masa, una unidad estructural (b) a un nivel de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 30 % en masa, y una unidad estructural (c) a un nivel de aproximadamente 55 % a aproximadamente 99 % en masa, respecto al 100 % en masa de todas las unidades estructurales derivadas de todos los monómeros en el polímero que contiene grupos carboxilo (a continuación en la memoria, también reciben el nombre "todas las unidades estructurales"). La unidad estructural (a) se deriva de un monómero (A) que contiene un enlace éter, la unidad estructural (b) se deriva de un monómero (B) que contiene un grupo ácido sulfónico, y la unidad estructural (c) se deriva de un monómero (C) basado en ácido acrílico. El peso molecular promedio en peso del polímero que contiene grupos carboxilo es de 20.000 a 60.000.

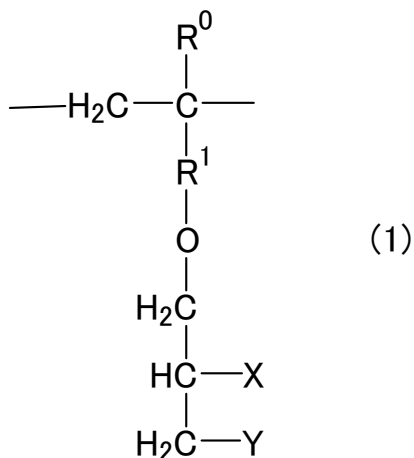
30

Monómero (A) que contiene un enlace éter

35

El polímero que contiene grupos carboxilo de la presente invención es un polímero que incluye esencialmente una unidad estructural (a) derivada de monómero (A) que contiene enlaces éter [a continuación en la memoria mencionado también reciben el nombre de "monómero (A)"].

La unidad estructural (a) derivada de un enlace éter que contiene monómero (A) está representada por la fórmula (1), y corresponde a una unidad estructural derivada de un monómero (A) que contiene un enlace éter descrito más adelante representado por la fórmula (4) en la que el doble enlace carbono-carbono se convierte en un enlace simple.

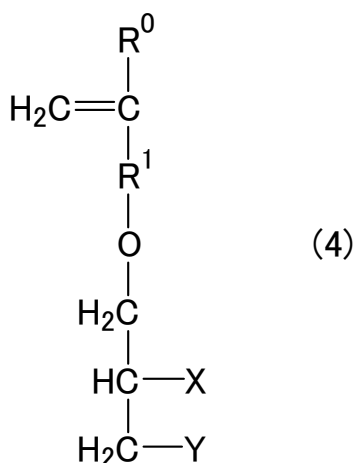


5 En la fórmula (1),  $\text{R}^0$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;  $\text{R}^1$  representa un grupo  $\text{CH}_2$ , un grupo  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ , o un enlace directo; X representa un grupo hidroxilo o un grupo representado por la fórmula (2) o (3); Y representa un grupo hidroxilo o un grupo representado por la fórmula (2) o (3); y uno de X e Y es un grupo hidroxilo, y el otro es un grupo representado por la fórmula (2) o (3).

10 En las fórmulas (2) y (3), los  $\text{R}^2$ , que pueden ser el mismo o distinto, representan un grupo alquileo  $\text{C}_2\text{-C}_4$ ; n representa un número de adición promedio de moles de un grupo oxialquileo ( $-\text{O}-\text{R}^2-$ ) y es 0 a 5; y  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  y  $\text{R}^5$  representan independientemente un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ .

15 Debido a la presencia del grupo hidrófobo representado por la fórmula (2) o (3), la unidad estructural (a) tiene una capacidad de adsorción a suciedad unida a fibras y similares. Además, debido a la presencia de la unidad estructural (a), el polímero que contiene grupos carboxilo tiene capacidad de adsorberse a suciedades hidrófobas y muestra una notable capacidad antirre deposición de la suciedad contra suciedades hidrófobas.

20 Ejemplos del monómero (A) que contiene un enlace éter incluyen monómeros representados por la fórmula (4).



25 En la fórmula (4),  $\text{R}^0$ ,  $\text{R}^1$ , X e Y se definen todos como anteriormente para la fórmula (1). Cuando  $\text{R}^1$  en la fórmula (4) representa un enlace directo,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^0)\text{-R}^1\text{-O-}$  en la fórmula (4) es  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^0)\text{-O-}$ . Lo mismo es aplicable a la fórmula (1).

30  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^0)\text{-R}^1$ - es un grupo metililo cuando  $\text{R}^0$  y  $\text{R}^1$  son un grupo metilo y un grupo  $\text{CH}_2$ , respectivamente.  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^0)\text{-R}^1$ - es un grupo isoprenilo cuando  $\text{R}^0$  y  $\text{R}^1$  son un grupo metilo y un grupo  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ , respectivamente.  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^0)\text{-R}^1$ - es un grupo isopropenilo cuando  $\text{R}^0$  y  $\text{R}^1$  son un grupo metilo y un enlace directo, respectivamente.  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^0)\text{-R}^1$ - es un grupo alilo cuando  $\text{R}^0$  y  $\text{R}^1$  son un átomo de hidrógeno y un grupo  $\text{CH}_2$ , respectivamente.  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^0)\text{-R}^1$ - es un grupo butenilo cuando  $\text{R}^0$  y  $\text{R}^1$  son un átomo de hidrógeno y un grupo  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ , respectivamente.  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^0)\text{-R}^1$ - es un grupo vinilo cuando  $\text{R}^0$  y  $\text{R}^1$  son un átomo de hidrógeno y un enlace directo, respectivamente.

$H_2C=C(R^0)-R^1$  es preferiblemente un grupo isoprenilo, un grupo metalilo, un grupo alilo, o un grupo vinilo. En términos de mejora en la polimerizabilidad,  $H_2C=C(R^0)-R^1$  Es más preferiblemente un grupo isoprenilo, un grupo metalilo, o un grupo alilo, y aún más preferiblemente un grupo isoprenilo o un grupo metalilo.

5 X e Y en las fórmulas (1) y (4) representan independientemente un grupo hidroxilo o un grupo representado por la fórmula (2) o (3). Uno de X e Y es un grupo hidroxilo, y el otro es un grupo representado por la fórmula (2) o (3).

10 En las fórmulas (2) y (3), los  $R^2$ , que pueden ser el mismo o distintos, representan un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>. Ejemplos de grupos alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> incluyen grupos etileno, propileno y butileno. En términos de mejora en la polimerizabilidad del monómero (A) que contiene un enlace éter, son preferibles grupos alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> tales como los grupos etileno y propileno. Pueden incluirse uno o más de los grupos alquileo.

15 El número n en las fórmulas (2) y (3) representa un número promedio de adición de moles del grupo oxialquileo (-O-R<sup>2</sup>-) y es de 0 a 5. En términos de detergencia y/o capacidad limpiadora frente a manchas de barro, n es preferiblemente de 0 a 4, más preferiblemente de 0 a 3, aún más preferiblemente de 0 a 2, especialmente preferiblemente 0 o 1 y con máxima preferencia 0.

20  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  en las fórmulas (2) y (3) representan independientemente un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Ejemplos de grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> incluyen grupos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y t-butilo. Estos grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> pueden tener uno o varios sustituyentes. Ejemplos de sustituyentes incluyen grupos amino y hidroxilo. Son preferibles especialmente los grupos metilo, etilo y butilo, y el grupo butilo es más preferible en términos de mejora en la capacidad antirredeposición de la suciedad y en el mantenimiento de blancura del polímero.

25  $R^4$  y  $R^5$  en la fórmula (3) pueden estar unidos entre sí, formando de este modo un anillo. En este caso, para estabilizar la estructura del anillo, la estructura anular formada por el átomo de nitrógeno,  $R^4$  y  $R^5$  es preferiblemente un anillo de 3 a 7 elementos, es decir, el número total de átomos de carbono de  $R^4$  y  $R^5$  es preferiblemente 2 a 6.

30 Ejemplos de la combinación de X e Y (escritos en este orden) incluyen un grupo hidroxilo y un grupo representado por la fórmula (2); un grupo hidroxilo y un grupo representado por la fórmula (3); un grupo representado por la fórmula (2) y un grupo hidroxilo; y un grupo representado por la fórmula (3) y un grupo hidroxilo. En términos de mejora en la capacidad antirredeposición de la suciedad del polímero, X e Y son, preferiblemente, un grupo hidroxilo y un grupo representado por la fórmula (2), respectivamente, o un grupo hidroxilo y un grupo representado por la fórmula (3), respectivamente, y más preferiblemente un grupo hidroxilo y un grupo representado por la fórmula (2), respectivamente.

35 Como se utiliza en la presente memoria, la frase “polímero que contiene grupos carboxilo que comprende una unidad estructural (a) derivada de un monómero (A) que contiene un enlace éter” significa que el polímero preparado contiene una unidad estructural representada por la fórmula (1). Específicamente, la “unidad estructural (a) derivada de un monómero (A) que contiene un enlace éter” en la presente memoria pretende incluir unidades estructurales introducidas en una etapa anterior a una reacción de polimerización y a unidades  
40 estructurales introducidas en un paso posterior a una reacción de polimerización, y se refiere a, por ejemplo, una unidad estructural que se incorpora al polímero sintetizando el monómero (A) que contiene el enlace éter y seguidamente copolimerizando el monómero (A) que contiene un enlace éter con otro monómero, o una unidad estructural que se completa formando la cadena principal del polímero que contiene grupos carboxilo mediante copolimerización, y seguidamente introduciendo una cadena lateral de una estructura específica a la anterior.

45 El polímero que contiene grupos carboxilo de la presente invención puede incluir únicamente una unidad estructural (a) o puede incluir dos o más unidades estructurales (a).

50 La unidad estructural (a) está contenida en un nivel de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 10 % en masa respecto al 100 % en masa de todas las unidades estructurales derivadas de todos los monómeros en el polímero que contiene grupos carboxilo (es decir, la cantidad total de la unidad estructural (a) y unidades estructurales (b), (c) y (e) como se describe más adelante). El polímero de la presente invención que incluye la unidad estructural (a) a un nivel dentro de este intervalo es capaz de interactuar con éxito con los componentes de suciedad cuando se usa como un aditivo reforzante de la detergencia y similares. Por lo tanto, el polímero  
55 puede dispersar partículas de suciedad mediante la interacción y mostrar una capacidad antirredeposición de la suciedad y de mantenimiento de la blancura mejoradas, preferiblemente para múltiples ciclos de lavado. Además, el polímero puede tener compatibilidad mejorada con tensioactivos.

60 El nivel de unidad estructural (a) es preferiblemente de aproximadamente 1 % a aproximadamente 9 % en masa, más preferiblemente de aproximadamente 2 % a aproximadamente 8 % en masa, y aún más preferiblemente de aproximadamente 3 % a aproximadamente 7 % en masa.

65 El método para preparar el monómero (A) que contiene un enlace éter no está especialmente limitado, y puede utilizarse cualquier método adecuado para la preparación. Un método de preparación para hacer reaccionar el anillo epoxi de un compuesto con un doble enlace carbono-carbono y un anillo epoxi con el grupo hidroxilo y/o el grupo amino de un compuesto que tiene un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y un grupo hidroxilo y/o un grupo amino se menciona como ejemplo

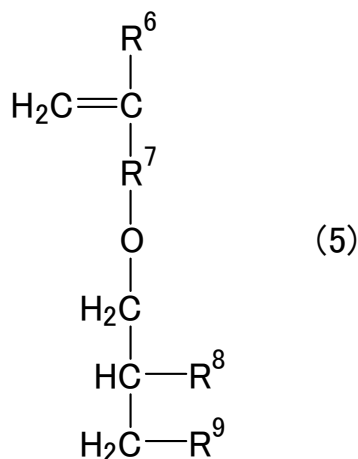
de un método simple de preparación. Ejemplos del compuesto que tienen un doble enlace carbono-carbono y un anillo epoxi incluyen (met)alil glicidil éter y glicidil vinil éter. Ejemplos del compuesto que tienen un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y un grupo hidroxilo y/o un grupo amino incluyen metanol, etanol, isopropanol, n-butanol, di-n-isopropilamina y di-n-butilamina. La reacción puede llevarse a cabo en ausencia de catalizadores o puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador ácido, tal como trifluorobenceno o un catalizador básico, tal como hidróxido sódico o hidróxido potásico.

Monómero (B) que contiene un grupo ácido sulfónico

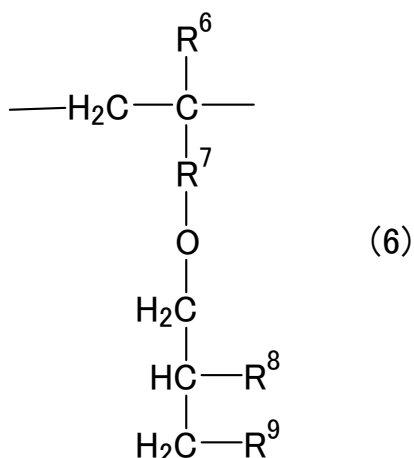
El polímero que contiene grupos carboxilo de la presente invención es un polímero que incluye esencialmente una unidad estructural (b) derivada de un monómero (B) que contiene un grupo ácido sulfónico [a continuación en la memoria mencionado también como "monómero (B)"].

Ejemplos de monómero (B) que contienen un grupo de ácido sulfónico incluyen compuestos con un doble enlace carbono-carbono y un grupo ácido sulfónico (sal). Ejemplos específicos de los mismos incluyen ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido (met)alilsulfónico, ácido 3-(met)aliloxi-2-hidroxiopropanosulfónico, ácido 3-(met)aliloxi-1-hidroxiopropanosulfónico, ácido 2-(met)aliloxietilensulfónico, ácido 2-acrilamida-2-metilpropanosulfónico, y sales de los mismos. Para asegurar con mayor éxito en grado suficiente el efecto de la presente invención, es preferible utilizar ácido 3-(met)-aliloxi-2-hidroxiopropanosulfónico y sales del mismo y son más preferibles el ácido 3-aliloxi-2-hidroxiopropanosulfónico y la sal sódica del mismo.

Ejemplos de la unidad estructural (b) incluyen una estructura derivada de un monómero (B) en el que el enlace doble carbono-carbono se convierte en un enlace simple (al menos un enlace doble carbono-carbono se convierte en un enlace simple si hay presentes dos o más enlaces dobles). Ejemplos preferidos del monómero (B) incluyen aquellos representados por la siguiente fórmula (5), y ejemplos preferidos de la unidad estructural (b) incluyen aquellos representados por la siguiente fórmula (6).



En la fórmula, R<sup>6</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R<sup>7</sup> representa un grupo CH<sub>2</sub>, un grupo CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> o un enlace directo; R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> representan de forma independiente un grupo hidroxilo o -SO<sub>3</sub>Z; Z representa un átomo de hidrógeno, un átomo de metal, un grupo amonio o un grupo amino orgánico; y al menos uno de R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> es -SO<sub>3</sub>Z.





En la fórmula  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  y  $R^9$  se definen como se han definido anteriormente. Debido a la presencia de la unidad estructural (b), el polímero que contiene grupos carboxilo puede actuar como dispersante de alta capacidad para suciedades difíciles y mostrar una capacidad mejorada antirredeposición de la suciedad contra la suciedades hidrófobas y mantenimiento de la blancura mejorado.

$R^6$  en las fórmulas (3) y (4) representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y es preferiblemente un átomo de hidrógeno.

$R^7$  representa un grupo  $CH_2$ , un grupo  $CH_2CH_2$  o un enlace directo, y es preferiblemente un grupo  $CH_2$ .

$R^8$  y  $R^9$  representan de forma independiente un grupo hidroxilo o  $-SO_3Z$ , y al menos uno de  $R^8$  y  $R^9$  es  $-SO_3Z$ . En una realización preferida, solo uno de  $R^4$  y  $R^5$  es  $-SO_3Z$ .

Z representa un átomo de hidrógeno, un átomo de metal, un grupo amonio o un grupo amino orgánico.

En caso de que Z sea un átomo de metal, un grupo amonio o un grupo amina orgánica,  $-SO_3Z$  es una sal de metal, una sal de amonio o una sal de amina orgánica de ácido sulfónico.

Ejemplos de átomos metálicos y aminas orgánicas para Z incluyen los mismos átomos metálicos y aminas orgánicas enumeradas a continuación para  $R^{10}$  que se describen a continuación. Z es preferiblemente un átomo de hidrógeno, un átomo de metal alcalino o un grupo amonio, más preferiblemente un átomo de hidrógeno, sodio o potasio, y aún más preferiblemente un átomo de hidrógeno o sodio.

Como se utiliza en la presente memoria, la frase "polímero que contiene un grupo carboxilo que comprende una unidad estructural (b) derivada de un monómero (B) que contiene un grupo de ácido sulfónico" significa que el polímero preparado contiene una unidad estructural representada por la fórmula (6). Específicamente, la "unidad estructural (b) derivada de un monómero (B) que contiene un grupo ácido sulfónico" en la presente memoria pretende incluir unidades estructurales introducidas en una etapa anterior a una reacción de polimerización y a unidades estructurales introducidas en un paso posterior a una reacción de polimerización, y se refiere a, por ejemplo, una unidad estructural que se incorpora al polímero sintetizando el monómero (B) que contiene el grupo ácido sulfónico y seguidamente copolimerizando el monómero (B) que contiene el grupo ácido sulfónico con otro monómero, o una unidad estructural que se completa formando la cadena principal del polímero que contiene grupos carboxilo mediante copolimerización, y seguidamente introduciendo una cadena lateral de una estructura específica a la anterior.

El polímero que contiene grupos carboxilo de la presente invención puede incluir únicamente una unidad estructural (b) o dos o más unidades estructurales (b).

La unidad estructural (b) está contenida en un nivel de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 25 % en masa respecto al 100 % en masa de todas las unidades estructurales derivadas de todos los monómeros en el polímero que contiene grupos carboxilo (es decir, la cantidad total de las unidades estructurales (a) y (b) y las unidades estructurales (c) y (e) descritas más adelante). El polímero de la presente invención que incluye la unidad estructural (b) a un nivel dentro de este intervalo es capaz de interactuar con éxito con los componentes de suciedad cuando se usa como un aditivo reforzante de la detergencia y similares. Por lo tanto, el polímero puede dispersar partículas de suciedad mediante la interacción y mostrar una capacidad mejorada antirredeposición de la suciedad y de mantenimiento de la blancura, preferiblemente para múltiples ciclos de lavado.

El nivel de unidad estructural (b) es preferiblemente de aproximadamente 1 % a aproximadamente 23 % en masa, más preferiblemente de aproximadamente 3 % a aproximadamente 22 % en masa, y aún más preferiblemente de aproximadamente 5 % a aproximadamente 21 % en masa.

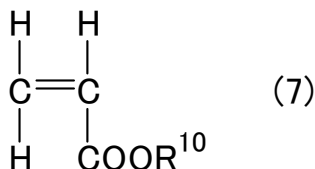
En la presente invención, cuando se calcula la relación de masa (% en masa) de la unidad estructural (b) respecto a todas las unidades estructurales derivadas de todos los monómeros en el polímero que contiene grupos carboxilo, la unidad estructural (b) se trata como su ácido correspondiente. En el caso de una unidad estructural derivada de 3-aliloxi-2-hidroxipropanosulfonato de sodio, se calcula la relación de masa (% en masa) de la unidad estructural derivada del ácido correspondiente (ácido 3-aliloxi-2-hidroxipropanosulfónico). De igual modo, cuando se calcula la relación de masa (% en masa) del monómero (B) que contiene un grupo ácido sulfónico respecto a todos los monómeros, el monómero (B) que contiene un grupo ácido sulfónico se trata como su ácido correspondiente. Por ejemplo, para determinar la relación de masa de 3-aliloxi-2-hidroxipropanosulfonato de sodio, se calcula la relación de masa (% en masa) del (ácido 3-aliloxi-2-hidroxipropanosulfonato) correspondiente.

El método para preparar el monómero (B) que contiene un grupo ácido sulfónico no está especialmente limitado, y puede utilizarse cualquier método adecuado para la preparación. Por ejemplo, un método para añadir un sulfito de hidrógeno al grupo glicidilo del (met)alilglicidil éter se menciona como un ejemplo de un método sencillo de la preparación.

Monómero (C) basado en ácido acrílico

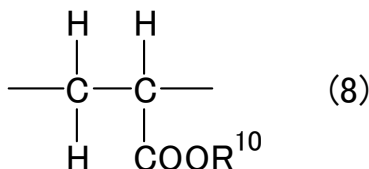
El polímero que contiene grupos carboxilo de la presente invención es un polímero que incluye esencialmente la unidad estructural (c) derivada de un monómero (C) basado en ácido acrílico [a continuación en la memoria, también reciben el nombre de “monómero (C)”].

Ejemplos del monómero (C) basado en ácido acrílico de la presente incluyen monómeros representados por la fórmula (7):



en donde  $R^{10}$  representa un átomo de hidrógeno, un átomo de metal, un grupo amonio o un grupo amina orgánico.

Ejemplos de la unidad estructural (c) derivada de un monómero (C) basado en ácido acrílico incluyen una estructura derivada de un monómero (C) en el que el enlace doble carbono-carbono se convierte en un enlace simple. Ejemplos específicos de los mismos son los representados por la fórmula (8):



en donde  $R^{10}$  se define del modo anterior. Debido a la presencia de la unidad estructural (c), el polímero que contiene grupos carboxilo puede actuar como dispersante de alta capacidad y mostrar una capacidad antirredposición de la suciedad contra la suciedad hidrófoba y mantenimiento de la blancura mejoradas, preferiblemente para múltiples ciclos de lavado.

Cuando  $R^{10}$  en las fórmulas (7) y (8) es un átomo de metal, un grupo amonio o un grupo amina orgánico, el monómero (C) basado en ácido acrílico es una sal de metal, una sal de amonio o una sal de amina orgánica de ácido acrílico.

Ejemplos de átomos de metal para  $R^{10}$  en las fórmulas (7) y (8) incluyen átomos de metal alcalino tales como litio, sodio y potasio; y átomos de metal alcalinotérreo tales como magnesio y calcio; y aluminio y hierro.

Ejemplos de aminas orgánicas para  $R^{10}$  incluyen alcanolaminas, tales como monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina; alquilaminas tales como monoetilamina, dietilamina y trietilamina; y poliaminas tales como etilendiamina y trietilendiamina.

$R^{10}$  es preferiblemente un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un grupo amonio debido a que tienen un mayor efecto de mejorar la capacidad antirredposición de la suciedad del polímero.  $R^{10}$  es más preferiblemente un átomo de hidrógeno, sodio, potasio o un grupo amonio, y aún más preferiblemente un átomo de hidrógeno o sodio.

Ejemplos específicos del monómero (C) basado en ácido acrílico incluyen ácido acrílico y sales del mismo. El monómero (C) basado en ácido acrílico es preferiblemente ácido acrílico o la sal sódica del mismo.

La frase “polímero que contiene grupos carboxilo que comprende una unidad estructural (c) derivada de un monómero (C) basado en ácido acrílico” significa que el polímero preparado contiene una unidad estructural representada por la fórmula (8). Específicamente, la “unidad estructural (c) derivada de un monómero (C) basado en ácido acrílico” en la presente memoria pretende incluir unidades estructurales introducidas en una etapa anterior a una reacción de polimerización y a unidades estructurales introducidas en un paso posterior a una reacción de polimerización, y se refiere a, por ejemplo, una unidad estructural que se incorpora al polímero sintetizando el monómero (C) basado en ácido acrílico y seguidamente copolimerizando el monómero (C) basado en ácido acrílico con otro monómero, o una unidad estructural que se completa formando la cadena principal del polímero que contiene grupos carboxilo mediante copolimerización, y seguidamente introduciendo una cadena lateral de una estructura específica a la anterior.

El polímero que contiene grupos carboxilo de la presente invención puede incluir únicamente una unidad estructural (c) o puede incluir dos o más unidades estructurales (c).

La unidad estructural (c) está contenida en un nivel de aproximadamente 55 % a aproximadamente 99 % en masa respecto al 100 % en masa de todas las unidades estructurales derivadas de todos los monómeros en el polímero

que contiene grupos carboxilo (es decir, la cantidad total de las unidades estructurales (a) y (b) y (c) y la(s) unidad(es) estructural(es) (e) descrita(s) más adelante). El polímero de la presente invención que incluye la unidad estructural (c) a un nivel dentro de este intervalo es capaz de interactuar con éxito con los componentes de suciedad cuando se usa como un aditivo reforzante de la detergencia y similares. Por lo tanto, el polímero puede dispersar partículas de suciedad mediante la interacción y mostrar una capacidad antirredeposición de la suciedad y de mantenimiento de la blancura mejoradas, preferiblemente para múltiples ciclos de lavado.

El nivel de unidad estructural (c) es preferiblemente de aproximadamente 68 % a aproximadamente 98 % en masa, más preferiblemente de aproximadamente 70 % a aproximadamente 95 % en masa, y aún más preferiblemente de aproximadamente 72 % a aproximadamente 92 % en masa.

En la presente invención, cuando se calcula la relación de masa (% en masa) de la unidad estructural (c) respecto a todas las unidades estructurales derivadas de todos los monómeros en el polímero que contiene grupos carboxilo, la unidad estructural (c) se trata como su ácido correspondiente. En el caso de la unidad estructural -CH<sub>2</sub>-CH(COONa)- derivada de acrilato de sodio, se calcula la relación de masa (% en masa) de la unidad estructural derivada del ácido correspondiente (ácido acrílico), es decir, la relación de masa (% en masa) de la unidad estructural -CH<sub>2</sub>-CH(COOH)-. De igual modo, cuando se calcula la relación de masa (% en masa) del monómero (C) basado en ácido acrílico respecto a todos los monómeros, el monómero (C) basado en ácido acrílico se trata como su ácido correspondiente. Por ejemplo, para determinar la relación de masa del acrilato de sodio, en vez de ello se calcula la relación de masa (% en masa) del ácido correspondiente (ácido acrílico).

El método para preparar el monómero (C) basado en ácido acrílico no está particularmente limitado.

Otros monómeros

El polímero que contiene grupos carboxilo de la presente invención puede incluir una o más unidades estructurales (e) derivadas de otros monómeros (E) [monómeros distintos del monómero (A) que contiene enlaces éter, del monómero (B) que contiene grupos de ácido sulfónico, y del monómero (C) basado en ácido acrílico]. El polímero que contiene grupos carboxilo puede contener únicamente una unidad estructural (e) o dos o más unidades estructurales (e).

El/los otro(s) monómero(s) (E) [a continuación en la memoria, también recibe(n) el nombre de monómero(s) (E)] no están especialmente limitados, siempre que sean copolimerizables con los monómeros (A), (B) y (C). Los adecuados pueden seleccionarse considerando los efectos deseados.

Ejemplos específicos de otros monómeros (E) incluyen monómeros que contienen un grupo carboxilo distinto del monómero (C) tal como ácido metacrílico, ácido maleico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido 2-metilglutárico, y sales de los mismos; monómeros que contienen cadena de polialquilenglicol tales como monómeros obtenidos mediante la adición de óxidos de alqueno a alcoholes insaturados [p. ej., (met)alilalcohol, isoprenol] y ésteres de (met)ácido acrílico de alcoxilalquilenglicoles; monómeros basados en compuestos vinilaromáticos que tienen un grupo hidrocarburo aromático heterocíclico tal como vinilpiridina y vinilimidazol; monómeros que contienen grupos amino tales como (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo (p. ej., acrilato de dimetilaminoetil, metacrilato de dimetilaminoetil, dimetilaminopropilo), dialquilaminoalquil (met)acrilamidas (p. ej., dimetilaminoetil acrilamida, dimetilaminoetil metacrilamida, dimetilaminopropil acrilamida), alilaminas que incluyen dialilamina y dialilalquilaminas (p. ej., dialildimetilamina), y compuestos cuaternizados de estos; monómeros de N-vinilo tales como N-vinil pirrolidona, N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinil-N-metilformamida, N-vinil-N-metilacetamida, y N-viniloxazolidona; monómeros basados en amida, tales como (met)acrilamida, N,N-dimetilacrilamida y N-isopropilacrilamida; monómeros que contienen grupos hidroxilo tales como (met)alilalcohol e isoprenol; monómeros basados en alquil (met)acrilato tales como butil (met)acrilato, 2-etilhexil (met)acrilato y dodecil (met)acrilato; monómeros basados en hidroxialquil (met)acrilato, tales como 2-hidroxietil (met)acrilato, 2-hidroxipropil (met)acrilato, 2-hidroxibutil (met)acrilato, 4-hidroxibutil (met)acrilato y 2-hidroxihexil (met)acrilato; monómeros de vinilarilo tales como estireno, indeno y vinilnilina; e isobutileno y acetato de vinilo.

Los compuestos cuaternizados pueden obtenerse mediante la reacción entre monómeros que contienen el grupo amino y agentes cuaternizantes comunes. Ejemplos de agentes cuaternizantes incluyen haluros de alquilo y sulfatos de dialquilo.

Las unidades estructural (b) derivadas de otros monómeros (E) se refieren a unidades estructurales derivadas de los monómeros (E) en los que el enlace doble carbono-carbono se convierte en un enlace simple (al menos un enlace doble carbono-carbono se convierte en un enlace simple si hay presentes dos o más enlaces dobles).

Como se utiliza en la presente memoria, la frase "polímero que contiene grupos carboxilo que comprende unidad(es) estructural(es) (e) derivada(s) de otro(s) monómeros (E)" significa que el polímero preparado contiene una o más unidades estructurales en las cuales el enlace doble insaturado en el(los) monómero(s) (E) se convierte en un enlace simple.

El nivel de la(s) unidad(es) estructural(es) (e) derivadas de otro(s) monómero(s) (E), que son componentes opcionales, es preferiblemente de aproximadamente 0 % a aproximadamente 34 % en masa respecto al 100 % en masa de todas las unidades estructurales derivadas de todos los monómeros en el polímero que contiene grupos

carboxilo [es decir, la cantidad total de las unidades estructurales (a), (b), (c) y (e)]. El nivel es más preferiblemente de aproximadamente 0 % a aproximadamente 10 % en masa, aún más preferiblemente de aproximadamente 0 % a aproximadamente 5 % en masa, y especialmente preferiblemente 0 % en masa.

- 5 En caso de que la unidad estructural (e) sea una unidad estructural derivada de un monómero que contiene un grupo amino, la relación de masa de esta unidad estructural respecto a todas las unidades estructurales derivadas de todos los monómeros y la relación de masa del monómero que contiene un grupo amino respecto a todos los monómeros se calcula tratando la unidad estructural y el monómero como la amina no neutralizada correspondiente. Por ejemplo, en el caso de que el otro monómero (E) sea clorhidrato de vinilamina, se calcula en su lugar la relación de masa (% en masa) de su amina no neutralizada correspondiente, es decir, la relación de masa de vinilamina.

Las relaciones de masa (% en masa) de monómeros que contienen grupo amino cuaternizado y unidades estructurales derivadas de estos se calculan sin tener en cuenta la masa de los contraaniones.

- 15 En el caso de que la unidad estructural (e) sea una unidad estructural derivada de un monómero que contiene un grupo ácido, la relación de masa (% en masa) de la unidad estructural respecto a todas las unidades estructurales derivadas de todos los monómeros se calcula tratando la unidad estructural como su correspondiente ácido. La relación de masa (% en masa) del monómero que contiene un grupo ácido respecto a todos los monómeros también se calcula tratando el monómero como su ácido correspondiente.

20 Propiedades físicas del polímero que contiene grupos carboxilo

- El detergente para lavado de ropa o composición limpiadora de la presente invención comprende un polímero que contiene grupos carboxilo, en donde el polímero comprende las unidades estructurales (a), (b) y (c) en niveles específicos definidos anteriormente y, opcionalmente, contiene la(s) unidad(es) estructural(es) (e) a un nivel específico definido anteriormente. Estas unidades estructurales pueden estar dispuestas en un bloque o en forma aleatoria.

- El peso molecular es uno de los factores más importantes que controla tanto la confirmación como el comportamiento de adsorción de polímeros sobre superficies de suciedad particulares. De forma típica, el aumento del peso molecular, especialmente por encima de 60.000, tendería a aumentar la deposición del complejo de polímero/suciedad y/o polímero/ $\text{Ca}^{2+}$  precipitado en la superficie del tejido/material, que lleva a problemas de residuos. Con un peso molecular promedio numérico demasiado alto, el polímero que contiene grupos carboxilo tendrá una elevada viscosidad y, por lo tanto, será difícil de manejar. Por el contrario, con un peso molecular promedio numérico demasiado bajo, puede que no se proporcione la capacidad antirredeposición de la suciedad, especialmente para condiciones de lavado con agua de dureza elevada.

- En este caso, los inventores observaron de forma inesperada que aumentar el peso molecular del polímero que contiene grupos carboxilo dentro de determinados intervalos, no afectaba negativamente al perfil de deposición de residuos de los polímeros. Además, los inventores descubrieron que el mayor peso molecular de los polímeros que contienen grupos carboxilo lleva a una mejor dispersión de la suciedad, y cuando se formula en detergentes para lavado de ropa o composición limpiadora que proporciona un mayor mantenimiento de la blancura en comparación con polímeros de poliacrilato similares que tienen intervalos de peso molecular más bajo.

- Sin pretender imponer ninguna teoría, se espera que los polímeros que contienen un grupo carboxilo muy solubles en agua de bajo peso molecular tienen una baja energía de interacción en la interfase de la superficie polímero-suciedad y una mala adsorción en comparación con los polímeros que contienen grupos carboxilo muy solubles en agua de alto peso molecular. Además, los polímeros que contienen grupos carboxilo de alto peso molecular que se adsorben y anclan eficazmente en la superficie de la suciedad, estabilizan electrostática y estéricamente el residuo de suciedad/detergente. Una vez estabilizada la suciedad en la solución de lavado, se impide la redeposición sobre el tejido limpio.

- Aun cuando el polímero que contiene grupos carboxilo tiene el intervalo de pesos moleculares promedio en peso de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 60.000, dentro de ese intervalo no está particularmente limitado, y los pesos moleculares adecuados pueden determinarse adecuadamente, considerando la capacidad limpiadora deseada, tal como, por ejemplo, una mejor capacidad de antirredeposición de la suciedad, suspensión de arcillas, mantenimiento de blancura y/o eliminación de manchas, para el detergente para lavado de ropa o composición limpiadora de la presente invención.

- Si el peso molecular promedio en peso está en este intervalo, la capacidad antirredeposición de la suciedad mejora, y el mantenimiento de la blancura mejora cuando el polímero se formula en el detergente para lavado de ropa o composición limpiadora. El peso molecular promedio en peso es preferiblemente de aproximadamente 30.000 a aproximadamente 50.000, más preferiblemente de aproximadamente 33.000 a aproximadamente 42.000, aún más preferiblemente de aproximadamente 35.000 a aproximadamente 40.000, y con máxima preferencia de aproximadamente 36.000 a aproximadamente 39.000.

- Además, los inventores han descubierto que los polímeros que contienen grupos carboxilo con un peso molecular promedio en peso muy alto (es decir, > 60.000) tendían a tener una viscosidad demasiado elevada y, por lo tanto, serán difíciles de manejar en un intervalo de condiciones de fabricación. Sin embargo, con un peso molecular promedio en peso

demasiado bajo (*es decir*, <19.000), los inventores encontraron que el detergente para lavado de ropa o las composiciones limpiadoras que comprenden esos polímeros que contienen grupos carboxilo no proporcionaban preferiblemente suficientes ventajas antirredeposición de la suciedad y de mantenimiento de la blancura aumentadas/mejoradas.

- 5 El peso molecular promedio en peso del polímero que contiene grupos carboxilo en la presente memoria se determinó mediante el método y las condiciones que se describen en el ensayo de la sección Métodos de ensayo.

10 El polímero que contiene grupos carboxilo y el detergente para lavado de ropa o composición limpiadora que comprende el polímero de la presente invención tienen una capacidad antirredeposición de suciedad mejorada y, preferiblemente, tienen una relación antirredeposición de la suciedad de aproximadamente 37,0 % a aproximadamente 46,0 %, preferiblemente, de aproximadamente 37,5 % a aproximadamente 45,0 % y, más preferiblemente de aproximadamente 37,5 % a aproximadamente 39,0 %. La relación antirredeposición de la suciedad puede medirse mediante el procedimiento descrito en el Ensayo de capacidad antirredeposición de la suciedad, como se describe en la presente memoria.

15 Además, el polímero que contiene grupos carboxilo y el detergente para lavado de ropa o composición limpiadora que comprende el polímero de la presente invención tienen una mejor capacidad de mantenimiento de la blancura, tal como se demuestra mediante la medición de un índice de blancura de 2,0 o mayor, preferiblemente, de 3,0 o mayor, más preferiblemente 4,0 o mayor, y aún más preferiblemente de 5,0 o mayor, según el Ensayo de mantenimiento de blancura como se describe en la presente memoria.

20 De forma alternativa, el polímero que contiene grupos carboxilo y el detergente para lavado de ropa o composición limpiadora que comprende el polímero de la presente invención tienen un Whiteness Maintenance Effect (efecto de mantenimiento de la blancura - WME) de como mínimo 6 %, preferiblemente al menos un WME de 8 %, más preferiblemente un WME de al menos 10 %, aún más preferiblemente una WME de 12 %, y con máxima preferencia una WME de al menos 20 %, donde el % WME se define como se describe en la presente memoria.

25 Dada la capacidad antirredeposición de la suciedad mejorada, el polímero que contiene grupos carboxilo y el detergente para lavado de ropa o composición limpiadora que comprende el polímero de la presente invención puede suministrar suficiente capacidad de mantenimiento de blancura cuando se utiliza en una solución de lavado que comprende el polímero que contiene grupos carboxilo a una concentración inferior a aproximadamente 40 ppm, más preferiblemente de inferior a aproximadamente 30 ppm, inferior a aproximadamente 20 ppm y, aún más preferiblemente inferior a aproximadamente 10 ppm.

35 Método para preparar un polímero que contiene grupos carboxilo

El polímero que contiene grupos carboxilo de la presente invención puede prepararse copolimerizando materiales de monómero que esencialmente incluyen cantidades específicas de un monómero (A) que contiene un enlace éter representado por la fórmula (4), un monómero (B) que contiene un grupo ácido sulfónico representado por la fórmula (5), y un monómero (C) basado en ácido acrílico representado por la fórmula (7) y, opcionalmente, incluyen una cantidad específica de otro(s) monómero(s) (E).

40 En el método para preparar el polímero que contiene grupos carboxilo de la presente invención, las cantidades de los monómeros respectivos utilizados en la polimerización son específicamente las siguientes. La cantidad del monómero (A) es de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 15 % en masa, la cantidad del monómero (B) es de aproximadamente 0,5 % a 30 % en masa, y la cantidad del monómero (C) es de aproximadamente 55 % a aproximadamente 99 % en masa respecto al 100 % en masa de todos los monómeros [los monómeros (A), (B), (C) y (E)].

45 El uso del monómero (A) en una cantidad inferior a aproximadamente 0,5 % en masa puede dar lugar a una capacidad de adsorción reducida a suciedades hidrófobas y, por lo tanto, puede dar lugar a una menor capacidad antirredeposición de la suciedad, mantenimiento de blancura, particularmente, durante múltiples ciclos de lavado y detergencia contra la suciedad hidrófoba. El uso del monómero (B) en una cantidad inferior a aproximadamente 0,5 % en masa puede dar lugar a una mala capacidad antirredeposición de la suciedad contra las suciedades hidrófilas, dando lugar a un incremento de depósitos grises en las superficies lavadas. El uso del monómero (C) en una cantidad inferior a aproximadamente 55 % en masa puede dar lugar a una capacidad antirredeposición de la suciedad y detergencia contra la suciedad hidrófila.

50 Las cantidades de los monómeros (A), (B), y (C) son preferiblemente de aproximadamente 1 % a aproximadamente 9 % en masa, de aproximadamente 1 % a aproximadamente 23 % en masa, y de aproximadamente 68 % a aproximadamente 98 % en masa, respectivamente, más preferiblemente de aproximadamente 2 % a aproximadamente 8 % en masa, de aproximadamente 3 % a aproximadamente 22 % en masa, y de aproximadamente 70 % a aproximadamente 95 % en masa, respectivamente, y aún más preferiblemente de aproximadamente 3 % a aproximadamente 7 % en masa, de aproximadamente 5 % a aproximadamente 21 % en masa, y de aproximadamente 72 % a aproximadamente 92 % en masa, respectivamente.

55 Además, el(los) monómero(s) (E) pueden utilizarse en una cantidad de aproximadamente 0 % a aproximadamente 34 % respecto al 100 % en masa de todos los monómeros [los monómeros (A), (B), (C) y (E)]. La cantidad es más

preferiblemente de aproximadamente 0 % a aproximadamente 10 % en masa, aún más preferiblemente de aproximadamente 0 % a aproximadamente 5 % en masa, y especialmente preferiblemente 0 % en masa.

El método de polimerización para obtener el polímero que contiene grupos carboxilo de la presente invención no está particularmente limitado, y puede utilizarse un método de polimerización común o un método modificado del mismo. Ejemplos de métodos de polimerización incluyen polimerización por radicales. Ejemplos específicos de los mismos incluyen polimerización en emulsión de aceite en agua, polimerización en emulsión de agua en aceite, polimerización en suspensión, polimerización en dispersión, polimerización en precipitación, polimerización en solución, polimerización en solución acuosa y polimerización a granel. Entre estos métodos de polimerización es preferible la polimerización en solución porque es un método muy seguro y ofrece ahorro de costes de producción (polimerización).

En el caso de una polimerización en solución, los monómeros se polimerizan en un disolvente. El disolvente puede ser uno que consiste en un disolvente orgánico pero preferiblemente es uno que contiene agua. El disolvente contiene preferiblemente al menos 50 % en masa de agua respecto a la cantidad total (100 % en masa) del disolvente, y la cantidad de agua es más preferiblemente al menos 80 % en masa. En particular, se prefiere el 100 % en masa de agua. Ejemplos de disolventes orgánicos que pueden utilizarse solos o en combinación con agua incluyen disolventes orgánicos acuosos tales como alcoholes inferiores (*p. ej.*, etanol, isopropanol), amidas (*p. ej.*, N,N-dimetilformamida), éteres (*p. ej.*, éter dietílico, dioxano), glicol, glicerina y polietilenglicoles.

Únicamente puede utilizarse un disolvente solo, o pueden utilizarse dos o más disolventes combinados. La cantidad del disolvente es preferiblemente 40 a 300 partes en masa, más preferiblemente 45 a 200 partes en masa y aún más preferiblemente 50 a 150 partes en masa por 100 partes en masa de todos los monómeros [los monómeros (A), (B), (C) y (E)]. El uso del disolvente en una cantidad inferior a 40 partes en masa por 100 partes en masa de todos los monómeros puede dar lugar a la producción de un polímero con un elevado peso molecular. El uso del disolvente en una cantidad de más de 300 partes en masa por 100 partes en masa de todos los monómeros puede dar lugar a una concentración baja del polímero resultante y, por lo tanto, puede requerirse en algunos casos un paso para eliminar el disolvente.

Una parte o todo el disolvente se carga en un recipiente de reacción en una etapa inicial de la polimerización, y puede añadirse una parte restante del disolvente (*p. ej.* gota a gota) al sistema de reacción durante la reacción de polimerización. De forma alternativa, los monómeros y agentes tales como un iniciador de polimerización pueden disolverse en el disolvente, y esta solución que contiene estos componentes puede añadirse (*p. ej.* mediante goteo) al sistema de reacción.

La reacción por polimerización en solución no está particularmente limitada y puede llevarse a cabo de un modo común. La reacción se lleva a cabo de forma típica, por ejemplo, cargando el disolvente en el sistema de reacción, y añadiendo gota a gota conteniendo los monómeros y un iniciador de polimerización (a continuación en la memoria mencionado, además, como "iniciador"). En tal caso, la concentración de cada solución que va a añadirse gota a gota no está particularmente limitada, y puede determinarse adecuadamente.

Por ejemplo, en caso de que los monómeros y un iniciador se añadan gota a gota al disolvente establecido en el sistema de reacción, el monómero (A), el monómero (B), el monómero (C), el(los) monómero(s) (E) (si es necesario), el iniciador y otros aditivos (si es necesario) pueden disolverse en disolventes, respectivamente, o pueden utilizarse tal cual están sin disolver en disolventes, y la polimerización puede llevarse a cabo añadiendo (gota a gota) las soluciones al sistema de reacción durante la polimerización de forma adecuada. En este caso, una parte o todo el monómero (A) puede cargarse en el sistema de reacción antes de comenzar la polimerización.

Iniciador de polimerización: En el método de preparación, pueden utilizarse iniciadores de polimerización utilizados habitualmente. Específicamente, los ejemplos adecuados de los mismos incluyen peróxido de hidrógeno; persulfatos tales como persulfato sódico, persulfato potásico y persulfato amónico; compuestos azo tales como clorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), ácido 4,4'-azobis-4-cianoaléxico, azobis isobutironitrilo, y 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo); y peróxidos orgánicos tales como peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, ácido peracético, peróxido de di-t-butilo, e hidroperóxido de cumeno. Son preferibles peróxido de hidrógeno, persulfatos y clorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), y persulfatos y clorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) son más preferibles entre estos iniciadores de polimerización. Cualquiera de estos iniciadores de polimerización puede utilizarse solo, o pueden utilizarse combinados dos o más de estos.

Agente de transferencia de cadena: En el método de preparación, preferiblemente se utiliza un agente de transferencia de cadena como agente de control de peso molecular para el polímero. El uso de un agente de transferencia de cadena impide, de forma ventajosa, un aumento en el peso molecular del polímero resultante por encima de un cierto nivel y, por lo tanto, da lugar a una producción más eficiente de un polímero que contiene grupos carboxilo con bajo peso molecular.

Se utiliza(n) un sulfito de hidrógeno y/o un compuesto capaz de producir un sulfito de hidrógeno, preferiblemente, como agentes de transferencia de cadena en el método de preparación. En este caso es preferible utilizar un iniciador de polimerización además del sulfito de hidrógeno y/o el compuesto capaz de producir un sulfito de hidrógeno. Además, puede utilizarse un ion de metal pesado junto con un acelerador de reacción, tal como se describe a continuación.

Si se utiliza un sulfito de hidrógeno y/o un compuesto capaz de producir un sulfito de hidrógeno como agente(s) de transferencia de cadena, el polímero resultante se termina con un grupo de ácido sulfónico (sal) en uno o en ambos extremos de su cadena principal.

- 5 Ejemplos de compuestos capaces de producir un sulfito de hidrógeno incluyen ácido piro sulfúrico (sales), ácido disulfuroso (sales) y ácido sulfuroso (sales). Especialmente son preferibles ácido piro sulfuroso (o sus sales).

10 Las sales son preferiblemente sales con átomos metálicos, amonio y aminas orgánicas. Ejemplos de átomos metálicos incluyen átomos de metal alcalino monovalentes tales como litio, sodio y potasio; sales de metal alcalinotérreo divalente, como calcio y magnesio; y átomos metálicos trivalentes tales como aluminio y hierro.

Ejemplos de aminas orgánicas incluyen alcanolaminas tales como monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina; y trietilamina.

- 15 Entre los sulfitos de hidrógeno y los compuestos capaces de producir un sulfito de hidrógeno, son preferibles los sulfitos de hidrógeno.

20 Ejemplos de sulfitos de hidrógeno incluyen sulfito de hidrógeno sódico, sulfito de hidrógeno potásico y sulfito de hidrógeno amónico. Especialmente, es más preferible sulfito de hidrógeno sódico.

Ejemplos específicos de compuestos capaces de producir un sulfito de hidrógeno incluyen piro sulfito de sodio y piro sulfito de potasio; ditionito de sodio y ditionito de potasio; y sulfito de sodio, sulfito de potasio, sulfito de sodio y amonio. Especialmente, es más preferible piro sulfito sódico.

- 25 Cualquiera de estos sulfitos de hidrógeno y compuestos capaces de producir sulfitos de hidrógeno puede utilizarse solo, o pueden utilizarse combinados dos o más de estos.

30 Además de un sulfito de hidrógeno y/o un compuesto capaz de producir un sulfito de hidrógeno, cualquiera de los siguientes compuestos pueden usarse también como un agente de transferencia de cadena. Ejemplos de estos agentes de transferencia de cadena incluyen agentes de transferencia de cadena basados en tiol, tales como mercaptoetanol, ácido tioglicólico, ácido 2-mercaptopropiónico, ácido 3-mercaptopropiónico, octil-3-mercaptopropionato, ácido 2-mercaptoetansulfónico y n-dodecilmercaptano; haluros tales como tetracloruro de carbono, cloruro de metileno, bromoformo y bromotricloroetano; alcoholes secundarios tales como isopropanol y glicerina; y óxidos inferiores tales como ácido fosforoso, ácido hipofosforoso y sales de estos (*p. ej.* hipofosfito de sodio, hipofosfito de potasio). Cualquiera de estos agente de transferencia de cadena puede utilizarse solo, o pueden utilizarse combinados dos o más de estos.

35 Acelerador de reacción: En el método de preparación puede añadirse un acelerador de reacción para reducir la cantidad de agentes utilizados en la reacción tales como el iniciador de polimerización. Ejemplos de aceleradores de reacción incluyen iones de metal pesado.

40 El término “iones de metales pesado” como se utiliza en la presente memoria pretende incluir iones metálicos con una gravedad específica no inferior a 4 g/cm<sup>3</sup>. Ejemplos preferidos de metales pesados para los iones de metal pesado incluyen hierro, cobalto, manganeso, cromo, molibdeno, tungsteno, cobre, plata, oro, plomo, platino, iridio, osmio, paladio, rodio y rutenio. Cualquiera de estos metales pesados puede utilizarse solo, o pueden utilizarse combinados dos o más de estos. Entre estos, el hierro resulta más preferible.

45 La valencia iónica de los iones de metal pesado no está particularmente limitada. Por ejemplo, cuando se usa hierro como metal pesado, el acelerador de reacción puede incluir ion de hierro en la forma Fe<sup>2+</sup> o en la forma Fe<sup>3+</sup>, o puede incluir iones de hierro en ambas formas.

50 Estos iones de metal pesado pueden utilizarse en cualquier forma, siempre y cuando estén presentes en formas iónicas. Para la manejabilidad, estos iones de metal pesado se utilizan preferiblemente en formas de solución obtenidas mediante la disolución de compuestos de metales pesados. Los compuestos de metales pesados son cualquier compuesto, siempre y cuando cada uno contenga un metal pesado deseado que deba capturarse en un iniciador de polimerización. Puede seleccionarse uno adecuado según un iniciador de polimerización utilizado en combinación.

55 Cuando se utiliza hierro como ion de metal pesado, ejemplos preferidos de compuestos de metal pesado incluyen sal de Mohr (Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O), sulfato ferroso heptahidrato, cloruro ferroso y cloruro férrico. Cuando se utiliza manganeso como un ion de metal pesado, es adecuado el cloruro de manganeso o similar. Todos estos compuestos son hidrosolubles, y por lo tanto se utilizan en formas de solución acuosa y fáciles de manejar. Los disolventes utilizados para preparar una solución de un compuesto de metal pesado no se limitan al agua, siempre que disuelvan el compuesto de metal pesado y no inhiban la reacción de polimerización en la preparación del polímero que contiene grupos carboxilo de la presente invención.

60

Puede añadirse un ion de metal pesado de cualquier forma. Preferiblemente, todo el ion de metal pesado se añade antes de completar la adición de los monómeros. Más preferiblemente, el ion de metal pesado se carga de una vez al inicio de la reacción.

5 La cantidad de ion de metal pesado es, preferiblemente, de 0,1 a 10 ppm por cantidad total de la solución de reacción de polimerización al completar la polimerización. Si la cantidad de ion de metal pesado es inferior a 0,1 ppm, el efecto por el ion de metal pesado puede no ser suficiente. Si la cantidad del ion de metal pesado es superior a 10 ppm, el tono de color del polímero resultante puede deteriorarse. Además, los polímeros producidos con exceso de iones de metal pesado pueden causar manchas de color cuando se utilizan como aditivos reforzantes de la detergencia.

10 El término “al finalizar la polimerización” significa el tiempo cuando la reacción de polimerización en la solución de reacción de polimerización finaliza prácticamente, de modo que se obtiene el polímero deseado. Por ejemplo, en caso de que el polímero producido en la solución de reacción de polimerización se neutralice con un componente ácido, la cantidad del ion de metal pesado se determina con respecto a la cantidad total de la solución de reacción de polimerización después de la neutralización. En el caso de que contenga dos o más iones de metal pesado, la cantidad total de iones de metal pesado está dentro del intervalo mencionado anteriormente.

15 En el método de preparación, pueden añadirse otros compuestos tales como catalizadores para descomponer el iniciador de polimerización, y pueden añadirse los compuestos reductores al sistema de reacción durante la reacción de polimerización además de los compuestos mencionados anteriormente.

20 Ejemplos de catalizadores para descomponer el iniciador de polimerización incluyen metales halogenados tales como cloruro de litio y bromuro de litio; óxidos metálicos tales como óxido de titanio y dióxido de silicio; sales metálicas de ácidos inorgánicos, tales como ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido perclórico, ácido sulfúrico y ácido nítrico; ácidos carboxílicos, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico y ácido benzoico, y ésteres y sales metálicas de los mismos; y aminas heterocíclicas tales como piridina, indol, imidazol y carbazol, y derivados de las mismas. Cualquiera de estos catalizadores de descomposición puede utilizarse solo, o pueden utilizarse combinados dos o más de estos.

25 Ejemplos de compuestos reductores incluyen compuestos metálicos orgánicos, tales como ferroceno; compuestos inorgánicos capaces de generar iones metálicos (*p. ej.*, hierro, cobre, níquel, cobalto, iones de manganeso) tales como naftenato de hierro, naftenato de cobre, naftenato de níquel, naftenato de cobalto y naftenato de manganeso; compuestos inorgánicos tales como aductos de éter de trifluoruro de boro, permanganato de potasio y ácido perclórico; compuestos que contienen azufre, tales como dióxido de azufre, ésteres de ácido sulfúrico, sales de ácido tiosulfúrico, sulfoxilatos, ácido bencenosulfínico y compuestos sustituidos de los mismos, y análogos de ácidos sulfínicos cíclicos tales como el ácido p-toluenosulfínico; compuestos que contienen nitrógeno tales como hidrazina,  $\beta$ -hidroxietilhidrazina e hidroxilamina; aldehídos tales como formaldehído, propionaldehído, n-butilaldehído, isobutilaldehído e isovalerianaldehído; y ácido ascórbico. Cualquiera de estos compuestos reductores puede utilizarse solo, o pueden utilizarse combinados dos o más de estos.

30 La combinación del agente de transferencia de cadena, el iniciador de polimerización y el acelerador de reacción no están particularmente limitados, y cada uno de ellos puede seleccionarse adecuadamente de los ejemplos anteriores. Pueden no utilizarse el iniciador de polimerización o el acelerador de reacción. Ejemplos preferidos de la combinación de agente de transferencia de cadena, el iniciador de polimerización y el acelerador de reacción (escritos en este orden) incluyen sulfito de hidrógeno sódico/peróxido de hidrógeno/ninguno, sulfito de hidrógeno sódico/persulfato sódico/ninguno, sulfito de hidrógeno sódico/ninguno/Fe(ion), sulfito de hidrógeno sódico/peróxido de hidrógeno/ Fe (ion), sulfito de hidrógeno sódico/persulfato sódico/Fe (ion), e sulfito de hidrógeno sódico/persulfato sódico y peróxido de hidrógeno/Fe (ion). Son más preferibles las combinaciones de sulfito de hidrógeno sódico/persulfato sódico/ninguno y sulfito de hidrógeno sódico/persulfato sódico/Fe (ion) y la combinación de sulfito de hidrógeno sódico/persulfato sódico/Fe (ion) es aún más preferible. Aquí, “ninguno” significa que no se utiliza nada como agente correspondiente.

35 Cantidad de iniciador de polimerización y otros agentes: La cantidad del iniciador de polimerización no está particularmente limitada, siempre que sea suficiente para iniciar la copolimerización de los monómeros. La cantidad del iniciador de polimerización es preferiblemente no más de 15 g por mol de todos los monómeros [los monómeros (A), (B), (C) y (E)], y más preferiblemente 1 g a 12 g.

40 En caso de utilizarse peróxido de hidrógeno como iniciador de polimerización, la cantidad de peróxido de hidrógeno es 1,0 g a 10,0 g por mol de todos los monómeros, y más preferiblemente 2,0 g a 8,0 g. Si la cantidad de peróxido de hidrógeno es inferior a 1,0 g, el polímero resultante tiende a tener un peso molecular promedio en peso alto. Por otra parte, la adición de más de 10,0 g de peróxido de hidrógeno puede no producir un efecto proporcional a la cantidad añadida y causar inconvenientes tales como que una gran cantidad de peróxido de hidrógeno quede sin reaccionar.

45 Cuando se utiliza un persulfato como iniciador de polimerización, la cantidad del persulfato es preferiblemente 1,0 g a 5,0 g y más preferiblemente 2,0 g a 4,0 g por mol de todos los monómeros. Si la cantidad del persulfato es inferior a 1,0 g, el polímero resultante tiende a tener un peso molecular alto. Por otra parte, la adición de más de



5,0 g del persulfato puede no producir un efecto proporcional a la cantidad añadida y causar inconvenientes tales como una baja pureza del polímero resultante.

5 En caso de que el peróxido de hidrógeno y un persulfato se utilicen juntos como iniciadores de polimerización, la relación en masa del persulfato a peróxido de hidrógeno es, preferiblemente, de 0,1 a 5,0 y, más preferiblemente de 0,2 a 2,0. Si la relación en masa del persulfato es inferior a 0,1 g, el copolímero resultante tiende a tener un peso molecular alto. Por otra parte, la adición del persulfato a una relación de masa superior a 5,0 puede no producir un efecto reductor de peso molecular proporcional a la cantidad añadida y, por lo tanto, puede desperdiciarse el persulfato en el sistema de reacción de polimerización.

10 Con respecto a la adición de peróxido de hidrógeno, es preferible añadir de forma casi continua el peróxido de hidrógeno gota a gota en una cantidad no inferior a 85 % en masa de la cantidad requerida predeterminada. La cantidad es más preferiblemente no inferior a 90 % en masa, y aún más preferiblemente 100 % en masa (*es decir*, preferiblemente se añade gota a gota todo el peróxido de hidrógeno). En caso de que el peróxido de hidrógeno se añada continuamente gota a gota, puede cambiarse la velocidad de goteo.

15 Es preferible comenzar la adición gota a gota de peróxido de hidrógeno después de un determinado período de tiempo desde el inicio de la adición gota a gota de los monómeros (excepto de los monómeros cargados al inicio de la reacción) cuando la reacción se lleva a cabo en condiciones de reacción adecuadas descritas a continuación (*p. ej.*, temperatura, presión, pH). Específicamente, la adición gota a gota de peróxido de hidrógeno se inicia preferiblemente no menos de un minuto después del inicio de la adición gota a gota del monómero (C), más preferiblemente no menos de tres minutos después del inicio, aún más preferiblemente no menos de cinco minutos después del inicio, y en especial preferiblemente no menos de diez minutos después del inicio. El período de tiempo antes del inicio de la adición gota a gota de peróxido de hidrógeno permite un inicio suave de la polimerización en la etapa inicial, lo que a su vez lleva a una distribución estrecha de pesos moleculares. El período de tiempo antes de comenzar la adición gota a gota de peróxido de hidrógeno es, preferiblemente, no mayor de 60 minutos, más preferiblemente no mayor que 30 minutos, desde el inicio de la adición gota a gota del monómero.

20 Sin embargo, la adición gota a gota de peróxido de hidrógeno puede iniciarse simultáneamente con la adición gota a gota de los monómeros, o puede cargarse en el sistema de reacción una parte de peróxido de hidrógeno antes de comenzar la adición gota a gota de los monómeros. En caso de que una parte de peróxido de hidrógeno se cargue en el sistema de reacción previamente, la cantidad es preferiblemente no más de 10 % en masa de la cantidad requerida predeterminada, más preferiblemente no más de 7 % en masa, aún más preferiblemente no más de 5 % en masa, y especialmente más preferiblemente no más de 3 % en masa.

25 Por ejemplo, en caso de que el peróxido de hidrógeno se utilice con un persulfato, la polimerización puede finalizarse añadiendo peróxido de hidrógeno en una cantidad de más de 10 % en masa de la cantidad requerida predeterminada antes del inicio de la adición gota a gota de los monómeros debido a una alta concentración de peróxido de hidrógeno en relación con el persulfato. Si el peróxido de hidrógeno se añade transcurridos más de 30 minutos desde el inicio de la adición gota a gota de los monómeros, es posible que no se inicien reacciones tales como una reacción de transferencia de cadena causada por el peróxido de hidrógeno. Como resultado de ello, los polímeros producidos en una etapa inicial de la polimerización pueden tener pesos moleculares altos.

30 Preferiblemente, la adición gota a gota de peróxido de hidrógeno se completa simultáneamente con la finalización de la adición gota a gota de los monómeros cuando la reacción se lleva a cabo en las condiciones de reacción adecuadas descritas a continuación (*p. ej.*, temperatura, presión, pH). La adición de peróxido de hidrógeno se completa más preferiblemente no menos de 10 minutos antes de finalizar la adición gota a gota de los monómeros, y aún más preferiblemente no menos de 30 minutos antes del completado. Incluso si la adición gota a gota de peróxido de hidrógeno se completa después de completarse la adición gota a gota de los monómeros, el sistema de polimerización no experimenta ningún inconveniente. Sin embargo, una parte de peróxido de hidrógeno añadido permanece sin descomponer al completarse la polimerización. El peróxido de hidrógeno sin reaccionar no produce el efecto y se utiliza en vano. Además, si queda una gran cantidad de peróxido de hidrógeno, el peróxido de hidrógeno restante afecta de forma inconveniente a la estabilidad térmica del polímero resultante.

35 En el caso de utilizar un persulfato, el método para añadir el persulfato no está especialmente limitado. Sin embargo, es preferible añadir gota a gota de forma casi continua el persulfato en una cantidad de al menos 50 % en masa de la cantidad requerida predeterminada basada en la consideración de su capacidad de descomposición y similares. La cantidad es más preferiblemente al menos 80 % en masa, y aún más preferiblemente 100 % en masa (*es decir*, el persulfato se añade preferiblemente todo gota a gota). En caso de que el persulfato se añada continuamente gota a gota, puede cambiarse la velocidad de goteo.

40 El tiempo de adición gota a gota tampoco es especialmente limitado. Puesto que el persulfato es un iniciador que se descompone en un tiempo comparativamente corto cuando la reacción se lleva a cabo en las condiciones de reacción adecuadas descritas a continuación (*p. ej.*, temperatura, presión, pH), es preferible continuar mediante la adición gota a gota del persulfato hasta la finalización de la adición gota a gota de los monómeros. Es más preferible completar la adición gota a gota del persulfato antes de los 30 minutos posteriores al completado de la

adición gota a gota de los monómeros, y es especialmente preferible completar la adición antes de 5 a 20 minutos una vez completada la adición gota a gota de los monómeros. Mediante tal proceso puede reducirse en gran medida la cantidad de monómeros residuales en la solución de polímero resultante.

5 Incluso si la adición gota a gota del iniciador se completa después de completarse la adición gota a gota de los monómeros, la polimerización no experimenta ningún inconveniente. El tiempo de completado de la adición gota a gota del iniciador puede determinarse según la cantidad de monómeros residuales en la solución de polímero resultante.

10 El tiempo de inicio de la adición gota a gota del iniciador de polimerización no está particularmente limitado y se determina adecuadamente. Por ejemplo, la adición gota a gota del iniciador puede comenzar antes de la adición gota a gota de los monómeros. Cuando se utilizan dos o más iniciadores conjuntamente, determinado tiempo después del inicio de la adición gota a gota de uno de los iniciadores o después de completar la adición gota a gota de este iniciador, puede iniciarse la adición gota a gota del(de los) otro(s) iniciador(es). En cada caso, el momento de inicio de la adición gota a gota de iniciador(es) puede determinarse adecuadamente según la  
15 velocidad de descomposición del(de los) iniciador(es) y según la reactividad de los monómeros.

En caso que el iniciador de polimerización se añada gota a gota, la concentración de la solución de iniciador no está especialmente limitada y es preferiblemente de 5 % a 60 % en masa y más preferiblemente de 10 % a 50 % en masa. En la reacción de polimerización, cuando las concentraciones del iniciador son inferiores a 5 % en masa, la solución de iniciador contiene un disolvente a una concentración alta, lo que da lugar a concentraciones bajas de los monómeros. En este caso, la polimerizabilidad de los monómeros puede ser sorprendentemente baja, y una parte notablemente grande de los monómeros puede permanecer en la solución de polímero resultante. Estas concentraciones son desventajosas en términos de costes debido a la baja eficiencia de transporte y productividad. Concentraciones de más de 60 % en masa son desventajosas en términos de seguridad y manejabilidad en la adición gota a gota.

20 La cantidad de agente de transferencia de cadena no está particularmente limitada, siempre y cuando se determine que se permite que los monómeros (A), (b), (C) y (E) polimericen bien. La cantidad de agente de transferencia de cadena es preferiblemente de 1 g a 20 g y más preferiblemente de 2 g a 15 g por mol de todos los monómeros [monómeros (A), (B), (C) y (E)]. Si la cantidad del agente de transferencia de cadena es inferior a 1 g, el peso molecular del polímero resultante puede no controlarse. Por otra parte, el uso de más de 20 g del agente de transferencia de cadena puede producir grandes cantidades de impurezas y dar lugar por lo tanto a una baja pureza del polímero resultante. Especialmente, cuando se utilizan más de 20 g de un sulfito de hidrógeno, el exceso de sulfito de hidrógeno se descompone en el sistema de reacción, lo que puede dar lugar de forma inconveniente a la generación de gas de dióxido de azufre. Además, el uso de más de 20 g del agente de transferencia de cadena puede ser desventajoso en términos de costes.

35 Una combinación preferida del iniciador y el agente de transferencia de cadena es uno o más persulfatos y uno o más sulfitos de hidrógeno.

40 En este caso, la relación de mezclado entre el (los) persulfato(s) y el (los) sulfito(s) de hidrógeno no está especialmente limitada. Preferiblemente se utilizan 0,5 a 5 partes en masa del (los) sulfito(s) de hidrogeno con respecto a 1 parte en masa del (los) persulfato(s). El límite inferior de la cantidad del (los) sulfito(s) de hidrogeno, es más preferiblemente 1 parte en masa y, es aún más preferiblemente 2 partes en masa con respecto a 1 parte en masa del (los) persulfato(s). El límite superior de la cantidad del (los) sulfito(s) de hidrogeno es, más preferiblemente 4 partes en masa y, aún más preferiblemente 3 partes en masa con respecto a 1 parte en masa del (los) persulfato(s). Si se utiliza menos de 0,5 partes en masa del (los) sulfito(s) de hidrogeno con respecto a 1 parte en masa del (los) persulfato(s), puede aumentar la cantidad total de iniciador requerida para producir un polímero de peso molecular más bajo. Por otra parte, el uso de más de 5 partes en masa del (los) sulfito(s) de hidrogeno puede aumentar las reacciones secundarias y, por lo tanto, aumentar las impurezas producidas en las reacciones secundarias.

50 La cantidad total del agente de transferencia de cadena, el iniciador y el acelerador de reacción es, preferiblemente, de 2 g a 20 g por mol de todos los monómeros (A), (B), (C) y (E). Si estos agentes se usan en una cantidad dentro de este intervalo, el polímero que contiene grupos carboxilo de la presente invención puede producirse de forma eficiente, y la distribución de pesos moleculares del polímero puede controlarse dentro de un intervalo deseado. La cantidad total de estos es más preferiblemente de 4 g a 18 g, y aún más preferiblemente de 6 g a 15 g.

55 En el método de preparación, los monómeros, el iniciador de polimerización y el agente de transferencia de cadena pueden añadirse a un recipiente de reacción mediante adición continua, tal como con adición gota a gota y adición por partes. Cada uno de ellos puede cargarse por separado al recipiente de reacción, o pueden mezclarse con otros materiales o en un disolvente o similar con antelación.

60 Específicamente, estos materiales pueden añadirse mediante métodos tales como un método que incluya cargar todos los monómeros en el recipiente de reacción y añadir el iniciador de polimerización al recipiente de reacción para copolimerizar los monómeros; un método que incluya cargar una parte de los monómeros en el recipiente de reacción y añadir el iniciador de polimerización y los monómeros restantes de forma continua o por partes (preferiblemente, de forma continua) al recipiente de reacción para copolimerizar los monómeros; y un método que incluye cargar un disolvente de  
65

polimerización en el recipiente de reacción, y añadir todos los monómeros y el iniciador de polimerización. Entre estos métodos, el método que incluye la adición continua del iniciador de polimerización y los monómeros gota a gota al recipiente de reacción para copolimerizar los monómeros es preferible, porque proporciona polímeros que tienen una distribución estrecha de pesos moleculares (es decir, con un pico estrecho) y mejora la dispersabilidad de suciedad y la capacidad antirredeposición de la suciedad, y mejora el mantenimiento de la blancura cuando los polímeros se formulan en productos. La polimerización puede ser polimerización en forma discontinua o polimerización continua.

Condición de polimerización: En el método de preparación, la temperatura de polimerización se determina adecuadamente basándose en factores tales como el método de polimerización, el disolvente y el iniciador de polimerización. La temperatura de polimerización es preferiblemente de 25 °C a 200 °C, más preferiblemente de 50 °C a 150 °C, aún más preferiblemente de 60 °C a 120 °C, y especialmente preferible, de 80 °C a 110 °C. A temperaturas de polimerización inferiores a 25 °C, el polímero resultante puede tener un peso molecular promedio en peso demasiado alto y pueden producirse cantidades mayores de impurezas.

La temperatura de polimerización no se mantiene de forma necesaria sustancialmente constante durante toda la reacción de polimerización. Por ejemplo, la temperatura puede ajustarse a temperatura ambiente al inicio de la polimerización y aumentarse hasta una temperatura de destino a una velocidad de aumento de temperatura adecuado o durante un tiempo de aumento de temperatura adecuado y, después mantenerse a la temperatura de destino. De forma alternativa, la temperatura puede alterarse (es decir, aumentarse o disminuirse) con un lapso de tiempo durante la reacción de polimerización, dependiendo del método de adición gota a gota de los monómeros, el iniciador y similares.

El término “temperatura de polimerización” utilizado en la presente memoria significa la temperatura de la solución de reacción durante la reacción de polimerización. El método para medir la temperatura de polimerización y el medio para controlar la temperatura de polimerización pueden seleccionarse adecuadamente de cualesquiera métodos y medios de control. Por ejemplo, la temperatura de polimerización puede medirse con un dispositivo común.

La presión durante la polimerización en el método de preparación no está particularmente limitada y puede determinarse adecuadamente. Por ejemplo, la presión puede ser cualquier presión ambiental (p. ej., presión atmosférica), presión reducida y presión aumentada. La atmósfera en el sistema de reacción puede ser una atmósfera de aire o de gas inerte. Para producir una atmósfera de gas inerte en el sistema de reacción, el aire en el sistema es sustituido por un gas inerte tal como nitrógeno antes del inicio de la polimerización, por ejemplo. En esta atmósfera, el gas atmosférico (tal como gas oxígeno) en el sistema de reacción se disuelve en la fase líquida y sirve de inhibidor de la polimerización.

En el método de preparación, el contenido de sólidos de la solución de reacción (solución de polímero) en el momento de completar la adición de los monómeros, el iniciador de polimerización y el agente de transferencia de cadena, no es, preferiblemente, inferior a 35 % en masa. En caso que el contenido de sólidos sea inferior a 35 % en masa, la productividad del polímero resultante puede no mejorar en gran medida. El contenido de sólidos es más preferiblemente de 40 % a 70 % en masa, y aún más preferiblemente de 45 a 65 % en masa. Cuando el contenido de sólidos es no inferior a 35 % en masa en el momento de completar la adición de los monómeros, el iniciador de polimerización y el agente de transferencia de cadena, la polimerización puede llevarse a cabo en una etapa en una solución de reacción de alta concentración. En concreto, el polímero puede producirse de forma eficaz. En este caso, pueden omitirse etapas tales como una etapa de concentración, lo que a su vez lleva a una mejora notable en la productividad del polímero y elimina un aumento del coste de producción.

El contenido de sólidos puede calcularse muestreando una parte de la solución de reacción después de completar la adición gota a gota y cuantificando materiales no volátiles después de un tratamiento de una hora con un secador de aire caliente a 130 °C.

En el método de preparación, puede llevarse a cabo una etapa de maduración para mejorar la velocidad de polimerización de los monómeros y similares después de añadir todas las materias primas. El tiempo de maduración es preferiblemente de 1 a 120 minutos, más preferiblemente de 5 a 60 minutos, y aún más preferiblemente de 10 a 30 minutos. La maduración durante menos de un minuto es insuficiente, por lo que la parte de los monómeros puede permanecer. Por tanto, las impurezas derivadas de los monómeros restantes pueden deteriorar el rendimiento del producto. Una maduración de más de 120 minutos puede dar lugar a una solución de polímero coloreada.

En el método de preparación, el tiempo de polimerización no está particularmente limitado, y es preferiblemente de 30 a 420 minutos, más preferiblemente de 45 a 390 minutos, y aún más preferiblemente de 60 a 360 minutos, y aún más preferiblemente de 90 a 300 minutos. El término “tiempo de polimerización” utilizado en la presente memoria significa un tiempo en el que se añaden los monómeros, es decir, un tiempo desde el principio hasta el final de la adición de los monómeros.

Usos del polímero que contiene grupos carboxilo

El polímero que contiene grupos carboxilo y la composición que contiene el polímero de la presente invención, puede utilizarse como coagulante, tinta de impresión, adhesivo, agentes de control de la suciedad (es decir, modificación), retardantes de llama, agentes para el cuidado de la piel, agentes para el cuidado del cabello, aditivo

para champús, pulverizadores para el cabello, jabones, y cosméticos, resinas de intercambio aniónico, mordientes de tinte y el agentes auxiliares para fibras y películas fotográficas, pigmentos dispersantes para la elaboración de papel, papel de agentes de refuerzo de papel, emulsionantes, conservantes, agente suavizante para textiles y papel, aditivos para lubricantes, agentes de tratamiento de agua, agentes de tratamiento de fibra, dispersantes, agentes de control de los depósitos calcáreos (es decir, reductor de depósitos calcáreos), agentes de unión a iones metálicos, mejoradores de la viscosidad, aglutinantes de cualquier tipo, emulsionantes, y similares.

En una modificación preferible, la composición de polímero que contiene grupos carboxilo comprende de aproximadamente 40 % a aproximadamente 60 % en masa del polímero que contiene grupos carboxilo y de aproximadamente 38,5 % a aproximadamente 59,99 % en masa de agua.

#### Agente de tratamiento de agua

El polímero que contiene grupos carboxilo y la composición que contiene el polímero de la presente invención pueden utilizarse en agentes de tratamiento de agua. En estos agentes de tratamiento de agua pueden añadirse otros aditivos tales como polifosfatos, fosfonatos, agentes anticorrosión, agentes de control de mucosidad y agentes quelantes, si es necesario.

Tales agentes de tratamiento de agua son útiles para la inhibición de formación de depósitos calcáreos de sistemas de circulación de agua de refrigeración, sistemas de circulación de agua de caldera, plantas de desalinización de agua, digestores de pulpa, calderas de condensación de licor negro y similares. Además, puede incluirse cualquier polímero soluble en agua adecuado dentro de un intervalo que no afecte a la capacidad o efecto de esta composición.

#### Agente de tratamiento de fibras

El polímero que contiene grupos carboxilo y la composición que contiene el polímero de la presente invención pueden utilizarse en agentes para el tratamiento de fibras. Tales agentes de tratamiento de fibras contienen al menos uno seleccionado del grupo que consiste en agentes colorantes, peróxidos y tensioactivos, además del polímero que contiene grupos carboxilo o la composición que contiene el polímero de la presente invención.

En estos agentes para el tratamiento de fibras, el polímero que contiene grupos carboxilo de la presente invención, preferiblemente constituye de aproximadamente 1 % a aproximadamente 100 % en masa y más preferiblemente de aproximadamente 5 % a aproximadamente 100 % en masa de la cantidad total. Además, puede incluirse cualquier polímero soluble en agua adecuado dentro de un intervalo que no afecte a la capacidad o efecto de esta composición.

A continuación se describe un ejemplo de las cantidades de componentes en estos agentes para el tratamiento de fibras. Los agentes para el tratamiento de fibras pueden utilizarse en etapas abrasivas, de teñido, blanqueo y enjabonado en el tratamiento de las fibras. Los ejemplos de agentes colorantes, peróxidos y tensioactivos incluyen aquellos comúnmente utilizados en los agentes para el tratamiento de fibras.

Con respecto a la relación de mezclado (en contenido sólido) entre la composición de polímero que contiene grupos carboxilo de la presente invención y al menos uno seleccionado del grupo que consiste en agentes colorantes, peróxidos y tensioactivos, por ejemplo, es preferible una composición que contenga al menos uno seleccionado del grupo que consiste en agentes colorantes, peróxidos y tensioactivos a un nivel de 0,1 a 100 partes en masa por parte en masa de la composición de la presente invención, como agente de tratamiento de fibras en términos de mejora en la blancura, uniformidad del color y firmeza del teñido de las fibras.

Dicho agente de tratamiento de fibras puede utilizarse para cualquier fibra adecuada incluyendo fibras celulósicas tales como algodón y cáñamo, fibras sintéticas tales como nylon y poliéster, fibras animales tales como lana e hilo de seda, fibras semisintéticas tales como rayón, y productos textiles y productos mixtos de los mismos.

Para un agente de tratamiento de fibras utilizado en un paso abrasivo, se utilizan preferiblemente un agente alcalino y un tensioactivo junto con el polímero de la presente invención. Para un agente de tratamiento de fibras utilizado en una etapa de blanqueo, con la composición de la presente invención se utiliza preferiblemente un peróxido y un agente basado en ácido silícico (p. ej., silicato sódico) que sirve como inhibidor de descomposición para blanqueadores alcalinos.

#### Dispersante de pigmento inorgánico

El polímero que contiene grupos carboxilo y la composición que contiene el polímero de la presente invención pueden utilizarse en dispersantes de pigmento inorgánico. En estos dispersantes de pigmento inorgánico, pueden añadirse otros aditivos tales como ácido fosfórico y sales del mismo, ácido fosfónico y sales del mismo, y poli(alcohol vínlico), si es necesario.

En estos dispersantes de pigmento inorgánico, el polímero que contiene grupos carboxilo de la presente invención preferiblemente constituye de aproximadamente 5 % a aproximadamente 100 % en masa de la cantidad

total. Además, puede incluirse cualquier polímero soluble en agua adecuado dentro de un intervalo que no afecte a la capacidad o efecto de esta composición.

Estos dispersantes de pigmento inorgánico muestran una buena capacidad como dispersantes de pigmento inorgánico para el carbonato de calcio pesado o ligero y arcilla utilizada para recubrimiento de papel. Por ejemplo, añadiendo un agente dispersante de pigmento inorgánico en una pequeña cantidad a pigmentos inorgánicos y dispersándolos en agua, puede producirse una suspensión acuosa de pigmento inorgánico altamente concentrada, tal como una suspensión acuosa de carbonato de calcio altamente concentrada con baja viscosidad, alta fluidez y excelente estabilidad temporal de estas propiedades.

Cuando dicho dispersante de pigmento inorgánico se utiliza como dispersante de pigmentos inorgánicos, la cantidad de dispersante de pigmento inorgánico es preferiblemente de 0,05 a 2,0 partes en masa por 100 partes en masa de pigmentos inorgánicos. El uso de dispersante de pigmento inorgánico en una cantidad dentro de este intervalo proporciona un efecto de dispersión suficiente proporcional a la cantidad añadida y es ventajoso en términos de costes.

Aditivo reforzante de la detergencia

El polímero que contiene grupos carboxilo y la composición que contiene el polímero de la presente invención pueden utilizarse también como aditivos reforzantes de la detergencia. Estos aditivos reforzantes de la detergencia pueden añadirse a los detergentes para diversos usos tales como detergentes para prendas de vestir, vajilla, cubertería y cristalería, limpieza, cabello, cuerpo, cepillado dental y vehículos.

Detergente para lavado de ropa y composición limpiadora

En una realización preferida, el polímero que contiene grupos carboxilo puede añadirse al detergente para lavado de ropa o composición limpiadora de la presente invención. El contenido del polímero que contiene grupos carboxilo en el detergente para lavado de ropa o composición limpiadora no está particularmente limitado, pero puede comprender de forma adicional uno o más componentes distintos del polímero que contiene grupos carboxilo y el aducto de sulfito de hidrógeno. Ejemplos de otros componentes incluyen, aunque no de forma limitativa, iniciador de polimerización residual, monómeros residuales, subproductos de la polimerización y agua.

Desde el punto de vista de manifestar un mejor rendimiento antirredeposición de la suciedad y del mantenimiento de blancura, el contenido de un aducto de un sulfito de hidrógeno al monómero (C) basado en ácido acrílico está preferiblemente presente a un nivel de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 1,5 % en masa respecto al 100 % en masa del contenido total del polímero que contiene grupos carboxilo y el aducto de un sulfito de hidrógeno respecto al monómero (C) basado en ácido acrílico. El aducto de sulfito de hidrógeno a un nivel en el intervalo anterior mejora la detergencia contra suciedades. El nivel es preferiblemente de aproximadamente 0,02 % a aproximadamente 1,0 % en masa y, más preferiblemente de aproximadamente 0,03 % a aproximadamente 0,8 % en masa.

El aducto de un sulfito de hidrógeno respecto al monómero (C) basado en ácido acrílico (a continuación en la memoria también recibe el nombre de "aducto de sulfito de hidrógeno") del polímero es una impureza derivada del monómero (C) basado en ácido acrílico que permanece sin polimerizar, si bien el sulfito de hidrógeno mencionado anteriormente y/o el compuesto capaz de producir un sulfito de hidrógeno como agente de transferencia de cadena se añade al mismo. Ejemplos específicos de los mismos incluyen ácido 3-sulfopropiónico (sales) y similares.

Aunque el nivel del polímero en el detergente para lavado de ropa o composición limpiadora no está particularmente limitado, en términos de mejora en la capacidad antirredeposición de la suciedad y mantenimiento de blancura, el nivel del polímero que contiene grupos carboxilo es de aproximadamente 1 % a aproximadamente 99,99 % en masa respecto al 100 % en masa del detergente para lavado de ropa o composición limpiadora total. El nivel del polímero es preferiblemente de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 20 %, o de aproximadamente 0,2 % a aproximadamente 18 %, o de aproximadamente 0,3 % a aproximadamente 12 %, o de aproximadamente 0,4 % a aproximadamente 5 % del polímero que contiene grupos carboxilo.

Detergente para lavado de ropa y composiciones limpiadoras que comprenden el polímero

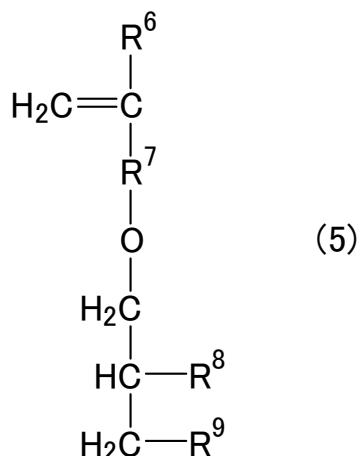
El detergente para lavado de ropa o composición limpiadora de la presente invención comprende polímeros que contienen grupos carboxilo y, opcionalmente, otros ingredientes adyuvantes. Los detergentes para lavado de ropa o las composiciones limpiadoras pueden ser de cualquier forma, especialmente, en forma de un líquido; un sólido como un polvo, gránulos, aglomerado, pasta, pastillas, bolsas, barras, geles; una emulsión; tipos suministrados en recipientes o bolsas de dos o múltiples compartimentos; un detergente en pulverizador o espuma; toallitas prehumedecidas (*es decir*, la composición limpiadora junto con un material no tejido tal como el descrito en US-6.121.165, Mackey, y col.); toallitas secas (*es decir*, la composición limpiadora junto con materiales no tejidos, tales como los descritos en US-5.980.931, Fowler, y col.) activados con agua por un consumidor; y otras formas de producto de limpieza homogéneo o multifase para el consumidor.

Realizaciones de detergentes para lavado de ropa y composiciones limpiadoras

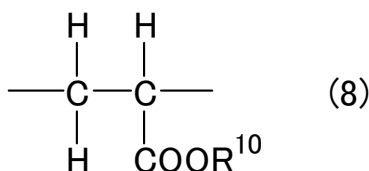
De los diversos aspectos de la invención que se establecen anteriormente en el Sumario de la invención, se prefieren determinadas realizaciones.

5 En una realización de la invención, el detergente para lavado de ropa o composición limpiadora, como se ha establecido anteriormente en el Sumario de la invención, que comprende el polímero que contiene grupos carboxilo, en donde el polímero comprende:

- 10 i. la unidad estructural (a) representada por la fórmula (1) en donde R<sup>0</sup> es un átomo de hidrógeno; R<sup>1</sup> es un grupo CH<sub>2</sub>; X es un grupo hidroxilo; e Y es la fórmula (2); y la fórmula (2), en donde n es 0; y R<sup>3</sup> es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferiblemente, un butilo;
- ii. la unidad estructural (b) representada por la fórmula (5):



- 15 en donde R<sup>6</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R<sup>7</sup> representa un grupo CH<sub>2</sub>, un grupo CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> o un enlace directo; R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> representan de forma independiente un grupo hidroxilo o -SO<sub>3</sub>Z; Z representa un átomo de hidrógeno, un átomo de metal, un grupo amonio o un grupo amino orgánico; y al menos uno de R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> es -SO<sub>3</sub>Z; y
- 20 iii. la unidad estructural (c) representada por la fórmula (8):



en donde R<sup>10</sup> representa un átomo de hidrógeno, un átomo de metal, un grupo amonio o un grupo amina orgánico.

25 En un aspecto de esta realización, es un detergente para lavado de ropa o composición limpiadora en donde el polímero que contiene grupos carboxilo comprende una unidad de estructura (b) que se selecciona del grupo que consiste en ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido (met)alilsulfónico, ácido 3-(met)aliloxi-2-hidroxiopropanosulfónico, ácido 3-(met)aliloxi-1-hidroxiopropanosulfónico, ácido 2-(met)aliloxietilenosulfónico, y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, en donde preferiblemente la unidad estructural (b) es ácido 3-(met)aliloxi-2-hidroxiopropanosulfónico.

30 Otra realización de la invención es un detergente para lavado de ropa o composición limpiadora, como se ha especificado anteriormente en el Sumario de la invención, en donde el polímero que contiene grupos carboxilo comprende:

- i. la unidad estructural (a) preferiblemente de aproximadamente 1 % a aproximadamente 9 % en masa, más preferiblemente de aproximadamente 2 % a aproximadamente 8 % en masa, y aún más preferiblemente de aproximadamente 3 % a aproximadamente 7 % en masa;
- 35 ii. la unidad estructural (b) preferiblemente de aproximadamente 1 % a aproximadamente 23 % en masa, más preferiblemente de aproximadamente 3 % a aproximadamente 22 % en masa, y aún más preferiblemente de aproximadamente 5 % a aproximadamente 21 % en masa; y
- 40 iii. la unidad estructural (c) preferiblemente de aproximadamente 68 % a aproximadamente 98 %, más preferiblemente de aproximadamente 70 % a aproximadamente 95 %, y aún más preferiblemente de aproximadamente 72 % a aproximadamente 92 % en masa.

En un aspecto de esta realización, es un detergente para lavado de ropa o composición limpiadora, en donde el polímero que contiene un grupo carboxilo comprende:

- 45 i. la unidad estructural (a) aún más preferiblemente de aproximadamente 3 % a aproximadamente 7 % en masa;

- ii. la unidad estructural (b) aún más preferiblemente de aproximadamente 5 % a aproximadamente 21 % en masa; y
- iii. la unidad estructural (c) aún más preferiblemente de aproximadamente 72 % a aproximadamente 92 % en masa.

5 En otra realización, el detergente para lavado de ropa o composición limpiadora de la presente invención que comprende el polímero que contiene grupos carboxilo tiene un alto rendimiento cuando se utiliza en un entorno acuoso. Además, los polímeros que contienen grupos carboxilo tienen una mejor resistencia al agua dura, capacidad antirredeposición de la suciedad, dispersabilidad de arcilla, eliminación de manchas e interacción con tensioactivos y, por lo tanto, muestran un mejor rendimiento cuando se utilizan en detergentes para lavado de  
10 ropa o composiciones limpiadoras de la presente invención.

En otra realización, el detergente para lavado de ropa o composición limpiadora es una composición líquida o sólida.

15 En otra realización, el detergente para lavado de ropa de la presente invención incluye agentes de lavado granulados o en polvo multipropósito o de “uso intensivo”, especialmente detergentes limpiadores, así como sustancias auxiliares limpiadoras, por ejemplo, aditivos blanqueantes, suavizantes de tejidos y líquidos para el tratamiento de tejidos, o de tipo pretratamiento o postratamiento. En un aspecto, el detergente para lavado de ropa es, por ejemplo, una composición detergente sólida para lavado de ropa y, preferiblemente, una composición detergente particulada para lavado de ropa de flujo libre (es decir, un producto detergente granular). En otro  
20 aspecto, el detergente para lavado de ropa incluye barras de lavado de ropa basadas en jabón y sintéticas,

En otra realización, el detergente para lavado de ropa de la presente invención se refiere a una composición detergente en gel que comprende un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en alcoholes alifáticos o aromáticos de bajo peso molecular, alquilenglicoles de bajo peso molecular, alquilenglicol éteres de bajo peso molecular, ésteres de bajo  
25 peso molecular, alquilenaminas de bajo peso molecular, alcanolaminas de bajo peso molecular y mezclas de los mismos.

En otra realización, la composición limpiadora de la presente invención es una composición limpiadora para superficies duras, preferiblemente en donde la composición limpiadora para superficies duras impregna un sustrato de material no tejido. Según se usa en la presente memoria “impregnar” significa que la composición limpiadora para superficies duras se pone en contacto con un sustrato de material no tejido de forma que al menos una parte del sustrato de material no tejido quede penetrado por la composición limpiadora para superficies duras, preferiblemente la composición limpiadora para superficies duras satura el sustrato de material no tejido.  
30

En otra realización, la composición limpiadora puede utilizarse también en composiciones para cuidado de vehículos, para limpiar diversas superficies tales como por ejemplo madera dura, baldosas, cerámica, plástico, cuero, metal o vidrio.  
35

En otra realización, la composición limpiadora de la presente invención es una composición limpiadora para vajilla, por ejemplo composiciones líquidas para lavado de vajillas a mano, composiciones sólidas para lavavajillas, composiciones líquidas para lavavajillas, o formas de dosificación en pastillas/unidades de composiciones para lavavajillas.  
40

En otra realización, la composición limpiadora de la presente invención es una composición para el cuidado personal o de mascotas, por ejemplo, composición de champú, aclarados del cabello, colutorios, limpiadores de dentaduras postizas, gel de baño (es decir, geles de ducha y baños de espuma) o jabón líquido o sólido.  
45

En otra realización, la composición limpiadora de la presente invención es una que entra en contacto con la dureza libre y/o requiere sistemas tensioactivos tolerantes a la dureza, por ejemplo, composiciones que comprenden limpiadores de metales, limpiadores de aceite, inhibidores de la corrosión, o coadyuvantes contra el deslustre.  
50

En otra realización, la composición limpiadora de la presente invención es una composición para el cuidado del automóvil, por ejemplo, jabones líquidos para coches.

En otra realización, la composición limpiadora de la presente invención es una composición para el cuidado del hogar, por ejemplo, limpiadores para el baño, o champús para alfombras.

55 En la sección de Ejemplos que siguen se describen más detalladamente realizaciones específicas de la invención.

Elaboración del detergente para lavado de ropa o composición limpiadora que comprende el polímero

60 En una realización, las composiciones limpiadoras de todo tipo requieren varios adyuvantes. Los adyuvantes limpiadores habituales incluyen aditivos reforzantes de la detergencia, enzimas, polímeros no descritos anteriormente, blanqueadores, activadores del blanqueador, materiales catalíticos y similares. Otros adyuvantes limpiadores de la presente memoria pueden incluir reforzadores de las jabonaduras, supresores de las jabonaduras (antiespumantes) y similares, ingredientes activos diversos o materiales especializados como polímeros dispersantes (p. ej., de BASF Corp. o Rohm & Haas) distintos de los anteriormente descritos, motas de color, protección de plateados, agentes contra el deslustre y/o anticorrosión, tintes, rellenos, germicidas, fuentes de alcalinidad, hidrótrofos, antioxidantes, agentes estabilizadores de enzimas, precursores de perfume,  
65

perfumes, agentes solubilizantes, vehículos, coadyuvantes del proceso, pigmentos, y, para formulaciones líquidas, disolventes, agentes quelantes, agentes inhibidores de la transferencia de colorantes, dispersantes, abrillantadores, supresores de las jabonaduras, tintes, agentes elastizantes de la estructura, suavizantes de tejidos, agentes antiabrasión, hidrótrofos, coadyuvantes del proceso, y otros agentes para el cuidado de tejidos, superficies y agentes para el cuidado de la piel. Ejemplos adecuados de estos otros adyuvantes limpiadores y sus niveles de uso se encuentran en las patentes: US-5.576.282; US-6.306.812 B1 y US-6.326.348 B1.

En otra realización, un producto detergente granular terminado se elabora mezclando el polímero que contiene grupos carboxilo con ingredientes de mezcla seca opcionales y/o ingredientes opcionales de rociado líquido. El producto detergente granular terminado se formula de forma típica de modo que, durante el uso en operaciones de limpieza acuosa, el agua de lavado tendrá un pH de entre aproximadamente 6,5 y aproximadamente 12, o entre aproximadamente 7,5 y 10,5. Las técnicas para controlar el pH a niveles de uso recomendados incluyen, aunque no de forma limitativa, el uso de tampones, álcalis, ácidos, etc. y son bien conocidos por los expertos en la técnica. Véase el Ejemplo 5 para formulaciones de muestra.

De forma típica, el detergente es una composición detergente para lavado de ropa completamente formulada, no una parte de la misma, tal como partículas secadas por pulverización o aglomeradas que solamente forman una parte de la composición detergente para lavado de ropa. Sin embargo, está dentro del ámbito de la presente invención que una composición aditiva de enjuagado adicional (*p. ej.*, un acondicionador o potenciador de tejido) o una composición aditiva del lavado principal (*p. ej.*, aditivo blanqueante) también se utilice junto con la composición detergente para lavado de ropa durante el método de la presente invención. Aunque, puede ser preferible no utilizar ninguna composición aditiva blanqueadora junto con la composición detergente para lavado de ropa durante el método de la presente invención.

De forma típica, el detergente para lavado de ropa comprende una pluralidad de partículas químicamente distintas, tales como partículas de detergente base secadas por pulverización y/o partículas de detergente base aglomeradas y/o partículas de detergente base extrudidas, junto con una o más, de forma típica, dos o más, o tres o más, o cuatro o más, o cinco o más, o seis o más, o incluso diez o más partículas seleccionadas de: partículas de tensioactivos, incluidos tensioactivos aglomerados, tensioactivos extrudidos, tensioactivos en forma de agujas, tensioactivos en forma de hilos, tensioactivos en forma de escamas; partículas de polímero tales como partículas de polímero celulósico, partículas de poliéster, partículas de poliamina, partículas de polímero de tereftalato, partículas de polímero de polietilenglicol; partículas de aditivo reforzante de la detergencia, tales como partículas de coaditivo reforzante de la detergencia de carbonato sódico y silicato sódico, partículas de fosfato, partículas de zeolita, partículas de sal de silicato, partículas de sal de carbonato; partículas de carga tales como partículas de sal de sulfato; partículas de inhibidor de transferencia de colorantes; partículas de fijador de tintes; partículas blanqueadoras, tales como partículas de percarbonato, especialmente partículas de percarbonato recubiertas, tales como percarbonato revestido con sal de carbonato, sal de sulfato, sal de silicato, sal de borosilicato, o cualquier combinación de las mismas, partículas de perborato, partículas catalizadoras del blanqueador, tales como partículas catalizadoras del blanqueador de metales de transición, o partículas catalizadoras del blanqueador basadas en oxaciridinio, partículas de perácido formado previamente, especialmente partículas de perácido formado previamente revestidas, y partículas coblanqueadoras de activador del blanqueador, fuente de peróxido de hidrógeno y, opcionalmente, catalizador del blanqueador; partículas de activador del blanqueador tales como partículas de activador del blanqueador de sulfonato de oxibenceno y partículas de activador del blanqueador de tetraacetil etilendiamina; partículas quelantes tales como aglomerados quelantes; partículas de matizado de tintes; partículas abrillantadoras; partículas de enzima tales como pellet de proteasa, gránulos de lipasa, gránulos de celulasa, gránulos de amilasa, gránulos de mananasa, gránulos de pectato liasa, gránulos de xiloglucanasa, gránulos de enzima blanqueadora, gránulos de cutinasa y cogránulos de cualquiera de estas enzimas; partículas de arcilla tales como partículas de montmorillonita o partículas de arcilla y silicona; partículas floculantes tales como partículas de poli(óxido de etileno); partículas de cera tales como aglomerados de cera; partículas de perfume tales como microcápsulas de perfume; especialmente microcápsulas de perfume de tipo melamina formaldehído, partículas de acordes de perfume encapsulado en almidón, y partículas de properfume tales como partículas de productos de reacción de bases de Schiff; partículas estéticas tales como partículas en forma de pequeños hilos o agujas o láminas coloreadas; y anillos de jabón tales como anillos de jabón coloreados; y cualquier combinación de los mismos.

Ingredientes detergentes: La composición comprende de forma típica ingredientes detergentes. Los ingredientes detergentes adecuados incluyen: tensioactivos detergentes adecuados incluyen tensioactivos detergentes aniónicos, tensioactivos detergentes no iónicos, tensioactivos detergentes catiónicos, tensioactivos detergentes de ion híbrido, tensioactivos detergentes anfóteros y cualquier combinación de los mismos; polímeros que incluyen polímeros de carboxilato, polímeros de polietilenglicol, polímeros para la liberación de la suciedad de poliéster tales como polímeros de tereftalato, polímeros de amina, polímeros celulósicos, polímeros de inhibición de la transferencia de colorantes, polímeros de bloqueo de tintes tales como un oligómero de condensación producido mediante la condensación de imidazol y epiclorhidrina, opcionalmente en una relación de 1:4:1, polímeros derivados de hexametildiamina, y cualquier combinación de los mismos; aditivos reforzantes de la detergencia incluidos zeolitas, fosfatos, citrato, y cualquier combinación de los mismos; tampones y fuentes de alcalinidad incluidas las sales de carbonato y/o las sales de silicato; incluidas las cargas sales de sulfato y biomateriales de carga; blanqueadores incluidos activadores del blanqueador, fuentes de oxígeno disponibles, perácidos formados previamente; catalizadores del blanqueador,



5 blanqueadores reductores, y cualquier combinación de los mismos; quelantes; fotoblanqueantes; agentes de matizado; abrillantadores; enzimas incluidas las proteasas, amilasas, celulasas, lipasas, xiloglucanasas, pectato liasas, mananasas, enzimas blanqueadoras, cutinasas, y cualquier combinación de las mismas; suavizantes de tejidos incluidos como arcilla, silicona, agentes suavizantes de tejidos de amonio cuaternario, y cualquier combinación de los mismos; floculantes tales como poli(óxido de etileno); perfumes, incluidos los acordes perfumados encapsulados en almidón, microcápsulas de perfume, zeolitas cargadas con perfume productos de reacción de bases de Schiff de materias primas de perfume de cetona y poliaminas, perfumes florales, y cualquier combinación de los mismos; las partículas estéticas incluyen anillos de jabón, partículas estéticas laminares, perlas de gelatina, motas de sales de carbonato y/o sulfato, arcilla coloreada, y cualquier combinación de los mismos: y cualquier combinación de los mismos.

10 Tensioactivo detergente: La composición comprende de forma típica tensioactivo detergente. Tensioactivos detergentes adecuados incluyen tensioactivos detergentes aniónicos, tensioactivos detergentes no iónicos, tensioactivos detergentes catiónicos, tensioactivos detergentes de ion híbrido, tensioactivos detergentes anfóteros y cualquier combinación de los mismos.

15 Tensioactivo detergente aniónico: Los tensioactivos detergentes aniónicos adecuados incluyen tensioactivos detergentes de tipo sulfato y sulfonato.

20 Preferiblemente, la cantidad de tensioactivo detergente aniónico está en el intervalo de 5 % a 50 % en peso de la composición total. Más preferiblemente, la cantidad de tensioactivo aniónico está en el intervalo de aproximadamente 8 % a aproximadamente 35 % en peso.

25 Los tensioactivos detergentes de tipo sulfonato adecuados incluyen alquilbenceno sulfonato, tales como alquilbenceno sulfonato  $C_{10-13}$ . El alquilbenceno sulfonato (LAS) adecuado se puede obtener, o incluso se obtiene, sulfonando alquilbenceno lineal (LAB) comercial; los LAB adecuados incluyen LAB con bajo contenido en 2-fenilo, tales como los suministrados por Sasol bajo el nombre comercial Isochem® o los suministrados por Petresa bajo el nombre comercial Petrelab®, otros LAB adecuados incluyen LAB con alto contenido en 2-fenilo, tales como los suministrados por Sasol bajo el nombre comercial Hyblene®. Otro tensioactivo detergente aniónico adecuado es un alquilbenceno sulfonato que se obtiene mediante el proceso de catálisis DETAL, aunque también pueden ser adecuadas otras rutas sintéticas, como HF.

30 Los tensioactivos detergentes de tipo sulfato adecuados incluyen alquilsulfato, como alquilsulfato  $C_{8-18}$  o predominantemente alquilsulfato  $C_{12}$ . El alquilsulfato puede ser un derivado de fuentes naturales, tales como coco y/o sebo. De forma alternativa, el alquilsulfato puede obtenerse de fuentes sintéticas, tales como alquilsulfato  $C_{12-15}$ .

35 Otro tensioactivo detergente de tipo sulfato adecuado es sulfato alquilalcoxilado, tal como sulfato de alquilo etoxilado, o un sulfato alquilalcoxilado  $C_{8-18}$ , o un sulfato alquil etoxilado  $C_{8-18}$ . El sulfato alquil alcoxilado puede tener un grado promedio de alcoxilación de 0,5 a 20, o de 0,5 a 10. El sulfato alquil alcoxilado puede ser un sulfato alquil etoxilado  $C_{8-18}$ , que tiene de forma típica un grado promedio de etoxilación de 0,5 a 10, o de 0,5 a 7, o de 0,5 a 5 o de 0,5 a 3.

40 El alquilsulfato, el sulfato alquil alcoxilado y los alquilbenceno sulfonatos pueden ser lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos.

45 El tensioactivo detergente aniónico puede ser un tensioactivo detergente aniónico ramificado de cadena media, tal como un alquilsulfato ramificado de cadena media y/o un alquilbenceno sulfonato ramificado de cadena media. Las ramificaciones de cadena media son de forma típica grupos alquilo  $C_{1-4}$ , tales como grupos metilo y/o etilo.

Otro tensioactivo detergente aniónico adecuado es alquil etoxi carboxilato.

50 Los tensioactivos detergentes aniónicos están presentes de forma típica en su forma de sal, de forma típica acomplejados con un catión adecuado. Los contraiones adecuados incluyen  $Na^+$  y  $K^+$ , amonio sustituido tal como alcanolammonio  $C_1-C_6$ , tales como monoetanolamina (MEA), trietanolamina (TEA), dietanolamina (DEA), y cualquier mezcla de los mismos.

55 Tensioactivo detergente no iónico: Los tensioactivos detergentes no iónicos preferidos se seleccionan del grupo que consiste en: alquiletoxilatos  $C_8-C_{18}$ , tales como tensioactivos no iónicos NEODOL® de Shell; alcoxilatos de alquilfenol  $C_6-C_{12}$  en donde opcionalmente las unidades alcoxilato son unidades etilenoxi, unidades propilenoxi o una mezcla de las mismas; productos de condensación de alcohol  $C_{12}-C_{18}$  y alquilfenol  $C_6-C_{12}$  con polímeros de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno tales como, por ejemplo, Pluronic® de BASF; alcoholes de cadena media ramificada  $C_{14}-C_{22}$ ; alcoxilatos de alquilo  $C_{14}-C_{22}$  de cadena media ramificada, que tienen de forma típica un grado de alcoxilación promedio de 1 a 30; alquilpolisacáridos, tales como alquilpoliglucósidos; polihidroxiamidas de ácido graso; tensioactivos de alcohol poli(oxialquilado) terminalmente protegido con éter; y mezclas de los mismos.

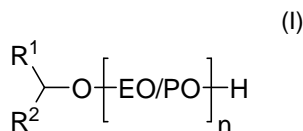
60 Los tensioactivos detergentes no iónicos adecuados son alquilpoliglucósido y/o un alcohol alcoxilado de alquilo.

65 El tensioactivo detergente no iónico, si está presente, se utiliza preferiblemente en una cantidad dentro del intervalo de aproximadamente 1 % a aproximadamente 20 % en peso.

Los tensioactivos deterivos no iónicos adecuados incluyen alcoholes alcoxilados de alquilo, tales como alcohol alquilalcoxilado C<sub>8-18</sub>, o un alcohol alquiletoxilado C<sub>8-18</sub>. El alcohol alquilalcoxilado puede tener un grado promedio de alcoxilación de 0,5 a 50, o de 1 a 30, o de 1 a 20, o de 1 a 10. El alcohol alquilalcoxilado puede ser un alcohol alquiletoxilado C<sub>8-18</sub>, que tiene de forma típica un grado promedio de etoxilación de 1 a 10, o de 1 a 7, o de 1 a 5 o de 3 a 7. El alcohol alcoxilado de alquilo puede ser lineal o ramificado y sustituido o no sustituido.

Tensioactivos deterivos no iónicos adecuados incluyen tensioactivos deterivos basados en alcoholes secundarios que tienen la fórmula (I):

10



en donde R<sup>1</sup> = alquilo C<sub>2-8</sub> lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, saturado o insaturado;

en donde R<sup>2</sup> = alquilo C<sub>2-8</sub> lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, saturado o insaturado,

15 en donde el número total de átomos de carbono presente en los restos R<sup>1</sup> + R<sup>2</sup> está en el intervalo de 7 a 13;

en donde EO/PO son restos alcoxi seleccionados de etoxi, propoxi, o mezclas de los mismos, opcionalmente los restos alcoxi EO/PO están en una configuración aleatoria o de bloque;

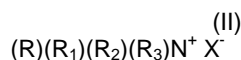
en donde n es el grado medio de alcoxilación y está en el intervalo de 4 a 10.

20 Otros tensioactivos deterivos no iónicos adecuados incluyen tensioactivos de copolímero en bloque de EO/PO, tales como la serie Plurafac® de tensioactivos comercializados por BASF, y tensioactivos derivados de azúcar, tales como alquil N-metilglucosamida.

25 Tensioactivos deterivos no iónicos adecuados que pueden utilizarse incluyen los etoxilados de alcohol primarios y secundarios, especialmente los alcoholes alifáticos C<sub>8-20</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>10-15</sub> etoxilados con un promedio de 1 a 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Tensioactivos no iónicos no etoxilados incluyen alquilpoliglucósidos, monoéteres de glicerol y polihidroxiamidas (*p. ej.* glucamida).

30 Tensioactivo deterivo catiónico: Los tensioactivos deterivos catiónicos adecuados incluyen compuestos de alquilpiridinio, compuestos de alquilamonio cuaternario, compuestos de alquifosfonio cuaternario, compuestos de alquilsulfonio ternario y mezclas de los mismos.

35 Los tensioactivos deterivos catiónicos adecuados son compuestos de amonio cuaternario que tienen la fórmula general (II):



40 en donde R es un resto alquilo o alqueno C<sub>6-18</sub> lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan independientemente de restos metilo o etilo, R<sub>3</sub> es un resto hidroxilo, hidroximetilo o hidroxietilo, X es un anión que proporciona neutralidad de carga, los aniones adecuados incluyen: haluros, como cloruro; sulfato; y sulfonato. Los tensioactivos deterivos catiónicos adecuados son cloruros de mono-alquil C<sub>6-18</sub> mono-hidroxietil dimetilamonio cuaternario. Tensioactivos deterivos catiónicos adecuados son cloruro de mono-alquil C<sub>8-10</sub> mono-hidroxietil dimetilamonio cuaternario, cloruro de mono-alquil C<sub>10-12</sub> mono-hidroxietil dimetilamonio cuaternario y cloruro de mono-alquil C<sub>10</sub> mono-hidroxietil dimetilamonio cuaternario.

50 Tensioactivos de ion híbrido y/o tensioactivos deterivos anfóteros: Los tensioactivos de ion híbrido y/o tensioactivos deterivos anfóteros incluyen óxido de amina tales como N-óxido de dodecildimetilamina, alcanolamina sulfobetainas, cocoamidopropil betainas, tensioactivos de tipo HN<sup>+</sup>-R-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, en donde R puede ser cualquier grupo puente, tal como alquilo, alcoxi, arilo, o aminoácidos. Muchos compuestos activos detergentes adecuados están disponibles y se describen plenamente en la literatura, por ejemplo, en "Surface-Active Agents and Detergents", Volúmenes I y II de Schwartz, Perry y Berch.

55 Quelantes: Quelantes adecuados también pueden incluir: dietilen-triamino-pentaacetato, ácido dietilen-triamino-penta(metilfosfónico), ácido etilendiamina-N'-N'-disuccínico, etilendiamino-tetraacetato, ácido etilendiamino tetra(metilenfosfónico), ácido hidroxietano di(metilenfosfónico), y cualquier combinación de los mismos. Un quelante adecuado es el ácido etilendiamina-N'-N'-disuccínico (EDDS) y/o el ácido hidroxietano difosfónico (HEDP). La composición limpiadora puede comprender ácido etilendiamina-N'-N'-disuccínico, o sales del mismo. El ácido etilendiamina-N'-N'-disuccínico puede estar en la forma enantiomérica S,S. La composición limpiadora puede comprender la sal disódica del ácido 4,5-dihidroxi-m-bencenodisulfónico. Los quelantes adecuados también pueden ser inhibidores del crecimiento de cristales de calcio.

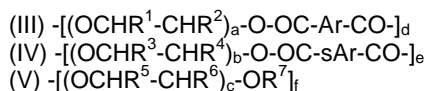
60

Polímeros: Los polímeros adecuados incluyen polímeros de carboxilato, polímeros de polietilenglicol, polímeros para la liberación de la suciedad de poliéster tales como polímeros de tereftalato, polímeros de amina, polímeros celulósicos, polímeros de inhibición de la transferencia de colorantes, polímeros de bloqueo de tintes tales como un oligómero de condensación producido mediante la condensación de imidazol y epiclorhidrina, opcionalmente en una relación de 1:4:1, polímeros derivados de hexametildiamina, y cualquier combinación de los mismos.

Polímero de carboxilato: Los polímeros de carboxilato adecuados incluyen copolímero aleatorio de maleato/acrilato u homopolímero de poli(acrilato). El polímero de carboxilato puede ser un homopolímero de poli(acrilato) que tiene un peso molecular de 4000 Da a 9000 Da, o de 6000 Da a 9000 Da. Otros polímeros de carboxilato adecuados son los copolímeros de ácido maleico y ácido acrílico, y que pueden tener un peso molecular en el intervalo de 4000 Da a 90.000 Da.

Polímeros: Preferiblemente, los polímeros son polímero de polietilenglicol. Los polímeros de polietilenglicol adecuados incluyen copolímero de injerto aleatorio que comprenden: (i) una cadena principal que comprende polietilenglicol; y (ii) cadena(s) lateral(es) hidrófoba(s) seleccionadas del grupo que consiste en: grupo alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>25</sub>, polipropileno, polibutileno, éster vinílico de un ácido monocarboxílico de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> saturado, éster alquílico de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de ácido acrílico o metacrílico, y mezclas de los mismos. Los polímeros de polietilenglicol adecuados tienen una cadena principal de polietilenglicol con cadenas laterales de poli(acetato de vinilo) injertado aleatoriamente. El peso molecular promedio en peso de la cadena principal de polietilenglicol puede estar en el intervalo de 2000 Da a 20.000 Da, o de 4000 Da a 8000 Da. La relación de peso molecular de la cadena principal de polietilenglicol a las cadenas secundarias de poli(acetato de vinilo) puede estar en el intervalo de 1:1 a 1:5, o de 1:1,2 a 1:2. El número promedio de sitios de injerto por unidades de óxido de etileno puede ser inferior a 1, o inferior a 0,8, el número promedio de sitios de injerto por unidades de óxido de etileno puede estar en el intervalo de 0,5 a 0,9, o el número promedio de sitios de injerto por unidades de óxido de etileno puede estar en el intervalo de 0,1 a 0,5, o de 0,2 a 0,4. Un polímero de polietilenglicol adecuado es Sokalan® HP22.

Polímeros para la liberación de la suciedad de poliéster: Los polímeros para la liberación de la suciedad de poliéster adecuados tienen una estructura que se define mediante una de las siguientes estructuras (III), (IV) o (V):



en donde:

a, b y c son de 1 a 200;

d, e y f son de 1 a 50;

Ar es un fenileno sustituido en 1,4;

sAr es fenileno sustituido en 1,3, sustituido en la posición 5 con SO<sub>3</sub>Me;

Me es H, Na, Li, K, Mg/2, Ca/2, Al/3, amonio, monoalquilamonio, dialquilamonio, trialquilamonio, o tetraalquilamonio en donde los grupos alquilo son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> o hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, o cualquier mezcla de los mismos;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> se seleccionan independientemente de H o n-alquilo o iso-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; y

R<sup>7</sup> es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado, o un grupo alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> lineal o ramificado, o un grupo cicloalquilo con 5 a 9 átomos de carbono, o un grupo arilo C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, o un grupo arilalquilo de C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>.

Son polímeros para la liberación de la suciedad de poliéster adecuados los polímeros de tereftalato que tienen la estructura (III) o (IV) anterior.

Polímeros de liberación de la suciedad de poliéster adecuados incluyen la serie Repel-O-Tex® de polímeros tales como la serie Repel-O-Tex® SF2 (Rhodia) y/o Texcare® de polímeros tales como Texcare® SRA300 (Clariant).

Otros polímeros para la liberación de la suciedad pueden incluir, por ejemplo, polímeros de PET/POET sulfonados y no sulfonados, tanto con extremos protegidos como sin extremos protegidos y copolímeros de injerto de polietilenglicol/poli(alcohol vinílico) tales como Sokalan® HP222.

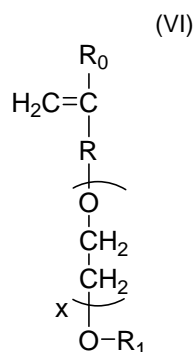
Polímeros de liberación de suciedad especialmente preferidos son los poliésteres sulfonados terminalmente no protegidos descritos y reivindicados en la publicación PCT WO 95/32997 (Rhodia Chimie).

Polímero de amina: Los polímeros de amina adecuados incluyen polímeros de polietilenimina, tales como poli(quilene)iminas alcoxiladas, que comprenden opcionalmente un bloque de poli(óxido de etileno) y/o poli(óxido de propileno).

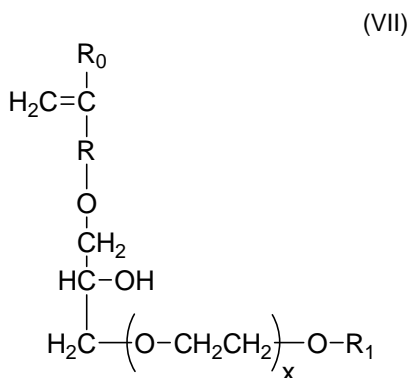
Polímero celulósico: La composición limpiadora puede comprender polímeros celulósicos, tales como los polímeros seleccionados de alquilcelulosa, alquilalcoxilcelulosa, carboxialquilcelulosa, alquilcarboxialquilo, y cualquier combinación de los mismos. Los polímeros celulósicos adecuados se seleccionan de carboximetilcelulosa, metilcelulosa, metil hidroxietilcelulosa, metil carboximetilcelulosa, y mezclas de los mismos. La carboximetilcelulosa tiene un grado de sustitución de carboximetilo de 0,5 a 0,9 y un peso molecular de 100.000 Da a 300.000 Da. Otro polímero celulósico adecuado es la carboximetilcelulosa modificada hidrófobamente, tal como Finnfix® SH-1 (CP Kelco).

Otros polímeros celulósicos adecuados pueden tener un grado de sustitución (GS) de 0,01 a 0,99 y un grado de bloqueo (GB) tal que cualquier valor de GS+GB es al menos 1,00 o DB+2DS-DS2 es al menos 1,20. El polímero celulósico sustituido puede tener un grado de sustitución (GS) de al menos 0,55. El polímero celulósico sustituido puede tener un grado de bloqueo (GB) de al menos 0,35. El polímero celulósico sustituido puede tener un valor GS + GB, de 1,05 a 2,00. Un polímero celulósico sustituido adecuado es carboximetilcelulosa.

Otro polímero celulósico adecuado es hidroxietilcelulosa modificada catiónicamente. Copolímero de injerto aleatorio. Los copolímeros de injerto aleatorios adecuados comprenden de forma típica: (i) de 50 % en peso a menos de 98 % en peso de unidades estructurales derivadas de uno o más monómeros que comprenden grupos carboxilo; (ii) de 1 % en peso a menos de 49 % en peso de unidades estructurales derivadas de uno o más monómeros que comprenden restos sulfonato; y (iii) de 1 % en peso a 49 % en peso de unidades estructurales derivadas de uno más tipos de monómeros seleccionados de monómeros que contienen enlaces éter representados por las fórmulas (VI) y (VII).



en donde, en la fórmula (VI),  $R_0$  representa un átomo de hidrógeno o grupo  $CH_3$ ,  $R$  representa un grupo  $CH_2$ , grupo  $CH_2CH_2$  o enlace simple,  $X$  representa un número 0-5 con la condición de que  $X$  represente un número 1-5 cuando  $R$  es un enlace simple, y  $R_1$  es un átomo de hidrógeno o grupo orgánico  $C_1$  a  $C_{20}$ .



en la fórmula (VII),  $R_0$  representa un átomo de hidrógeno o grupo  $CH_3$ ,  $R$  representa un grupo  $CH_2$ , grupo  $CH_2CH_2$  o enlace simple,  $X$  representa un número 0-5 y  $R_1$  es un átomo de hidrógeno o grupo orgánico de  $C_1$  a  $C_{20}$ .

Polímero inhibidor de transferencia de colorantes: Los polímeros inhibidores de transferencia de colorantes (DTI) adecuados pueden incluir polivinilpirrolidona (PVP), copolímeros vinílicos de pirrolidona e imidazolina (PVPVI), N-óxido de polivinilo (PVNO) y cualquier mezcla de los mismos.

Polímeros derivados de hexametildiamina: Los polímeros adecuados incluyen polímeros derivados de hexametildiamina, que de forma típica tienen la fórmula (VIII):



en donde  $X^-$  es un contraión adecuado, por ejemplo cloruro, y  $R$  es un cadena de poli(etilenglicol) que tiene un grado de etoxilación promedio de 20 a 30. De forma opcional, las cadenas de polietilenglicol pueden estar terminalmente protegidas con grupos sulfato y/o sulfonato, de forma típica, compensándose la carga reduciendo el número de contraiones  $X^-$ , o (cuando el grado de sulfatación por molécula es superior a dos), introduciendo contraiones  $Y^+$ , por ejemplo, cationes sodio.

En otro aspecto, el detergente para lavado de ropa comprende citrato. Un citrato adecuado es citrato sódico. Sin embargo, el ácido cítrico también puede incorporarse al detergente para lavado de ropa, que puede formar citrato en la solución de lavado.

5 En otro aspecto, el detergente para lavado de ropa comprende blanqueador. De forma alternativa, el detergente para lavado de ropa puede estar prácticamente exento de blanqueador; prácticamente exento significa "sin adición deliberada". Los blanqueadores adecuados incluyen activadores del blanqueador, fuentes de oxígeno disponibles, perácidos formados previamente; catalizadores del blanqueador, blanqueadores reductores, y cualquier combinación de los mismos. Si está presente, el blanqueador, o cualquiera de sus componentes, por ejemplo el perácido formado  
10 previamente, pueden recubrirse, o incluirse en un clatrato, tal como con urea o ciclodextrina.

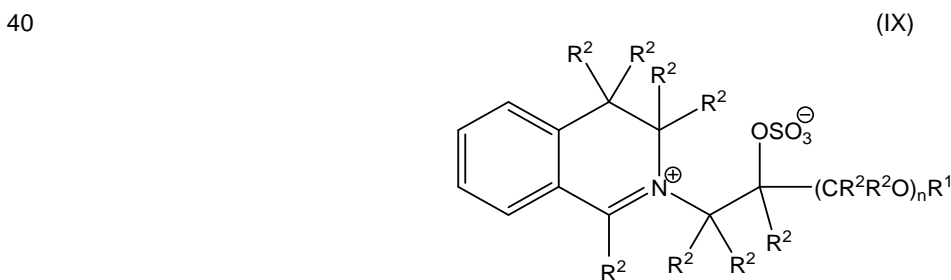
En otro aspecto, el detergente para lavado de ropa comprende activador del blanqueador. Los activadores del blanqueador adecuados incluyen: tetraacetiletildiamina (TAED); oxibencenosulfonatos tales como nonanoil oxibencenosulfonato (NOBS), caprilamidnonanoil oxibencenosulfonato (NACA-OBS), 3,5,5-trimetil  
15 hexanoiloxibencenosulfonato (iso-NOBS), dodecil oxibencenosulfonato (LOBS), y cualquier mezcla de los mismos; caprolactamas; pentaacetato de glucosa (PAG); nitrilo de amonio cuaternario; activadores del blanqueador de tipo imida, tales como N-nonanoil-N-metilacetamida; y cualquier mezcla de los mismos.

En otro aspecto, el detergente para lavado de ropa comprende una fuente de oxígeno disponible. Una fuente de oxígeno disponible adecuada (AvOx) es una fuente de peróxido de hidrógeno, tal como sales de percarbonato y/o sales de perborato, tales como percarbonato sódico. La fuente de peróxido puede estar al menos parcialmente recubierta, o incluso completamente recubierta, por un ingrediente de recubrimiento tal como una sal de carbonato, una sal de sulfato y una sal de silicato, borosilicato, o cualquier mezcla de los mismos, incluidas las sales mixtas de los mismos. Las sales de percarbonato adecuadas se pueden preparar mediante un proceso de lecho fluidizado o mediante un proceso de cristalización. Las sales de perborato adecuadas incluyen perborato de sodio monohidratado (PB1), perborato de sodio tetrahidratado (PB4), y perborato de sodio anhidro, que también se conoce como perborato de sodio efervescente. Otras fuentes adecuadas de AvOx incluyen persulfato, tal como oxona. Otra fuente adecuada de AvOx es el peróxido de hidrógeno.

30 En otro aspecto, el detergente para lavado de ropa comprende perácido preformado. Un perácido formado previamente adecuado es ácido N,N ftaloilamino aminoperoxicaprico (PAP).

En otro aspecto, el detergente para lavado de ropa comprende catalizador de blanqueador. Los catalizadores del blanqueador adecuados incluyen catalizadores del blanqueador de tipo oxaziridinio, catalizadores del  
35 blanqueador de metal de transición y enzimas blanqueadoras.

En otro aspecto, el detergente para lavado de ropa comprende catalizador de blanqueador basado en oxaziridinio. Un catalizador de blanqueador basado en oxaziridinio adecuado tiene la fórmula (IX):



en donde: R<sup>1</sup> se selecciona del grupo que consiste en: H, un grupo alquilo ramificado que contiene de 3 a 24 átomos de carbono, y un grupo alquilo lineal que contiene de 1 a 24 átomos de carbono; R<sup>1</sup> puede ser un grupo alquilo ramificado que comprende de 6 a 18 átomos de carbono, o un grupo alquilo lineal que comprende de 5 a 18 átomos de carbono, y R<sup>1</sup> puede seleccionarse del grupo que consiste en: 2-propilheptilo, 2-butiloctilo, 2-pentilnonilo, 2-hexildecilo, n-hexilo, n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo, iso-nonilo, iso-decilo, iso-tridecilo e iso-pentadecilo; R<sup>2</sup> se selecciona independientemente del grupo que consiste en: H, un grupo alquilo ramificado que comprende de 3 a 12 átomos de carbono, y un grupo alquilo lineal que  
45 comprende de 1 a 12 átomos de carbono; opcionalmente, R<sup>2</sup> se selecciona independientemente del grupo que consiste en H, metilo, un grupo alquilo ramificado que comprende de 3 a 12 átomos de carbono y un grupo alquilo lineal que comprende de 1 a 12 átomos de carbono; y n es un número entero de 0 a 1. El reforzador del blanqueador basado en oxaziridinio puede producirse según la publicación de patente US-2006/0089284 A1.  
50

55 En otro aspecto, el detergente para lavado de ropa comprende catalizador de blanqueador de metal de transición. El detergente para lavado de ropa puede incluir un catalizador del blanqueador de metal de transición que comprende, de forma típica, cationes de cobre, hierro, titanio, rutenio, tungsteno, molibdeno, y/o manganeso. Los catalizadores del blanqueador de metal de transición son catalizadores del blanqueador de manganeso.

5 En otro aspecto, el detergente para lavado de ropa comprende un blanqueador reductor. La composición limpiadora puede comprender un blanqueador reductor. Sin embargo, la composición detergente para lavado de ropa puede estar prácticamente exenta de blanqueador reductor; prácticamente exenta significa "sin adición deliberada". Los blanqueadores reductores adecuados incluyen sulfito de sodio y/o dióxido de tiourea (TDO).

10 En otro aspecto, el detergente para lavado de ropa comprende una partícula coblanqueadora. La composición limpiadora puede comprender una partícula coblanqueadora. De forma típica, la partícula coblanqueadora comprende un activador del blanqueador y una fuente de peróxido. Puede ser muy adecuado que esté presente una gran cantidad de activador del blanqueador con respecto a la fuente de peróxido de hidrógeno en la partícula coblanqueadora. La relación en peso del activador del blanqueador a la fuente de peróxido de hidrógeno presente en la partícula coblanqueadora puede ser de al menos 0,3:1, o al menos 0,6:1, o al menos 0,7:1, o al menos 0,8:1, o al menos 0,9:1, o al menos 1,0:1,0, o incluso al menos 1,2:1 o superior.

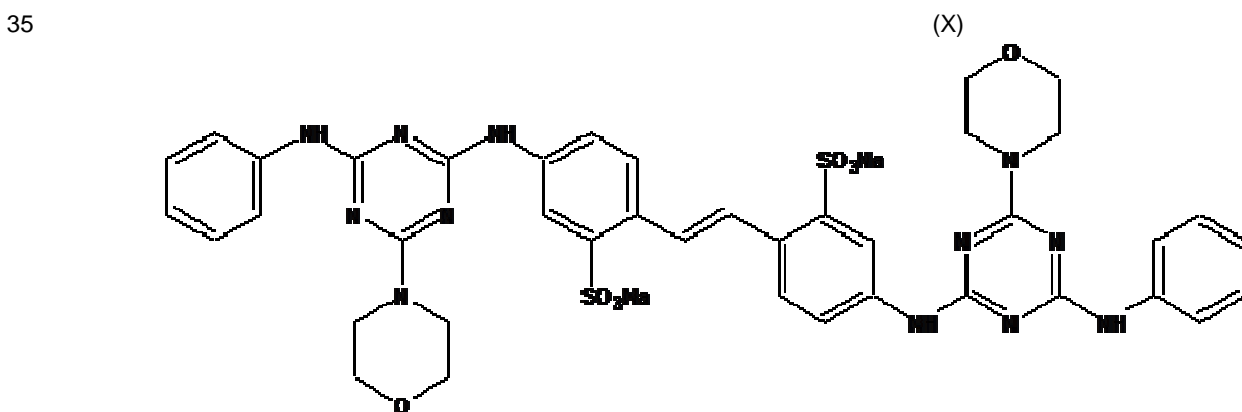
15 La partícula coblanqueadora puede comprender: (i) activador del blanqueador, tal como TAED; y (ii) una fuente de peróxido de hidrógeno, tal como percarbonato sódico. El activador del blanqueador puede envolver al menos parcialmente, o incluso completamente, la fuente de peróxido de hidrógeno.

20 La partícula coblanqueadora puede comprender un aglutinante. Los aglutinantes adecuados son polímeros de carboxilato tales como polímeros de poliacrilato, y/o tensioactivos incluidos tensioactivos deterdivos no iónicos y/o tensioactivos deterdivos aniónicos, tales como el alquilbencenosulfonato C<sub>11</sub>-C<sub>13</sub> lineal.

25 En otro aspecto, el detergente para lavado de ropa comprende un estabilizador de blanqueador (secuestrante de metal pesado). Los estabilizadores de blanqueador adecuados incluyen etilendiamina tetraacetato (EDTA) y polifosfonatos tales como Dequest®, EDTMP.

En otro aspecto, el detergente para lavado de ropa comprende fotoblanqueante. Los fotoblanqueantes adecuados son ftalocianinas sulfonada de cinc y/o aluminio.

30 En otro aspecto, el detergente para lavado de ropa comprende abrillantador. Puede ser preferible que la composición limpiadora comprenda abrillantadores fluorescentes tales como el 4,4'-bis-(2 sulfostiril)bifenilo (C.I. Abrillantador fluorescente 351); C.I. Abrillantador fluorescente 260, o análogos con sus grupos anilino o morfolino sustituidos por otros grupos. Un abrillantador fluorescente C.I. 260 adecuado puede tener la siguiente estructura (X):



en donde el abrillantador fluorescente C.I. 260 está:

40 predominantemente en forma alfacristalina; o predominantemente, en forma betacristalina y tiene un tamaño de partícula primario promedio en peso de 3 a 30 micrómetros.

45 En otro aspecto, el detergente para lavado de ropa comprende abrillantadores fluorescentes estables en el blanqueador, tales como bis (sulfobenzofuranil) bifenilo, comercializado por Ciba Specialty Chemicals como Tinopal® PLC.

50 En otro aspecto, el detergente para lavado de ropa puede comprender un agente de matizado de tejidos (denominados a veces agentes tonalizadores, azulantes o blanqueantes). De forma típica el agente de matizado proporciona al tejido un tono azul o violeta. Los agentes de matizado se pueden utilizar solos o combinados para crear un determinado matiz y/o para proporcionar tonalidades a diferentes tipos de tejido. Esto puede proporcionarse, por ejemplo, mezclando un tinte rojo y un tinte verde-azulado para obtener una tonalidad azul o violeta. Los agentes de matizado se pueden seleccionar de cualquier clase química conocida de tinte, incluidos, aunque no de forma limitativa, acridina, antraquinona (incluidas quinonas policíclicas), azina, azo (*p. ej.*, monoazo, disazo, trisazo, tetrakisazo, poliazos), incluido azo premetalizado, benzodifurano y benzodifuranona, carotenoide, cumarina, cianina, diazahemicianina, difenilmetano,

formazano, hemicianina, indigoides, metano, naftalimidias, naftoquinona, nitro y nitroso, oxazina, ftalocianina, pirazoles, estilbeno, estirilo, triarilmetano, trifenilmetano, xantenos y mezclas de los mismos.

5 Los agentes de matizado de tejidos incluyen tintes, conjugados de tinte-arcilla y pigmentos orgánicos e inorgánicos. Los tintes adecuados incluyen pequeñas moléculas de tinte y moléculas poliméricas. Tintes en forma de moléculas pequeñas adecuados incluyen tintes en forma de moléculas pequeñas seleccionados del grupo que consiste en tintes pertenecientes a las clasificaciones Colour Index (índice de color) Direct, Basic, Reactive o Reactive hidrolizado, Solvent o Disperse, por ejemplo, clasificados como Blue, Violet, Red, Green o Black y que proporcionan la tonalidad deseada solos o combinados. En otro aspecto, los tintes en forma de moléculas pequeñas incluyen tintes en forma de moléculas pequeñas seleccionados del grupo que consiste en los números del Colour Index de la sociedad de la industria del tinte y la coloración (Society of Dyers and Colourists de Bradford, Reino Unido) Direct Violet, por ejemplo, 9, 35, 48, 51, 66 y 99, Direct Blue, por ejemplo, 1, 71, 80 y 279, Acid Red, por ejemplo, 17, 73, 52, 88 y 150, Acid Violet, por ejemplo, 15, 17, 24, 43, 49 y 50, Acid Blue, por ejemplo, 15, 17, 25, 29, 40, 45, 75, 80, 83, 90 y 113, Acid Black, por ejemplo, 1, Basic Violet, por ejemplo, 1, 3, 4, 10 y 35, Basic Blue, por ejemplo, 3, 16, 15 22, 47, 66, 75 y 159, Disperse o Solvent como los descritos en EP-1794275 o EP-1794276, o tintes como los que se describen en US-7208459 B2 y mezclas de los mismos. En otro aspecto, los tintes de molécula pequeña adecuados incluyen tintes de molécula pequeña seleccionados del grupo que consiste en los C. I. números Acid Violet 17, Direct Blue 71, Direct Violet 51, Direct Blue 1, Acid Red 88, Acid Red 150, Acid Blue 29, Acid Blue 113 o mezclas de estos.

20 Los tintes poliméricos adecuados incluyen tintes poliméricos seleccionados del grupo que consiste en polímeros que contienen cromógenos covalentemente unidos, (a veces denominados conjugados), (conjugados de tinte polimérico), por ejemplo, polímeros con cromógenos copolimerizados en la cadena principal del polímero y mezclas de los mismos. Los tintes poliméricos incluyen los descritos en las publicaciones PCT: WO2011/98355, WO2011/47987, US-2012/090102, WO2010/145887, WO2006/055787 y WO2010/142503.

25 En otro aspecto, los tintes poliméricos adecuados incluyen tintes poliméricos seleccionados del grupo que consiste en colorantes con elevada afinidad por el tejido comercializados con el nombre Liquitint® (Milliken, Spartanburg, South Carolina, EE. UU.), conjugados de tinte polimérico formados a partir de, al menos, un tinte reactivo y un polímero seleccionado del grupo que consiste en un resto hidroxilo, un resto amina primaria, un resto amina secundaria, un resto tiol y mezclas de los mismos. En otro aspecto adicional, los tintes poliméricos adecuados incluyen tintes poliméricos seleccionados del grupo que consiste en Liquitint® Violet CT, carboximetilcelulosa (CMC) covalentemente unida a un tinte reactivo blue, reactivo violet o reactivo red como, por ejemplo, CMC conjugado con los tintes de nombre, según el código C.I. Reactive Blue 19, comercializado por Megazyme, Wicklow, Irlanda, con el nombre de producto AZO-CM-CELLULOSE, código de producto S-ACMC, colorantes poliméricos de trifenilmetano alcoxilado, colorantes poliméricos de tiofeno alcoxilado, y mezclas de los mismos.

40 Los tintes de matizado preferidos incluyen los agentes blanqueantes encontrados en las publicaciones PCT: WO 2008/87497 A1, WO2011/011799 y WO2012/054835. Agentes de matizado preferidos para usar en la presente invención pueden ser los tintes preferidos descritos en dichas referencias, incluidos los seleccionados de los Ejemplos 1-42 de la Tabla 5 de la publicación PCT WO2011/011799. En US-8.138.222 se describen otros tintes preferidos. En la publicación PCT WO2009/069077 se describen otros tintes preferidos.

45 Los conjugados de tinte-arcilla adecuados incluyen conjugados de tinte-arcilla seleccionados del grupo que comprende, al menos, un tinte catiónico/básico y una arcilla de tipo esmectita, y mezclas de los mismos. En otro aspecto, los conjugados de tinte-arcilla adecuados incluyen conjugados de tinte-arcilla seleccionados del grupo que consiste en un tinte catiónico/básico seleccionado del grupo que consiste en C.I. Basic Yellow, del 1 al 108, C.I. Basic Orange, del 1 al 69, C.I. Basic Red, del 1 al 118, C.I. Basic Violet, del 1 al 51, C.I. Basic Blue, del 1 al 164, C.I. Basic Green, del 1 al 14, C.I. Basic Brown, del 1 al 23; C.I. Basic Black, del 1 al 11; y una arcilla seleccionada del grupo que consiste en arcilla de tipo montmorillonita, arcilla de tipo hectorita, arcilla de tipo saponita y mezclas de los mismos. En otro aspecto adicional, los conjugados de arcilla-tinte adecuados incluyen conjugados de arcilla-tinte seleccionados del grupo que consiste en: conjugado de montmorillonita Basic Blue B7 C.I. 42595, conjugado de montmorillonita Basic Blue B9 C.I. 52015, conjugado de montmorillonita Basic Violet V3 C.I. 42555, conjugado de montmorillonita Basic Green G1 C.I. 42040, conjugado de montmorillonita Basic Red R1 C.I. 45160, conjugado de montmorillonita C.I. Basic Black 2, conjugado de hectorita Basic Blue B7 C.I. 42595, conjugado de hectorita Basic Blue B9 C.I. 52015, conjugado de hectorita Basic Violet V3 C.I. 42555, conjugado de hectorita Basic Green G1 C.I. 42040, conjugado de hectorita Basic Red R1 C.I. 45160, conjugado de hectorita C.I. Basic Black 2, conjugado de saponita Basic Blue B7 C.I. 42595, conjugado de saponita Basic Blue B9 C.I. 52015, conjugado de saponita Basic Violet V3 C.I. 42555, conjugado de saponita Basic Green G1 C.I. 42040, conjugado de saponita Basic Red R1 C.I. 45160, conjugado de saponita C.I. Basic Black 2 conjugado y mezclas de los mismos.

60 Los pigmentos adecuados incluyen pigmentos seleccionados del grupo que consiste en flavantrona, indantrona, indantrona clorada que contiene de 1 a 4 átomos de cloro, pirantrona, dicloropirantrona, monobromodichloropirantrona, dibromodichloropirantrona, tetrabromopirantrona, diimida del ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico, en donde los grupos imida pueden ser no sustituidos o sustituidos por alquilo C1-C3 o un radical fenilo o heterocíclico, y en donde los radicales fenilo y heterocíclicos pueden, de forma adicional, llevar sustituyentes que no confieran solubilidad en agua, amidas del ácido antrapirimidincarboxílico, violantrona, isoviolantrona, pigmentos de tipo dioxazina, ftalocianina de

65

cobre, que puede contener hasta 2 átomos de cloro por molécula, ftalocianina de policloro-cobre o ftalocianina de polibromocloro-cobre que contiene hasta 14 átomos de bromo por molécula y mezclas de los mismos.

5 En otro aspecto, los pigmentos adecuados incluyen pigmentos seleccionados del grupo que consiste en Ultramarine Blue (nombre C.I. Pigment Blue 29), Ultramarine Violet (C.I. Pigment Violet 15) y mezclas de los mismos.

Los agentes de matizado de tejidos anteriormente mencionados pueden usarse en combinación (puede usarse cualquier mezcla de agentes de matizado de tejidos).

10 En otro aspecto, el activo de limpieza comprende enzimas. Enzimas adecuadas incluyen proteasas, amilasas, celulasas, lipasas, xiloglucanasas, pectato liasas, mananasas, enzimas blanqueadoras, cutinasas y mezclas de las mismas. Para las enzimas, los números de acceso y las identificaciones mostradas entre paréntesis se refieren a los números de entrada en las bases de datos Genbank, EMBL y/o Swiss-Prot. Para cualesquiera mutaciones, se utilizan los códigos de aminoácido normalizados de 1 letra, donde \* representa una delección. Los  
15 números de registro anteceditos por DSM hacen referencia a microorganismos depositados en el Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH, Mascheroder Weg 1b, 38124 Brunswick (DSMZ).

Proteasa. La composición puede comprender una proteasa. Las proteasas adecuadas incluyen metaloproteasas y/o serina proteasas, incluidas serina proteasas neutras o alcalinas, tales como subtilisinas (EC 3.4.21.62). Las  
20 proteasas adecuadas incluyen las de origen animal, vegetal o microbiano. En un aspecto, dicha proteasa adecuada puede ser de origen microbiano. Las proteasas adecuadas incluyen mutantes modificados química o genéticamente de las proteasas adecuadas anteriormente mencionadas. En un aspecto, la proteasa adecuada puede ser una serina proteasa, tal como una proteasa alcalina microbiana o/y una proteasa de tipo tripsina. Los ejemplos de proteasas neutras o alcalinas adecuadas incluyen:

25 (a) subtilisinas (EC 3.4.21.62), incluidas las derivadas de *Bacillus*, tales como *Bacillus lentus*, *Bacillus alkalophilus* (P27963, ELYA\_BACAO), *Bacillus subtilis*, *Bacillus amyloliquefaciens* (P00782, SUBT\_BACAM), *Bacillus pumilus* (P07518) y *Bacillus gibsonii* (DSM14391).

30 (b) proteasas de tipo tripsina o quimotripsina, tales como tripsina (p. ej., de origen porcino o bovino), incluida la proteasa de *Fusarium* y las proteasas de tipo quimotripsina derivadas de *Cellulomonas* (A2RQE2).

(c) metaloproteasas, incluidas las derivadas de *Bacillus amyloliquefaciens* (P06832, NPPE\_BACAM).

35 Proteasas adecuadas incluyen las derivadas de *Bacillus gibsonii* o *Bacillus lentus* tales como subtilisina 309 (P29600) y/o DSM 5483 (P29599).

Las enzimas proteasas comerciales adecuadas incluyen: las comercializadas con los nombres comerciales Alcalase®, Savinase®, Primase®, Durazym®, Polarzyme®, Kannase®, Liquanase®, Liquanase Ultra®, Savinase  
40 Ultra®, Ovozyme®, Neutrase®, Everlase® y Esperase® por Novozymes A/S (Dinamarca); las comercializadas con los nombres comerciales Maxatase®, Maxacal®, Maxapem®, Properase®, Purafect®, Purafect Prime®, Purafect Ox®, FN3®, FN4®, Excellase® y Purafect OXP® por Genencor International; las comercializadas con los nombres comerciales Opticlean® y Optimase® por Solvay Enzymes; las comercializadas por Henkel/Kemira, especialmente BLAP (P29599 que tiene las siguientes mutaciones S99D + S101 R + S103A + V104I + G159S), y  
45 variantes de la misma incluidas BLAP R (BLAP con S3T + V4I + V199M + V205I + L217D), BLAP X (BLAP con S3T + V4I + V205I) y BLAP F49 (BLAP con S3T + V4I + A194P + V199M + V205I + L217D) todas de Henkel/Kemira; y KAP (subtilisina de *Bacillus alkalophilus* con mutaciones A230V + S256G + S259N) de Kao.

50 En otro aspecto, enzimas proteolíticas (proteasas) adecuadas pueden ser materiales de proteína catalíticamente activos que degradan o alteran los tipos de mancha de proteína cuando están presentes, como en manchas de tejidos en una reacción de hidrólisis. Estas pueden ser de cualquier origen adecuado como, p. ej., vegetal, animal, bacteriano o de levaduras. Se dispone de enzimas proteolíticas o proteasas de diversas calidades y orígenes y que tienen actividad en varios intervalos de pH de 4 a 12. Son adecuadas proteasas de punto isoeléctrico alto y bajo.

55 Amilasa: Amilasas adecuadas son las alfa-amilasas, incluidas las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes modificados química o genéticamente (variantes). Una alfa-amilasa alcalina adecuada se obtiene de una cepa de *Bacillus*, tal como *Bacillus licheniformis*, *Bacillus amyloliquefaciens*, *Bacillus stearothermophilus*, *Bacillus subtilis*, u otras de *Bacillus sp.*, tales como *Bacillus sp.* NCIB 12289, NCIB 12512, NCIB 12513, sp 707, DSM 9375, DSM 12368, DSMZ n.º 12649, KSM AP1378, KSM K36 o KSM K38. Las amilasas adecuadas incluyen:

60 (a) alfa amilasa derivada de *Bacillus licheniformis* (P06278, AMY\_BACLI), y variantes de la misma, especialmente las variantes con sustituciones en una o más de las siguientes posiciones: 15, 23, 105, 106, 124, 128, 133, 154, 156, 181, 188, 190, 197, 202, 208, 209, 243, 264, 304, 305, 391, 408 y 444;

65 (b) amilasa AA560 (CBU30457, HD066534) y variantes de la misma, especialmente las variantes con una o más sustituciones en las siguientes posiciones: 26, 30, 33, 82, 37, 106, 118, 128, 133, 149, 150, 160, 178, 182, 186,



193, 203, 214, 231, 256, 257, 258, 269, 270, 272, 283, 295, 296, 298, 299, 303, 304, 305, 311, 314, 315, 318, 319, 339, 345, 361, 378, 383, 419, 421, 437, 441, 444, 445, 446, 447, 450, 461, 471, 482, 484, de forma opcional que contienen también las deleciones de D183\* y G184\*;

5 (c) DSM 12649 que tiene: (a) mutaciones en una o más de las posiciones 9, 26, 149, 182, 186, 202, 257, 295, 299, 323, 339 y 345; y (b) de forma opcional con una o más, preferiblemente todas, las sustituciones y/o deleciones en las siguientes posiciones: 118, 183, 184, 195, 320 y 458, que si están presentes comprenden preferiblemente R118K, D183\*, G184\*, N195F, R320K y/o R458K; y

10 (d) variantes que presentan al menos 90 % de identidad con la enzima natural de *Bacillus SP722* (CBU30453, HD066526), especialmente las variantes con deleciones en las posiciones 183 y 184.

15 Las alfa-amilasas comerciales adecuadas son Duramyl®, Liquezyme® Termamyl®, Termamyl Ultra®, Natalase®, Supramyl®, Stainzyme®, Stainzyme Plus®, Fungamyl® y BAN® (Novozymes A/S), Bioamylase® y variantes de las mismas (Biocon India Ltd.), Kemzym® AT 9000 (Biozym Ges. m.b.H, Austria), Rapidase®, Purastar®, Optimize HT Plus®, Enzysize®, Powerase® y Purastar Oxam®, Maxamyl® (Genencor International Inc.) y KAM® (KAO, Japón). Son amilasas adecuadas Natalase®, Stainzyme® y Stainzyme Plus®.

20 Celulasa: El detergente para lavado de ropa puede comprender una celulasa. Las celulasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes modificados químicamente u obtenidos mediante ingeniería de proteínas. Las celulasas adecuadas incluyen celulasas de los géneros *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Humicola*, *Fusarium*, *Thielavia*, *Acremonium*, p. ej., las celulasas fúngicas producidas a partir de *Humicola insolens*, *Myceliophthora thermophila* y *Fusarium oxysporum*.

25 Las celulasas comerciales incluyen Celluzyme®, y Carezyme® (Novozymes A/S), Clazinase®, y Puradax HA® (Genencor International Inc.), y KAC-500(B)® (Kao Corporation).

30 La celulasa puede incluir endoglucanasas derivadas de microorganismos que presenten actividad endo-beta-1,4-glucanasa (E.C. 3.2.1.4), incluido un polipéptido bacteriano endógeno de un miembro del género *Bacillus sp.* AA349 y mezclas de los mismos. Las endoglucanasas adecuadas se venden con los nombres comerciales Celluclean® y Whitezyme® (Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dinamarca).

Las celulasas adecuadas también pueden presentar actividad xiloglucanasa, tales como Whitezyme®.

35 Lipasa: La composición puede comprender una lipasa. Las lipasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes modificados químicamente u obtenidos mediante ingeniería de proteínas. Ejemplos de lipasas útiles incluyen lipasas de *Humicola* (sinónimo *Thermomyces*), p. ej., de *H. lanuginosa* (*T. lanuginosus*), o de *H. insolens*, una lipasa de *Pseudomonas*, p. ej., de *P. alcaligenes* o *P. pseudoalcaligenes*, *P. cepacia*, *P. stutzeri*, *P. fluorescens*, *Pseudomonas sp.* cepa SD 705, *P. wisconsinensis*, una lipasa de *Bacillus*, p. ej., de *B. subtilis*, *B. stearothermophilus* o *B. pumilus*.

45 La lipasa puede ser una "lipasa de primer ciclo", de forma opcional una variante de la lipasa natural procedente de *Thermomyces lanuginosus* que comprende las mutaciones T231R y N233R. La secuencia natural es la de 269 aminoácidos (aminoácidos 23 – 291) del número de registro Swissprot Swiss-Prot O59952 (derivada de *Thermomyces lanuginosus* (*Humicola lanuginosa*)). Lipasas adecuadas incluirían las comercializadas con los nombres comerciales Lipex®, Lipolex® y Lipoclean® de Novozymes, Bagsvaerd, Dinamarca.

50 El detergente para lavado de ropa puede comprender una variante de la lipasa de *Thermomyces lanuginosa* (O59952) que tiene > 90 % de identidad con la secuencia de aminoácidos natural y que comprende sustitución/sustituciones en T231 y/o N233, de forma opcional T231R y/o N233R.

55 Xiloglucanasa: Las enzimas xiloglucanasas adecuadas pueden tener actividad enzimática dirigida tanto contra xiloglucano como contra sustratos de celulosa amorfa. La enzima puede ser una glicosil hidrolasa (GH) seleccionada de las familias GH 5, 12, 44, 45 o 74. La glicosil hidrolasa seleccionada de la familia Gh 44 es especialmente adecuada. Las glicosil hidrolasas adecuadas de la familia GH 44 son la glicosil hidrolasa XYG1006 obtenida de *Paenibacillus polyxyrna* (ATCC 832) y variantes de la misma.

60 También es especialmente adecuada la glicosil hidrolasa seleccionada de la familia GH 45 que tiene un peso molecular de 17 kDa a 30 kDa, por ejemplo, las endoglucanasas comercializadas bajo el nombre comercial Biotouch® NCD, DCC y DCL (AB Enzymes, Darmstadt, Alemania).

Pectato liasa: Las pectato liasas adecuadas son tanto los tipos naturales como las variantes de pectato liasas de *Bacillus* (CAF05441, AAU25568) comercializadas con los nombres comerciales Pectawash®, Pectaway® y X-Pect® (de Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dinamarca).

65

Mananasa: Las mananastas adecuadas se comercializan con los nombres comerciales Mannaway® (de Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dinamarca), y Purabrite® (Genencor International Inc., Palo Alto, California).

Enzimas blanqueadoras: Las enzimas blanqueadoras adecuadas incluyen oxidorreductasas, por ejemplo oxidasas tales como glucosa, colina o carbohidrato oxidasas, oxigenasas, catalasas, peroxidasas, tales como halo-, cloro-, bromo-, lignin-, glucosa- o manganeso-peroxidasas, dioxigenasas o lacasas (fenoloxidasas, polifenoloxidasas). Los productos comerciales adecuados se comercializan en las gamas Guardzyme® y Denilite® de Novozymes. Puede ser ventajoso que otros compuestos orgánicos, especialmente compuestos aromáticos, se incorporen junto con la enzima blanqueadora; estos compuestos interactúan con la enzima blanqueadora para potenciar la actividad de la oxidorreductasa (potenciador) o para facilitar el flujo de electrones (mediador) entre la enzima oxidante y la mancha, de forma típica, para potenciales rédox muy diferentes.

Otras enzimas blanqueadoras adecuadas incluyen perhidrolasas, que catalizan la formación de perácidos procedentes de un sustrato éster y una fuente de peroxígeno. Las perhidrolasas adecuadas incluyen variantes de la perhidrolasa de *Mycobacterium smegmatis*, variantes de las denominadas perhidrolasas CE-7, y variantes de la subtilisina Carlsberg natural que tiene actividad perhidrolasa.

Cutinasa: Las cutinasas adecuadas se definen en E.C. Clase 3.1.1.73, presentando de forma opcional una identidad de al menos 90 %, o 95 %, o de la forma más opcional al menos 98 % de identidad con una natural procedente de uno de *Fusarium solani*, *Pseudomonas mendocina* o *Humicola insolens*.

Identidad. La relación entre dos secuencias de aminoácidos se describe mediante el parámetro "identidad". Para los fines de la presente invención, la alineación de dos secuencias de aminoácidos se determina utilizando el programa Needle del paquete informático EMBOSS (<http://emboss.org>) versión 2.8.0. El programa Needle implementa el algoritmo de alineación global descrito en Needleman, S. B. y Wunsch, C. D. (1970) J. Mol. Biol. 48, 443-453. La matriz de sustitución usada es BLOSUM62, la penalización por apertura de huecos es 10, y la penalización por extensión de huecos es 0,5.

En otro aspecto, el detergente para lavado de ropa comprende un suavizante de tejidos. Los agentes suavizantes de tejidos adecuados incluyen arcilla, silicona y/o compuestos de amonio cuaternario. Las arcillas adecuadas incluyen arcilla de tipo montmorilonita, arcilla de tipo hectorita y/o arcilla de tipo laponita. Una arcilla adecuada es la arcilla de tipo montmorilonita. Las aminosiliconas adecuadas incluyen aminosiliconas y/o polidimetilsiloxano (PDMS). Un suavizante de tejidos adecuado es una partícula que comprende arcilla y silicona, tal como una partícula que comprende arcilla de tipo montmorilonita y PDMS.

En otro aspecto, el detergente para lavado de ropa comprende un floculante. Los agentes floculantes adecuados son poli(óxido de etileno); por ejemplo, que tengan un peso molecular promedio en peso de 300.000 Da a 900.000 Da.

En otro aspecto, el detergente para lavado de ropa comprende supresor de las jabonaduras. Los supresores de las jabonaduras adecuados incluyen silicona y/o ácido graso tal como ácido esteárico.

En otro aspecto, el detergente para lavado de ropa comprende perfume. Los perfumes adecuados incluyen microcápsulas de perfume, sistemas de suministro de perfume asistido por polímero incluidos complejos perfume/polímero de base de Schiff, acordes de perfume encapsulados en almidón, zeolitas cargadas de perfume, acordes de perfumes florales, y cualquier combinación de los mismos. Una microcápsula de perfume adecuada está basada en melamina-formaldehído, que de forma típica comprende un perfume encapsulado por una envoltura que comprende melamina-formaldehído. Puede ser muy adecuado que dichas microcápsulas de perfume comprendan materiales precursores catiónicos y/o aniónicos en el material de envoltura, tales como polivinil formamida (PVF) y/o hidroxietilcelulosa modificada catiónicamente (catHEC).

En otro aspecto, el detergente para lavado de ropa comprende otras partículas estéticas. Otras partículas estéticas adecuadas pueden incluir anillos de jabón, partículas estéticas laminares, perlas de gelatina, motas de sales de carbonato y/o sulfato, partículas de arcilla coloreada, y cualquier combinación de los mismos.

Aditivo reforzante de la detergencia: Los aditivos reforzantes adecuados incluyen zeolitas, fosfatos, citratos, y cualquier combinación de los mismos.

Aditivo reforzante de la detergencia de tipo zeolita: El detergente para lavado de ropa puede estar prácticamente exento de aditivo reforzante de la detergencia de tipo zeolita. Prácticamente exento de aditivo reforzante de la detergencia de tipo zeolita significa, de forma típica, que comprende de 0 % en peso a 10 % en peso, de aditivo reforzante de la detergencia de tipo zeolita, o a 8 % en peso, o a 6 % en peso, o a 4 % en peso, o a 3 % en peso, o a 2 % en peso, o incluso a 1 % en peso de aditivo reforzante de la detergencia de tipo zeolita. Prácticamente exento de aditivo reforzante de la detergencia de tipo zeolita significa preferiblemente "sin adición deliberada" de aditivo reforzante de la detergencia de tipo zeolita. Aditivos reforzantes de la detergencia típicos incluyen zeolita A, zeolita P, zeolita MAP, zeolita X y zeolita Y.

Agente reforzante de la detergencia de tipo fosfato: El detergente para lavado de ropa puede estar prácticamente exento de aditivo reforzante de la detergencia de tipo fosfato. Prácticamente exento de aditivo reforzante de la

detergencia de tipo fosfato significa, de forma típica, que comprende de 0 % en peso a 10 % en peso, de aditivo reforzante de la detergencia de tipo fosfato, o a 8 % en peso, o a 6 % en peso, o a 4 % en peso, o a 3 % en peso, o a 2 % en peso, o incluso a 1 % en peso de aditivo reforzante de la detergencia de tipo fosfato. Prácticamente exento de aditivo reforzante de la detergencia de tipo fosfato significa preferiblemente “sin adición deliberada” de aditivo reforzante de la detergencia de tipo fosfato. Un aditivo reforzante de la detergencia de tipo fosfato típico es el tripolifosfato de sodio (STPP), que puede utilizarse junto con ortofosfato de sodio y/o pirofosfato de sodio.

Otros aditivos reforzantes de la detergencia inorgánicos que pueden estar presentes de forma adicional o alternativa incluyen carbonato sódico y/o bicarbonato sódico.

Los aditivos reforzantes de la detergencia orgánicos que pueden estar presentes incluyen polímeros de policarboxilato tales como poliacrilatos y copolímeros acrílico/maleico; poliaspartatos; policarboxilatos monoméricos tales como citratos, gluconatos, oxidisuccinatos, glicerol, mono, di, y trisuccinatos, carboximetiloxisuccinatos, carboximetiloximalonatos, dipicolinatos, hidroxietiliminodiacetatos, alquil y alquenilmalonatos y succinatos; y sales de ácidos grasos sulfonados.

Tampón y fuente de alcalinidad: Los tampones y fuentes de alcalinidad adecuados incluyen sales de carbonato y/o sales de silicato y/o sales dobles tales como burkeita.

Sal de carbonato: Una sal de carbonato adecuada es carbonato sódico y/o bicarbonato sódico. El detergente para lavado de ropa puede comprender sal de bicarbonato. Puede ser adecuado que la composición comprenda bajos niveles de sal de carbonato, por ejemplo, puede ser adecuado que la composición comprenda de 0 % en peso a 10 % en peso de sal de carbonato, o a 8 % en peso, o a 6 % en peso, o a 4 % en peso, o a 3 % en peso, o a 2 % en peso, o incluso a 1 % en peso de sal de carbonato. El detergente para lavado de ropa puede incluso estar prácticamente exento de sal de carbonato; prácticamente exento significa “sin adición deliberada”.

La sal de carbonato puede tener un tamaño de partículas medio promedio en peso de 100 a 500 micrómetros. De forma alternativa, la sal de carbonato puede tener un tamaño de partículas medio promedio en peso de 10 a 25 micrómetros.

Sal de silicato: El detergente para lavado de ropa puede comprender de 0 % en peso a 20 % en peso de la sal de silicato, o a 15 % en peso, o a 10 % en peso, o a 5 % en peso, o a 4 % en peso, o incluso a 2 % en peso y puede comprender de más de 0 % en peso, o de 0,5 % en peso, o incluso de 1 % en peso de sal de silicato. El silicato puede ser cristalino o amorfo. Los silicatos cristalinos adecuados incluyen silicato laminar cristalino, tal como SKS-6. Otros silicatos adecuados incluyen silicato 1.6R y/o silicato 2.0R. Una sal de silicato adecuada es silicato sódico. Otra sal de silicato adecuada es metasilicato sódico.

Carga: El detergente para lavado de ropa puede comprender de 0 % en peso a 70 % en peso de carga. Las cargas adecuadas incluyen sales de sulfato y/o biomateriales de carga.

Sal de sulfato: Una sal de sulfato adecuada es sulfato sódico. La sal de sulfato puede tener un tamaño de partículas medio promedio en peso de 100 a 500 micrómetros, de forma alternativa, la sal de sulfato puede tener un tamaño de partículas medio promedio en peso de 10 a 45 micrómetros.

Biomaterial de carga: Un biomaterial de carga adecuado es un residuo agrícola tratado con álcali y/o blanqueador.

Inhibidor del crecimiento de cristales de carbonato de calcio: El detergente para lavado de ropa puede comprender un inhibidor de crecimiento de cristales de carbonato de calcio, tal como uno seleccionado del grupo que consiste en: ácido 1-hidroxietanodifosfónico (HEDP) y sales de los mismos; ácido *N,N*-dicarboximetil-2-aminopentano-1,5-dioico y sales de los mismos; ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico y sales de los mismos; y cualquier combinación de los mismos.

También puede haber presentes agentes antirredeposición, por ejemplo, ésteres y éteres de celulosa, por ejemplo carboximetilcelulosa sódica.

Otros ingredientes que pueden estar presentes incluyen disolventes, hidrótrofos, tales como sodio, o cumenosulfonato de calcio, naftalenosulfonato de potasio, o similares, fluorescentes, reforzadores de espuma o controladores de espuma (antiespumantes) según proceda, carbonato sódico, bicarbonato sódico, silicato sódico, sulfato sódico, acetato sódico, TEA-25 (polietilenglicol éter de cetilalcohol), cloruro de calcio, otras sales inorgánicas, fluidificantes como sílices y aluminosilicatos amorfos, compuestos acondicionadores de tejidos, agentes adicionales antirredeposición y de eliminación de arcilla y suciedad otros perfumes o precursores de perfumes, y combinaciones de uno o más de estos adyuvantes limpiadores.

Métodos para utilizar el detergente para lavado de ropa o composición limpiadora

Las composiciones se utilizan de forma típica para limpiar y/o tratar un sitio, entre otros, una superficie o tejido. Tal y como se usa en la presente memoria “superficie” puede incluir superficies tales como platos, vasos y otras superficies de cocina, superficies duras, cabello o piel. Tales métodos incluyen las etapas de poner en contacto una realización del detergente para lavado de ropa o composición limpiadora en forma pura o diluida en una solución de lavado, con al

menos una parte de una superficie o tejido, aclarando posteriormente de forma opcional dicha superficie o tejido. La superficie o tejido puede someterse a una etapa de lavado antes de la etapa de aclarado anteriormente mencionada. A efectos de la presente invención, "lavado" incluye, aunque de forma no limitativa, fregado, frotado y agitación mecánica.

5 El pH de la solución de la composición se escoge de modo que sea el más complementario a una superficie objetivo que debe ser limpiada con un amplio intervalo de pH, de aproximadamente 5 a aproximadamente 11. Para la higiene personal, por ejemplo, para la limpieza de la piel y del cabello, el pH de dicha composición preferiblemente es de aproximadamente 5 a aproximadamente 8; para las composiciones limpiadoras para el lavado de ropa el pH es de aproximadamente 8 a aproximadamente 10. Las composiciones se emplean, preferiblemente, a concentraciones de aproximadamente 200 ppm a aproximadamente 10.000 ppm en solución. Las temperaturas del agua preferiblemente están en un intervalo de aproximadamente 5 °C a aproximadamente 100 °C.

15 Como apreciará el experto en la técnica, el detergente para el lavado de ropa de la presente invención resulta idealmente adecuado para su uso en aplicaciones de lavado de ropa. Por tanto, la presente invención incluye un método para lavar un tejido. El método puede comprender las etapas de poner en contacto un tejido que vaya a lavarse con un detergente para lavado de ropa que comprende el polímero que contiene grupos carboxilo. El tejido puede comprender la mayoría de los tejidos capaces de ser lavados en condiciones normales de uso por parte del consumidor. La solución tiene preferiblemente un pH de aproximadamente 8 a aproximadamente 10,5. El detergente para lavado de ropa puede emplearse en concentraciones de aproximadamente 500 ppm a aproximadamente 15.000 ppm en solución y, opcionalmente, pueden utilizarse condiciones de lavado más diluidas. Las temperaturas del agua de forma típica están en el intervalo de aproximadamente 5 °C a aproximadamente 90 °C. La relación entre agua y tejido es de forma típica de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 30:1.

25 El método de lavado de tejidos puede llevarse a cabo en una lavadora automática de carga superior o de carga frontal, o se puede utilizar en una aplicación de lavado de ropa a mano. En estas aplicaciones, la solución de lavado formada y la concentración de la composición detergente para lavado de ropa en la solución de lavado se refiere a las del ciclo de lavado principal. Cualquier entrada de agua durante la una o varias etapas de aclarado opcionales no está incluida al determinar el volumen de solución de lavado.

30 La solución de lavado comprende 40 litros o menos de agua, o 30 litros o menos, o 20 litros o menos, o 10 litros o menos, u 8 litros o menos, o incluso 6 litros o menos de agua. La solución de lavado comprende de más de 0 a 15 litros, o de 2 litros, y hasta 12 litros, o incluso hasta 8 litros de agua. Para condiciones de lavado diluido, la solución de lavado puede comprender 150 litros o menos de agua, 100 litros o menos de agua, 60 litros o menos de agua, o 50 litros o menos de agua, especialmente para condiciones de lavado a mano, y puede depender del número de aclarados.

35 De forma típica se dosifica de 0,01 kg a 2 kg de tejido por litro de solución de lavado a dicha solución de lavado. De forma típica se dosifica en la solución de lavado de 0,01 kg, o de 0,05 kg, o de 0,07 kg, o de 0,10 kg, o de 0,15 kg, o de 0,20 kg, o de 0,25 kg de tejido por litro de solución de lavado.

40 De forma opcional, 50 g o menos, o 45 g o menos, o 40 g o menos, o 35 g o menos, o 30 g o menos, o 25 g o menos, o 20 g o menos, o incluso 15 g o menos, o incluso 10 g o menos de la composición se ponen en contacto con agua para formar la solución de lavado.

45 Como podrá apreciar el experto en la técnica, las composiciones limpiadoras descritas anteriormente son idealmente adecuadas para su uso en el cuidado del hogar (composiciones limpiadoras de superficies duras) y/o en composiciones de lavado de vajilla.

#### Métodos de ensayo

50 Se conocen en la técnica diversas técnicas para determinar las propiedades de los detergentes para lavado de ropa o de las composiciones limpiadoras de la presente invención que comprenden polímeros que contienen grupos carboxilo; sin embargo, deben utilizarse los siguientes ensayos para que la invención descrita y reivindicada en la presente memoria pueda comprenderse en su totalidad.

55 Ensayo 1: Medición del peso molecular promedio en peso (*P<sub>m</sub>*)

El peso molecular promedio en peso de los polímeros se determina mediante la técnica de Gel Permeation Chromatography (cromatografía de permeación en gel - GPC) en las condiciones que siguen.

60 Dispositivo de medición: Serie L-7000 (producto de Hitachi Ltd.)  
 Detector: Detector L-7490, HITACHI RI  
 Columna: SHODEX Asahipak GF-310-HQ, GF-710-HQ, GF-1G 7B (productos de Showa Denko K. K.)  
 Temperatura de la columna: 40 °C  
 Velocidad de flujo: 0,5 ml/min

65 Curva de calibración: Ácido poliacrílico (producto de Sowa Kagaku co., Ltd.)  
 Eluyente: acetato sódico/acetronitrilo 0,1 N = 3/1 (relación de masas)

Ensayo 2: Calificación de los monómeros y aducto

5 El monómero que contiene el enlace éter, el monómero que contiene el grupo ácido sulfónico, el monómero basado en ácido acrílico y el aducto de sulfito de hidrógeno se cuantifican mediante high pressure liquid chromatography (cromatografía líquida de alta presión - HPLC) en las condiciones que siguen.

Dispositivo de medición: Serie L-7000 (producto de Hitachi Ltd.)  
 Detector: Detector UV, L-7400 (producto de Hitachi Ltd.)  
 10 Columna: SHODEX RSpak DE-413 (producto de Showa Denko K. K.)  
 Temperatura: 40,0 °C  
 Eluyente: solución acuosa de ácido fosfórico 0,1 %  
 Velocidad de flujo: 1,0 ml/min

15 Ensayo 3: Medición de contenido de sólidos

Una mezcla de 1,0 g de un polímero que contiene grupos carboxilo de la presente invención y 1,0 g de agua se deja en un horno calentado a 130 °C en una atmósfera de nitrógeno durante una hora para que se seque. El contenido de sólidos (%) y el contenido de componentes volátiles (%) se calculan a partir del cambio de masa antes y después de la etapa de secado.

Ensayo 4: Ensayo antirredeposición de la suciedad (en condiciones de agua dura)

25 Este ensayo mide la capacidad de los polímeros de impedir que la suciedad se deposite sobre el tejido. El ensayo de capacidad antirredeposición de la suciedad se lleva a cabo con negro de carbón basándose en el siguiente procedimiento.

(1) El tejido de ensayo seleccionado de tela blanca de algodón (comercializada por Testfabrics Inc.) se corta en muestras de 5 cm x 5 cm. El grado de blancura se determina para muestras de tela blanca midiendo la reflectancia con un medidor de diferencias de color colorimétricas (SE2000, producto de Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.).

30 (2) Se añade agua pura (sometida a intercambio iónico) a cloruro de calcio dihidrato (8,82 g) de forma que se prepara un agua dura (20 kg).

(3) Se prepara una mezcla (90,0 g) añadiendo agua pura (sometida a intercambio iónico) a dodecibencenosulfato de sodio (4 g), hidrogenocarbonato sódico (4,75 g) y sulfato de sodio (4 g) y se ajusta a pH 10 con una solución acuosa de hidróxido sódico. Posteriormente se añade agua pura a la misma de modo que se prepare una solución acuosa de tensioactivo (100,0 g en total).

(4) Se fija un tergómetro a 25 °C. El agua dura (1 l), la solución acuosa de tensioactivo (2,5 g), una solución acuosa de polímero al 0,4 % (respecto al contenido de sólidos) (2,5 g), zeolita (0,075 g) y negro de carbón (0,05 g) se agitan durante un minuto en un recipiente a 100 rpm. Posteriormente, se ponen siete muestras de tela blanca en la mezcla y la mezcla se agita durante diez minutos a 100 rpm.

40 (5) Las muestras de tela blanca se exprime a mano y el agua dura (1 l) a 25 °C se vierte al recipiente y se agita a 100 rpm durante dos minutos.

(6) Las muestras de tela blanca se cubren con un trozo de tela y se secan mediante planchado al tiempo que se alisan las arrugas. Las muestras de tela se miden de nuevo para determinar la reflectancia como blancura con el medidor de diferencia colorimétrica.

45 (7) La relación antirredeposición de la suciedad se determina a partir de la siguiente ecuación, sobre la base de los resultados de las mediciones:

$$\text{Relación antirredeposición de la suciedad (\%)} = \left( \frac{\text{Blancura de la tela blanca después del lavado}}{\text{Blancura inicial de la tela blanca}} \right) \times 100\%$$

50 Ensayo 5: Compatibilidad con el ensayo de tensioactivo

Cada uno de los detergentes para lavado de ropa que comprende el polímero que contiene grupos carboxilo se prepara utilizando los siguientes materiales:

55 SFT-70H (polioxietilen alquil éter, producto de NIPPON SHOKUBAI Co., Ltd.): 40 g  
 NEOPELEX F-65 (dodecibencenosulfonato de sodio, producto de Kao Corp.): 7,7 g de (ingrediente activo: 5 g)  
 Kohtamin 86W (cloruro de estearil trimetilamonio, producto de Kao Corp.): 17,9 g (ingrediente activo: 5 g)  
 Dietanolamina: 5 g  
 Etanol: 5 g  
 60 Propilenglicol: 5 g  
 Muestra de ensayo: 1,5 g (con respecto al contenido de sólidos)  
 Agua de intercambio iónico: CS para proporcionar 100 g de composición detergente.

(1) La mezcla se agita lo suficiente para que todos los componentes se dispersen uniformemente. La turbidez (turbidez de caolín, mg/l) de la mezcla se evalúa mediante turbidez medida a 25 °C con un turbidímetro (“NDH2000”, producto de Nippon Denshoku Co., Ltd.).

(2) La evaluación de los resultados se basa en los siguientes criterios:

5 **Bueno:** Turbidez de caolín no inferior a 0 e inferior a 50 mg/l; no se observan visualmente separación de fases, sedimentación ni turbidez.

**Intermedio:** Turbidez de caolín no inferior a 50 mg/l e inferior a 200 mg/l; se observa visualmente una ligera turbidez.

**Malo:** Turbidez del caolín no inferior a 200 mg l; visualmente se observa turbidez.

10 Ensayo 6: Ensayo de mantenimiento de la blancura

Este ensayo pretende medir la capacidad del detergente para lavado de ropa para evitar la pérdida de blancura (es decir, mantenimiento de blancura) de los tejidos. El mantenimiento de blancura de los tejidos se evalúa mediante análisis de imagen después de lavados de un solo ciclo o de múltiples ciclos. De forma típica, puede comunicarse la blancura mediante su índice de blancura, que se convierte convenientemente de CIELAB [un sistema de escala de color reconocido internacionalmente desarrollado por CIE (“Commission Internationale de l’Eclairage”)]. La escala de color de la CIE de blancura es el índice de blancura más comúnmente utilizado y se refiere a mediciones realizadas con iluminación D65, que es la representación estándar de luz diurna al aire libre. En términos técnicos, la blancura es un índice de un solo número que hace referencia al grado relativo de blancura (de materiales casi blancos en condiciones específicas de iluminación), y cuanto mayor es el número, más blanco es el material. Como ejemplo, para un material blanco no fluorescente perfectamente reflectante, el índice de blancura CIE (L\*) sería 100.

Las etapas para analizar el mantenimiento de blancura del detergente para lavado de ropa de la presente invención son las siguientes:

25 (1) Disolver 1,1 g de materias primas detergentes para lavado de ropa en 600 g de agua desionizada filtrada tres veces (se utiliza un filtro de membrana Millipore de 0,1 micrómetros con un aparato de filtración Buchner de vacío) según las concentraciones proporcionadas en la Tabla 1 de la presente memoria.

30 Tabla 1. Solución de lavado

Material detergente	Concentración (ppm)	Proveedor
Alquibenceno sulfonato C <sub>11,8</sub>	271	Huntsman
Alquiletoxi(3) sulfato C <sub>12-15</sub>	40	Huntsman
Alquil-7-etoxilato C <sub>14-15</sub>	18	Shell
Ácido hidroxietano difosfónico	4,8	Excel Industries Limited
Sokalan® 101 polymer	9,25	BASF
Carbonato sódico	273	Sigma Aldrich
Sulfato de sodio	982	Sigma Aldrich
NaOH	pH ajustado a 10,3	EMD Chemicals

35 (2) Transferir 14 ml de la solución de lavado a viales de vidrio de 20 ml. La solución de lavado se mezcla a continuación con un polímero de la invención o con un polímero comparativo para elaborar una solución de lavado de detergente para lavado de ropa “modificada”. Para cada polímero o polímero comparativo que se ensaya, preparar dos viales de vidrio y añadir 14 µl y 56 µl de una solución al 1 %. Añadir imanes revestidos de teflón para una agitación adicional.

(3) Añadir 28 µl de una solución madre de dureza al 1 % a la solución de lavado. Se prepara una solución de dureza de agua al 1 % según el siguiente procedimiento.

40 (4) Se prepara una solución de dureza de agua al 1 % según el siguiente procedimiento. En un vaso de precipitados de 1 l, añadir 168,09 g de CaC<sub>12</sub>-2H<sub>2</sub>O y 116,22 g MgC<sub>12</sub>-6H<sub>2</sub>O. Añadir 800 ml de agua desionizada. Utilizando una varilla de agitación y una placa de agitación, agitar la solución hasta que la mezcla se disuelva y la solución se vuelva transparente. Verter la solución en un matraz aforado de 1 l y llenar hasta la línea de 1 l. Añadir una barra de agitación al matraz y agitar de nuevo durante ~5 minutos. Retirar la barra de agitación y llenar con agua desionizada hasta la línea de 1 l. Guardar la solución en una botella de plástico hasta que esté lista para su uso.

45 (5) Se añade 6,1 µl de suciedad corporal artificial a la solución de lavado en los viales de vidrio de 20 ml. La composición de suciedad corporal artificial se prepara según la Tabla 2.

Tabla 2. Composición de suciedad corporal artificial

Ingredientes	% en peso	Proveedor
Ácido graso de palmiste	15	Peter Cremer / RMS 25956
Ácido oleico	15	Ch. Store / Riedel-de Haen
Aceite de parafina	15	Ch. Store / Uvasol

Aceite de oliva	15	GB
Aceite de soja	15	GB
Escualeno	5	FLUKA
Colesterol 95 %	5	ALDRICH
Ácido mirístico 95 %	5	ALDRICH
Ácido palmítico 95 %	5	SIGMA
Ácido esteárico 90 % +	5	SIGMA

(6) Los tejidos de ensayo se seleccionan de tejidos de poliéster (PW19) de 1,5 cm de diámetro y/o de tejidos de algodón (CW120) de 1,5 cm de diámetro adquiridos de Empirical Manufacturing Company (*Blue Ash, Cincinnati*). Añadir nueve de los tejidos de poliéster y nueve tejidos de algodón a 20 ml de solución de lavado del vial de vidrio. Fijar el vial de lavado de 20 ml firmemente a un Wrist Action Shaker Model 75 (*Burrell Scientific, Pittsburgh, Pennsylvania*). Utilizar un temporizador y ejecutar el lavado durante 30 minutos. Al final del lavado, vaciar los contenidos de la solución de lavado de los viales de vidrio en un embudo Buchner. Transferir los discos de tejido de ensayo a otro vial de 20 ml y añadir 14 ml de solución de aclarado.

(7) Para preparar la solución de aclarado, añadir 28 µl de solución de dureza al 1 % a 14 ml de agua filtrada desionizada. Fijar el vial al Wrist Action Shaker y aclarar durante 3 minutos. Finalizado el aclarado, sacar del Wrist Action Shaker y poner los tejidos de ensayo sobre una plantilla de plástico negro. Dejar secar al aire durante al menos dos horas. Para múltiples ciclos de lavado, simplemente repetir los pasos anteriores.

(8) Para cada tejido de ensayo, se toman dos mediciones de índice de blancura de antes (*es decir* inicial) y después del ciclo de lavado (*es decir*, tratado) utilizando los parámetros de color CIELab con un espectrómetro Datacolor. Se comunica el índice de blancura relativo (*es decir*, de pérdida de blancura) entre el tejido inicial no lavado y el tejido final lavado.

(9) Se calcula una delta W (*es decir*, ΔW), que representa la diferencia en las mediciones de índice de blancura entre la muestra inicial y la tratada, para cada tejido ensayado, y se representa mediante el siguiente cálculo:

$$\Delta W = \text{Índice de blancura inicial} - \text{Índice de blancura tratado.}$$

De forma típica, ΔW es un valor negativo dado que la blancura tiende a disminuir después del lavado.

(10) Además, se determina un Whiteness Maintenance Effect (Efecto de mantenimiento de blancura porcentual) (*es decir*, % WME) utilizando el siguiente cálculo:

$$\%WME = \left( \frac{[\Delta W_{Pi} + \Delta W_{Pr}]}{- [\Delta W_{Pr}]} \right) \times 100\%$$

en donde:

ΔW<sub>Pi</sub> = ΔW para el polímero de interés  
 ΔW<sub>Pr</sub> = ΔW para el polímero de referencia  
 (p. ej., Polímeros comparativos 1 o 2)

%WME representa la capacidad de un detergente para lavado de ropa, especialmente del polímero, de impedir la pérdida de blancura de un tejido tras el lavado. La capacidad de mantenimiento de la blancura mejora con un %WME mayor.

Ejemplos

A continuación en la memoria, la presente invención se describe en mayor detalle mediante ejemplos. Todas las partes son en peso, salvo que se indique lo contrario, y todos los porcentajes son en masa, salvo que se indique lo contrario.

Ejemplo 1: Síntesis de polímeros que contienen grupos carboxilo

Los siguientes polímeros que contienen grupos carboxilo de la tabla 3 se prepararon mediante los métodos descritos en la presente memoria, pero pueden sintetizarse mediante otros métodos conocidos por un experto en la técnica. Por lo tanto, los siguientes Ejemplos sintéticos sirven para ilustrar los métodos utilizados para sintetizar los polímeros y no pretenden limitar el ámbito de la invención.

Tabla 3. Propiedades de los polímeros sintetizados que contienen grupos carboxilo

Polímero	Unidad estructural (a), % en masa	Unidad estructural (b), %	Unidad estructural (c), %	Peso molecular promedio en peso
----------	-----------------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------------

		en masa	en masa	(g/mol)
1	5 %	23 %	72 %	35.000
2	15 %	13 %	72 %	37.000
3	10 %	18 %	72 %	46.000
4	5 %	15 %	80 %	35.000
5	5 %	5 %	90 %	37.000
6	5 %	15 %	80 %	47.000
7	5 %	15 %	80 %	39.000
8	5 %	15 %	80 %	32.000
9	5 %	15 %	80 %	25.000
10	8 %	8 %	84 %	46.000
11	5 %	23 %	72 %	43.000
12	9 %	12 %	79 %	22.000
13	3 %	17 %	80 %	34.000
14	5 %	23 %	72 %	28.000
0,15	5 %	23 %	72 %	58.000

## Ejemplo 1A: Síntesis de polímero 1

## (1) Síntesis de los monómeros

5

En un matraz de vidrio de 500 ml de cuatro cuellos provisto de un condensador de reflujo y de un agitador (aspa de paletas), se agitaron alcohol n-butílico (370,0 g) y gránulos de hidróxido sódico (4,27 g) mientras se calentaba a 60 °C. A continuación, se añadió alil glicidil éter (a continuación en la memoria mencionado como "AGE") (57,0 g) durante 30 minutos y seguidamente la mezcla se hizo reaccionar durante cinco horas. La solución resultante se transfirió a un matraz de recuperación de 1000 ml y el disolvente en el mismo se eliminó por medio de un evaporador rotatorio. Al residuo se añadió una solución acuosa de cloruro de sodio al 20 % en masa (200,0 g) y la solución acuosa resultante se transfirió a un embudo separador de 500 ml. La solución se agitó suficientemente y seguidamente se dejó reposar hasta que la solución se separó en fases. La fase inferior se eliminó y la fase superior se transfirió a un matraz de recuperación de 300 ml para eliminar el disolvente del mismo mediante un evaporador giratorio. La sal precipitada se eliminó por filtración, con lo que se obtuvo un polímero (1).

## (2) Polimerización

20

En un matraz separable de vidrio de 1000 ml provisto de un condensador de reflujo y de un agitador (aspa de paletas), se agitaron agua pura (128,4 g) y sal de Mohr (0,0187 g) mientras se calentaba a 85 °C. Por lo tanto se creó un sistema de reacción de polimerización. A continuación, se añadieron por separado gota a gota una solución acuosa de ácido acrílico al 80 % (a continuación en la memoria también mencionado como AA 80 %) (270,0 g), una solución acuosa de 3-aliloxi-2-hidroxipropanosulfonato de sodio al 40 % a continuación en la memoria también mencionado como HAPS 40 %) (192,0 g), el monómero (1) (15,0 g), una solución acuosa de persulfato sódico al 15 % (a continuación en la memoria también mencionado como NaPS 15 %) (68,7 g), y una solución acuosa de hidrógeno sulfito de sodio al 35 % (a continuación en la memoria también mencionado como SBS 35 %) (19,6 g) a través de distintas boquillas al sistema de reacción de polimerización mantenido a 85 °C, con agitación. Los tiempos de adición gota a gota de AA 80 %, HAPS 40 %, monómero (1), NaPS 15 % y SBS 35 % fueron 180 minutos, 120 minutos, 120 minutos, 190 minutos y 175 minutos, respectivamente. La adición gota a gota de cada solución se llevó a cabo de forma continua a una velocidad constante.

30

La solución de reacción se mantuvo (madurada) a 85 °C durante 30 minutos después de completarse la adición gota a gota de AA 80 %. De este modo se completó la polimerización. Después de completar la polimerización, la solución de reacción de polimerización se enfrió con agitación y seguidamente se neutralizó mediante la adición gradual gota a gota de una solución acuosa de hidróxido sódico al 48 % (a continuación en la memoria también mencionado como NaOH 48 %) (193,3 g).

35

En estas etapas se preparó una solución acuosa de polímero (1) que contiene un polímero (1) de la presente invención. El contenido de sólidos de la solución acuosa de polímero (1) fue 45 %, y el peso molecular promedio en peso del polímero (1) fue 35.000. El polímero (1) comprende 5 % en masa de la estructura (a), 23 % en masa de unidad (b) y 72 % en masa de la unidad (c).

40

## Ejemplo 1B: Síntesis de polímero 2

## (1) Síntesis de monómeros

45



En un matraz de vidrio de 2 l de cuatro cuellos provisto de un condensador de reflujo y de un agitador (aspa de paletas), se agitó agua pura (491,0 g) y di-butilamina (258,0 g) bajo purga con nitrógeno mientras la temperatura del líquido se controló a 50 °C. Posteriormente, se añadió gradualmente gota a gota AGE (232,8 g) a la misma durante dos horas con agitación. La temperatura del líquido se mantuvo a 50 °C hasta 60 °C. Una vez completada la adición gota a gota, la mezcla resultante se maduró durante dos horas mientras se mantenía la temperatura del líquido a 60 °C.

Después de enfriarlo a temperatura ambiente, el líquido se transfirió a un embudo separador y se dejó reposar. Como resultado de ello, el líquido se separó en dos fases. Se eliminó la fase acuosa inferior. La fase superior se lavó con agua pura. El líquido resultante se transfirió a un matraz de recuperación y el agua del mismo se eliminó completamente mediante un evaporador rotatorio. De este modo se obtuvo un monómero (2).

#### (2) Polimerización

En un matraz separable de vidrio de 1000 ml provisto de un condensador de reflujo y de un agitador (aspa de paletas), se agitaron agua pura (128,6 g) y sal de Mohr (0,0186 g) mientras se calentaba a 85 °C. Por lo tanto se creó un sistema de reacción de polimerización. Seguidamente se añadieron por separado AA 80 % (270,0 g), HAPS 40 % (192,0 g), el monómero (2) (15,0 g), NaPS 15 % (68,3 g), y SBS 35 % (14,6 g) gota a gota a través de boquillas distintas al sistema de reacción de polimerización mantenido a 85 °C, con agitación. Los tiempos de adición gota a gota de AA 80 %, HAPS 40 %, monómero (2), NaPS 15 % y SBS 35 % fueron 180 minutos, 150 minutos, 120 minutos, 190 minutos y 175 minutos, respectivamente. La adición gota a gota de cada solución se llevó a cabo de forma continua a una velocidad constante.

La solución de reacción se mantuvo (madurada) a 85 °C durante 30 minutos después de completarse la adición gota a gota de AA 80 %. De este modo se completó la polimerización. Después de completar la polimerización, la solución de reacción de polimerización se enfrió con agitación y seguidamente se neutralizó mediante la adición gradual gota a gota NaOH 48 % (193,3 g).

En estas etapas se preparó una solución acuosa de polímero (2) que contiene un polímero (2) de la presente invención. El contenido de sólidos de la solución acuosa de polímero (2) fue 45 %, y el peso molecular promedio en peso del polímero (2) fue 37.000. El polímero (2) comprende 15 % en masa de la estructura (a), 13 % en masa de unidad (b) y 72 % en masa de la unidad (c).

#### Ejemplo 1C: Síntesis de polímero 3

En un matraz separable de vidrio de 1000 ml provisto de un condensador de reflujo y de un agitador (aspa de paletas), se agitaron agua pura (146,8 g) y sal de Mohr (0,0186 g) mientras se calentaba a 85 °C. Por lo tanto se creó un sistema de reacción de polimerización. Seguidamente se añadieron por separado AA 80 % (270,0 g), HAPS 40 % (150,2 g), el monómero (1) (30,0 g), NaPS 15 % (68,7 g), y SBS 35 % (19,6 g) gota a gota a través de boquillas distintas al sistema de reacción de polimerización mantenido a 85 °C, con agitación. Los tiempos de adición gota a gota de AA 80 %, HAPS 40 %, monómero (1), NaPS 15 % y SBS 35 % fueron 180 minutos, 130 minutos, 140 minutos, 190 minutos y 175 minutos, respectivamente. La adición gota a gota de cada solución se llevó a cabo de forma continua a una velocidad constante.

La solución de reacción se mantuvo (madurada) a 85 °C durante 30 minutos después de completarse la adición gota a gota de AA 80 %. De este modo se completó la polimerización. Después de completar la polimerización, la solución de reacción de polimerización se enfrió con agitación y seguidamente se neutralizó mediante la adición gradual gota a gota NaOH 48 % (197,5 g).

En estas etapas se preparó una solución acuosa de polímero (3) que contiene un polímero (3) de la presente invención. El contenido de sólidos de la solución acuosa de polímero (3) fue 45 %, y el peso molecular promedio en peso del polímero (3) fue 46.000. El polímero (3) comprende 10 % en masa de la estructura (a), 18 % en masa de unidad (b) y 72 % en masa de la unidad (c).

#### Ejemplo 1D: Síntesis de polímero 4

En un matraz separable de vidrio de 2000 ml provisto de un condensador de reflujo y de un agitador (aspa de paletas), se agitaron agua pura (184,1 g) y sal de Mohr (0,0252 g) mientras se calentaba a 85 °C. Por lo tanto se creó un sistema de reacción de polimerización. Seguidamente se añadieron por separado AA 80 % (400,0 g), HAPS 40 % (166,9 g), el monómero (1) (20,0 g), NaPS 15 % (102,4 g), y SBS 35 % (22,2 g) gota a gota a través de boquillas distintas al sistema de reacción de polimerización mantenido a 85 °C, con agitación. Los tiempos de adición gota a gota de AA 80 %, HAPS 40 %, monómero (1), NaPS 15 % y SBS 35 % fueron 180 minutos, 120 minutos, 150 minutos, 200 minutos y 175 minutos, respectivamente. La adición gota a gota de cada solución se llevó a cabo de forma continua a una velocidad constante.

La solución de reacción se mantuvo (madurada) a 85 °C durante 30 minutos después de completarse la adición gota a gota de AA 80 %. De este modo se completó la polimerización. Después de completar la polimerización, la solución de reacción de polimerización se enfrió con agitación y seguidamente se neutralizó mediante la adición gradual gota a gota NaOH 48 % (298,2 g).

En estas etapas se preparó una solución acuosa de polímero (4) que contiene un polímero (4) de la presente invención. El contenido de sólidos de la solución acuosa de polímero (4) fue 45 %, y el peso molecular promedio en peso del polímero (4) fue 35.000. El polímero (4) comprende 5 % en masa de la estructura (a), 15 % en masa de unidad (b) y 80 % en masa de la unidad (c).

5

#### Ejemplo 1E: Síntesis de polímero 5

En un matraz separable de vidrio de 2000 ml provisto de un condensador de reflujo y de un agitador (aspa de paletas), se agitaron agua pura (222,5 g) y sal de Mohr (0,0249 g) mientras se calentaba a 85 °C. Por lo tanto se creó un sistema de reacción de polimerización. Seguidamente se añadieron por separado AA 80 % (450,0 g), HAPS 40 % (55,6 g), el monómero (1) (20,0 g), NaPS 15 % (111,1 g), y SBS 35 % (22,3 g) gota a gota a través de boquillas distintas al sistema de reacción de polimerización mantenido a 85 °C, con agitación. Los tiempos de adición gota a gota de AA 80 %, HAPS 40 %, monómero (1), NaPS 15 % y SBS 35 % fueron 180 minutos, 150 minutos, 150 minutos, 200 minutos y 175 minutos, respectivamente. La adición gota a gota de cada solución se llevó a cabo de forma continua a una velocidad constante.

10

15

La solución de reacción se mantuvo (madurada) a 85 °C durante 30 minutos después de completarse la adición gota a gota de AA 80 %. De este modo se completó la polimerización. Después de completar la polimerización, la solución de reacción de polimerización se enfrió con agitación y seguidamente se neutralizó mediante la adición gradual gota a gota NaOH 48 % (298,2 g).

20

En estas etapas se preparó una solución acuosa de polímero (5) que contiene un polímero (5) de la presente invención. El contenido de sólidos de la solución acuosa de polímero (5) fue 45 %, y el peso molecular promedio en peso del polímero (5) fue 37.000. El polímero (5) comprende 5 % en masa de la estructura (a), 5 % en masa de unidad (b) y 90 % en masa de la unidad (c).

25

#### Ejemplo 1F: Síntesis de polímero 6

En un matraz separable de vidrio de 2000 ml provisto de un condensador de reflujo y de un agitador (aspa de paletas), se agitaron agua pura (184,1 g) y sal de Mohr (0,0251 g) mientras se calentaba a 85 °C. Por lo tanto se creó un sistema de reacción de polimerización. Seguidamente se añadieron por separado AA 80 % (400,0 g), HAPS 40 % (166,9 g), el monómero (1) (20,0 g), NaPS 15 % (102,4 g), y SBS 35 % (18,0 g) gota a gota a través de boquillas distintas al sistema de reacción de polimerización mantenido a 85 °C, con agitación. Los tiempos de adición gota a gota de AA 80 %, HAPS 40 %, monómero (1), NaPS 15 % y SBS 35 % fueron 180 minutos, 120 minutos, 150 minutos, 200 minutos y 175 minutos, respectivamente. La adición gota a gota de cada solución se llevó a cabo de forma continua a una velocidad constante.

30

35

La solución de reacción se mantuvo (madurada) a 85 °C durante 30 minutos después de completarse la adición gota a gota de AA 80 %. De este modo se completó la polimerización. Después de completar la polimerización, la solución de reacción de polimerización se enfrió con agitación y seguidamente se neutralizó mediante la adición gradual gota a gota NaOH 48 % (298,2 g).

40

En estas etapas se preparó una solución acuosa de polímero (6) que contiene un polímero (6) de la presente invención. El contenido de sólidos de la solución acuosa de polímero (6) fue 45 %, y el peso molecular promedio en peso del polímero (6) fue 47.000. El polímero (6) comprende 5 % en masa de la estructura (a), 15 % en masa de unidad (b) y 80 % en masa de la unidad (c).

45

#### Ejemplo 1G: Síntesis de polímero 7

En un matraz separable de vidrio de 2000 ml provisto de un condensador de reflujo y de un agitador (aspa de paletas), se agitaron agua pura (187,8 g) y sal de Mohr (0,0251 g) mientras se calentaba a 85 °C. Por lo tanto se creó un sistema de reacción de polimerización. Seguidamente se añadieron por separado AA 80 % (400,0 g), HAPS 40 % (166,9 g), el monómero (1) (20,0 g), NaPS 15 % (97,2 g), y SBS 35 % (20,8 g) gota a gota a través de boquillas distintas al sistema de reacción de polimerización mantenido a 85 °C, con agitación. Los tiempos de adición gota a gota de AA 80 %, HAPS 40 %, monómero (1), NaPS 15 % y SBS 35 % fueron 180 minutos, 120 minutos, 120 minutos, 190 minutos y 175 minutos, respectivamente. La adición gota a gota de cada solución se llevó a cabo de forma continua a una velocidad constante.

50

55

La solución de reacción se mantuvo (madurada) a 85 °C durante 30 minutos después de completarse la adición gota a gota de AA 80 %. De este modo se completó la polimerización. Después de completar la polimerización, la solución de reacción de polimerización se enfrió con agitación y seguidamente se neutralizó mediante la adición gradual gota a gota NaOH 48 % (298,2 g).

60

En estas etapas se preparó una solución acuosa de polímero (7) que contiene un polímero (7) de la presente invención. El contenido de sólidos de la solución acuosa de polímero (7) fue 45 %, y el peso molecular promedio en peso del polímero (7) fue 39.000. El polímero (7) comprende 5 % en masa de la estructura (a), 15 % en masa de unidad (b) y 80 % en masa de la unidad (c).

65

## Ejemplo 1H: Síntesis de polímero 8

En un matraz separable de vidrio de 2000 ml provisto de un condensador de reflujo y de un agitador (aspa de paletas), se agitaron agua pura (187,8 g) y sal de Mohr (0,0252 g) mientras se calentaba a 85 °C. Por lo tanto se creó un sistema de reacción de polimerización. Seguidamente se añadieron por separado AA 80 % (400,0 g), HAPS 40 % (166,9 g), el monómero (1) (20,0 g), NaPS 15 % (97,2 g), y SBS 35 % (23,6 g) gota a gota a través de boquillas distintas al sistema de reacción de polimerización mantenido a 85 °C, con agitación. Los tiempos de adición gota a gota de AA 80 %, HAPS 40 %, monómero (1), NaPS 15 % y SBS 35 % fueron 180 minutos, 120 minutos, 120 minutos, 190 minutos y 175 minutos, respectivamente. La adición gota a gota de cada solución se llevó a cabo de forma continua a una velocidad constante.

La solución de reacción se mantuvo (madurada) a 85 °C durante 30 minutos después de completarse la adición gota a gota de AA 80 %. De este modo se completó la polimerización. Después de completar la polimerización, la solución de reacción de polimerización se enfrió con agitación y seguidamente se neutralizó mediante la adición gradual gota a gota NaOH 48 % (298,2 g).

En estas etapas se preparó una solución acuosa de polímero (8) que contiene un polímero (8) de la presente invención. El contenido de sólidos de la solución acuosa de polímero (8) fue 45 %, y el peso molecular promedio en peso del polímero (8) fue 32.000. El polímero (8) comprende 5 % en masa de la estructura (a), 15 % en masa de unidad (b) y 80 % en masa de la unidad (c).

## Ejemplo 1I: Síntesis de polímero 9

En un matraz separable de vidrio de 2000 ml provisto de un condensador de reflujo y de un agitador (aspa de paletas), se agitaron agua pura (182,6 g) y sal de Mohr (0,0253 g) mientras se calentaba a 85 °C. Por lo tanto se creó un sistema de reacción de polimerización. Seguidamente se añadieron por separado AA 80 % (400,0 g), HAPS 40 % (166,9 g), el monómero (1) (20,0 g), NaPS 15 % (102,4 g), y SBS 35 % (30,5 g) gota a gota a través de boquillas distintas al sistema de reacción de polimerización mantenido a 85 °C, con agitación. Los tiempos de adición gota a gota de AA 80 %, HAPS 40 %, monómero (1), NaPS 15 % y SBS 35 % fueron 180 minutos, 120 minutos, 150 minutos, 200 minutos y 175 minutos, respectivamente. La adición gota a gota de cada solución se llevó a cabo de forma continua a una velocidad constante.

La solución de reacción se mantuvo (madurada) a 85 °C durante 30 minutos después de completarse la adición gota a gota de AA 80 %. De este modo se completó la polimerización. Después de completar la polimerización, la solución de reacción de polimerización se enfrió con agitación y seguidamente se neutralizó mediante la adición gradual gota a gota NaOH 48 % (298,2 g).

En estas etapas se preparó una solución acuosa de polímero (9) que contiene un polímero (9) de la presente invención. El contenido de sólidos de la solución acuosa de polímero (9) fue 45 %, y el peso molecular promedio en peso del polímero (9) fue 25.000. El polímero (9) comprende 5 % en masa de la estructura (a), 15 % en masa de unidad (b) y 80 % en masa de la unidad (c).

## Ejemplo 1J: Síntesis de polímero 10

En un matraz separable de vidrio de 2000 ml provisto de un condensador de reflujo y de un agitador (aspa de paletas), se agitaron agua pura (295,5 g) y sal de Mohr (0,0354 g) mientras se calentaba a 85 °C. Por lo tanto se creó un sistema de reacción de polimerización. Seguidamente se añadieron por separado AA 80 % (590,6 g), HAPS 40 % (125,2 g), el monómero (1) (45,0 g), NaPS 15 % (140,7 g), y SBS 35 % (30,1 g) gota a gota a través de boquillas distintas al sistema de reacción de polimerización mantenido a 85 °C, con agitación. Los tiempos de adición gota a gota de AA 80 %, HAPS 40 %, monómero (1), NaPS 15 % y SBS 35 % fueron 180 minutos, 150 minutos, 150 minutos, 200 minutos y 175 minutos, respectivamente. La adición gota a gota de cada solución se llevó a cabo de forma continua a una velocidad constante.

La solución de reacción se mantuvo (madurada) a 85 °C durante 30 minutos después de completarse la adición gota a gota de AA 80 %. De este modo se completó la polimerización. Después de completar la polimerización, la solución de reacción de polimerización se enfrió con agitación y seguidamente se neutralizó mediante la adición gradual gota a gota NaOH 48 % (452,3 g).

En estas etapas se preparó una solución acuosa de polímero (10) que contiene un polímero (10) de la presente invención. El contenido de sólidos de la solución acuosa de polímero (10) fue 45 %, y el peso molecular promedio en peso del polímero (10) fue 46.000. El polímero (10) comprende 8 % en masa de la estructura (a), 8 % en masa de unidad (b) y 84 % en masa de la unidad (c).

## Ejemplo 1K: Síntesis de polímero 11

En un matraz separable de vidrio de 2000 ml provisto de un condensador de reflujo y de un agitador (aspa de paletas), se agitaron agua pura (250,4 g) y sal de Mohr (0,0360 g) mientras se calentaba a 85 °C. Por lo tanto se creó un sistema de reacción de polimerización. Seguidamente se añadieron por separado AA 80 % (522,0 g), HAPS 40 % (371,1 g), el monómero (1) (29,0 g), NaPS 15 % (132,8 g), y SBS 35 % (26,6 g) gota a gota a través de boquillas distintas al sistema de

reacción de polimerización mantenido a 85 °C, con agitación. Los tiempos de adición gota a gota de AA 80 %, HAPS 40 %, monómero (1), NaPS 15 % y SBS 35 % fueron 180 minutos, 120 minutos, 120 minutos, 190 minutos y 175 minutos, respectivamente. La adición gota a gota de cada solución se llevó a cabo de forma continua a una velocidad constante.

5 La solución de reacción se mantuvo (madurada) a 85 °C durante 30 minutos después de completarse la adición gota a gota de AA 80 %. De este modo se completó la polimerización. Después de completar la polimerización, la solución de reacción de polimerización se enfrió con agitación y seguidamente se neutralizó mediante la adición gradual gota a gota NaOH 48 % (373,8 g).

10 En estas etapas se preparó una solución acuosa de polímero (11) que contiene un polímero (11) de la presente invención. El contenido de sólidos de la solución acuosa de polímero (11) fue 45 %, y el peso molecular promedio en peso del polímero (11) fue 43.000. El polímero (11) comprende 5 % en masa de la estructura (a), 23 % en masa de unidad (b) y 72 % en masa de la unidad (c).

15 Ejemplo 1L: Síntesis de polímero 12

En un matraz separable de vidrio de 2000 ml provisto de un condensador de reflujo y de un agitador (aspa de paletas), se agitaron agua pura (280,4 g) y sal de Mohr (0,0352 g) mientras se calentaba a 85 °C. Por lo tanto se creó un sistema de reacción de polimerización. Seguidamente se añadieron por separado AA 80 % (548,6 g), HAPS 40 % (185,5 g), el monómero (1) (50,0 g), NaPS 15 % (134,1 g), y SBS 35 % (55,5 g) gota a gota a través de boquillas distintas al sistema de reacción de polimerización mantenido a 85 °C, con agitación. Los tiempos de adición gota a gota de AA 80 %, HAPS 40 %, monómero (1), NaPS 15 % y SBS 35 % fueron 180 minutos, 150 minutos, 150 minutos, 200 minutos y 175 minutos, respectivamente. La adición gota a gota de cada solución se llevó a cabo de forma continua a una velocidad constante.

20 25 La solución de reacción se mantuvo (madurada) a 85 °C durante 30 minutos después de completarse la adición gota a gota de AA 80 %. De este modo se completó la polimerización. Después de completar la polimerización, la solución de reacción de polimerización se enfrió con agitación y seguidamente se neutralizó mediante la adición gradual gota a gota NaOH 48 % (413,3 g).

30 En estas etapas se preparó una solución acuosa de polímero (12) que contiene un polímero (12) de la presente invención. El contenido de sólidos de la solución acuosa de polímero (12) fue 45 %, y el peso molecular promedio en peso del polímero (12) fue 22.000. El polímero (12) comprende 9 % en masa de la estructura (a), 12 % en masa de unidad (b) y 79 % en masa de la unidad (c).

35 Ejemplo 1M: Síntesis de polímero 13

En un matraz separable de vidrio de 2000 ml provisto de un condensador de reflujo y de un agitador (aspa de paletas), se agitaron agua pura (252,1 g) y sal de Mohr (0,0356 g) mientras se calentaba a 85 °C. Por lo tanto se creó un sistema de reacción de polimerización. Seguidamente se añadieron por separado AA 80 % (566,7 g), HAPS 40 % (268,0 g), el monómero (1) (17,0 g), NaPS 15 % (137,6 g), y SBS 35 % (29,5 g) gota a gota a través de boquillas distintas al sistema de reacción de polimerización mantenido a 85 °C, con agitación. Los tiempos de adición gota a gota de AA 80 %, HAPS 40 %, monómero (1), NaPS 15 % y SBS 35 % fueron 180 minutos, 120 minutos, 150 minutos, 200 minutos y 175 minutos, respectivamente. La adición gota a gota de cada solución se llevó a cabo de forma continua a una velocidad constante.

40 45 La solución de reacción se mantuvo (madurada) a 85 °C durante 30 minutos después de completarse la adición gota a gota de AA 80 %. De este modo se completó la polimerización. Después de completar la polimerización, la solución de reacción de polimerización se enfrió con agitación y seguidamente se neutralizó mediante la adición gradual gota a gota NaOH 48 % (419,2 g).

50 En estas etapas se preparó una solución acuosa de polímero (13) que contiene un polímero (13) de la presente invención. El contenido de sólidos de la solución acuosa de polímero (13) fue 45 %, y el peso molecular promedio en peso del polímero (13) fue 34.000. El polímero (13) comprende 3 % en masa de la estructura (a), 17 % en masa de unidad (b) y 80 % en masa de la unidad (c).

55 Ejemplo 1N: Síntesis de polímero 14

En un matraz separable de vidrio de 2000 ml provisto de un condensador de reflujo y de un agitador aspa de paletas), se agitaron agua pura (101,9 g) y sal de Mohr (0,0222 g) mientras se calentaba a 85 °C. Por lo tanto se creó un sistema de reacción de polimerización. Seguidamente se añadieron por separado AA 80 % (332,5 g), HAPS 40 % (237,5 g), el monómero (1) (19,0 g), NaPS 15 % (85,6 g), y SBS 35 % (30,6 g) gota a gota a través de boquillas distintas al sistema de reacción de polimerización mantenido a 85 °C, con agitación. Los tiempos de adición gota a gota de AA 80 %, HAPS 40 %, monómero (1), NaPS 15 % y SBS 35 % fueron 180 minutos, 150 minutos, 120 minutos, 190 minutos y 175 minutos, respectivamente. La adición gota a gota de cada solución se llevó a cabo de forma continua a una velocidad constante.

65 La solución de reacción se mantuvo (madurada) a 85 °C durante 30 minutos después de completarse la adición gota a gota de AA 80 %. De este modo se completó la polimerización. Después de completar la polimerización, la

solución de reacción de polimerización se enfrió con agitación y seguidamente se neutralizó mediante la adición gradual gota a gota NaOH 48 % (247,9 g).

5 En estas etapas se preparó una solución acuosa de polímero (14) que contiene un polímero (14) de la presente invención. El contenido de sólidos de la solución acuosa de polímero (14) fue 45 %, y el peso molecular promedio en peso del polímero (14) fue 28.000. El polímero (14) comprende 5 % en masa de la estructura (a), 15 23 % en masa de unidad (b) y 80 72 % en masa de la unidad (c).

10 Ejemplo 10: Síntesis de polímero 15

15 En un matraz separable de vidrio de 2000 ml provisto de un condensador de reflujo y de un agitador (aspa de paletas), se agitaron agua pura (130,2 g) y sal de Mohr (0,0185 g) mientras se calentaba a 85 °C. Por lo tanto se creó un sistema de reacción de polimerización. Seguidamente se añadieron por separado AA 80 % (270,0 g), HAPS 40 % (192,0 g), el monómero (1) (15,0 g), NaPS 15 % (68,7 g), y SBS 35 % (9,8 g) gota a gota a través de boquillas distintas al sistema de reacción de polimerización mantenido a 85 °C, con agitación. Los tiempos de adición gota a gota de AA 80 %, HAPS 40 %, monómero (1), NaPS 15 % y SBS 35 % fueron 180 minutos, 120 minutos, 120 minutos, 190 minutos y 175 minutos, respectivamente. La adición gota a gota de cada solución se llevó a cabo de forma continua a una velocidad constante.

20 La solución de reacción se mantuvo (madurada) a 85 °C durante 30 minutos después de completarse la adición gota a gota de AA 80 %. De este modo se completó la polimerización. Después de completar la polimerización, la solución de reacción de polimerización se enfrió con agitación y seguidamente se neutralizó mediante la adición gradual gota a gota NaOH 48 % (193,3 g).

25 En estas etapas se preparó una solución acuosa de polímero (15) que contiene un polímero (15) de la presente invención. El contenido de sólidos de la solución acuosa de polímero (15) fue 45 %, y el peso molecular promedio en peso del polímero (15) fue 58.000. El polímero (15) comprende 5 % en masa de la estructura (a), 23 % en masa de unidad (b) y 72 % en masa de la unidad (c).

30 Ejemplo 2: Síntesis de los polímeros comparativos

Los siguientes polímeros comparativos de la Tabla 4 se prepararon mediante los métodos descritos en la presente memoria, pero pueden sintetizarse mediante otros métodos conocidos por un experto en la técnica. Por lo tanto, los siguientes Ejemplos sintéticos sirven para ilustrar los métodos utilizados para sintetizar los polímeros y no pretenden limitar el ámbito de la invención.

35 Tabla 4. Propiedades de polímeros comparativos sintetizados

Polímero comparativo	Unidad estructural (a), % en masa	Unidad estructural (b), % en masa	Unidad estructural (c), % en masa	Peso molecular promedio en peso (g/mol)
1	5 %	23 %	72 %	17.000
2	5 %	23 %	72 %	8200

40 Ejemplo 2A: Síntesis de polímero comparativo 1

45 En un matraz separable de vidrio de 2000 ml provisto de un condensador de reflujo y de un agitador (aspa de paletas), se agitaron agua pura (125,7 g) y sal de Mohr (0,0190 g) mientras se calentaba a 85 °C. Por lo tanto se creó un sistema de reacción de polimerización. Seguidamente se añadieron por separado AA 80 % (270,0 g), HAPS 40 % (192,0 g), el monómero (1) (15,0 g), NaPS 15 % (68,7 g), y SBS 35 % (34,3 g) gota a gota a través de boquillas distintas al sistema de reacción de polimerización mantenido a 85 °C, con agitación. Los tiempos de adición gota a gota de AA 80 %, HAPS 40 %, monómero (1), NaPS 15 % y SBS 35 % fueron 180 minutos, 120 minutos, 120 minutos, 190 minutos y 175 minutos, respectivamente. La adición gota a gota de cada solución se llevó a cabo de forma continua a una velocidad constante.

50 La solución de reacción se mantuvo (madurada) a 85 °C durante 30 minutos después de completarse la adición gota a gota de AA 80 %. De este modo se completó la polimerización. Después de completar la polimerización, la solución de reacción de polimerización se enfrió con agitación y seguidamente se neutralizó mediante la adición gradual gota a gota NaOH 48 % (193,3 g).

55 En estas etapas se preparó una solución acuosa de polímero comparativo (2) que contiene un polímero comparativo (2). El contenido de sólidos de la solución acuosa de polímero comparativo (2) fue 45 %, y el peso molecular promedio en peso del polímero comparativo (2) fue 17.000. El polímero comparativo (2) comprende 5 % en masa de la estructura (a), 23 % en masa de unidad (b) y 72 % en masa de la unidad (c).

60

## Ejemplo 2B: Síntesis de polímero comparativo 2

El polímero comparativo 4 (“CP4”) puede prepararse mediante los métodos descritos en la PCT WO2010/04468, mediante los métodos descritos en la presente memoria, o mediante los métodos conocidos por el experto en la técnica. De forma alternativa, CP4 puede prepararse del modo que sigue.

En un matraz separable de vidrio de 1000 ml provisto de un condensador de reflujo y de un agitador (aspa de paletas), se agitaron agua pura (121,1 g) y sal de Mohr (0,0194 g) mientras se calentaba a 85 °C. Por lo tanto se creó un sistema de reacción de polimerización. Seguidamente se añadieron por separado AA 80 % (270,0 g), HAPS 40 % (192,0 g), el monómero (1) (15,0 g), NaPS 15 % (68,7 g), y SBS 35 % (58,9 g) gota a gota a través de boquillas distintas al sistema de reacción de polimerización mantenido a 85 °C, con agitación. Los tiempos de adición gota a gota de AA 80 %, HAPS 40 %, monómero (1), NaPS 15 % y SBS 35 % fueron 180 minutos, 120 minutos, 120 minutos, 190 minutos y 175 minutos, respectivamente. La adición gota a gota de cada solución se llevó a cabo de forma continua a una velocidad constante.

La solución de reacción se mantuvo (madurada) a 85 °C durante 30 minutos después de completarse la adición gota a gota de AA 80 %. De este modo se completó la polimerización. Después de completar la polimerización, la solución de reacción de polimerización se enfrió con agitación y seguidamente se neutralizó mediante la adición gradual gota a gota NaOH 48 % (193,3 g).

En estas etapas se preparó una solución acuosa de polímero comparativo (2) que contiene un polímero comparativo (2). El contenido de sólidos de la solución acuosa de polímero comparativo (2) fue 45 %; el peso molecular promedio en peso del polímero comparativo (2) fue 8200; y la capacidad antirredeposición de la suciedad según el método de ensayo mencionado anteriormente para el polímero comparativo (2) fue 32,6 %. El polímero comparativo (2) comprende 5 % en masa de la estructura (a), 23 % en masa de unidad (b) y 72 % en masa de la unidad (c).

## Ejemplo 3: Resultados del ensayo de antirredeposición de la suciedad

La relación antirredeposición de la suciedad (es decir, la capacidad) de los ejemplos seleccionados de los polímeros que contienen grupos carboxilo de la presente invención y los polímeros comparativos, se ensayaron en el método como se describe en la sección Métodos de ensayo. Los resultados se presentan en la Tabla 5 de la presente memoria. Para cada uno de los polímeros y polímeros comparativos, la relación de masa (% en masa) entre las unidades estructurales (a), (b) y (c); el contenido de ácido 3-sulfopropiónico (3SPA) (ppm); y el peso molecular promedio en peso (g/mol) se proporcionan en la Tabla 5. Además, “OBu” y “OBu<sub>2</sub>”, como se usan en la Tabla 5, se refieren a un grupo n-butil alcohol en el que se elimina un átomo de hidrógeno de n-butil alcohol, y a un grupo di-n-butilamina en el que se elimina un átomo de hidrógeno de di-n-butilamina, respectivamente.

**Resultados:** Los resultados demostraron que los polímeros que contienen grupos carboxilo que incluyen una unidad estructural (a) derivada de un monómero (A) que contiene un enlace éter, una unidad estructural (b) derivada de un monómero (B) que contiene un grupo de ácido sulfónico, y una unidad estructural (c) derivada de un monómero (C) basado en ácido acrílico en niveles específicos, y que tienen un peso molecular promedio en peso específico, y las composiciones que comprenden estos polímeros que contienen grupos carboxilo, y preferiblemente con una cantidad específica de un aducto de un sulfito de hidrógeno al monómero (C) basado en ácido acrílico, tienen una alta capacidad antirredeposición de la suciedad, especialmente en condiciones de lavado con agua de dureza elevada. Además, la diferencia en la capacidad antirredeposición de la suciedad entre los polímeros que contienen grupos carboxilo de la presente invención fue mucho mayor que para el polímero comparativo 1 (PM 17.000) y sugiere que los polímeros que contienen grupos carboxilo, cuando se formula en el detergente para lavado de ropa de la presente invención, tendrán el nivel de rendimiento mejorado requerido necesario para evitar que los componentes de suciedad vuelvan a unirse al tejido con las condiciones de agua de dureza más alta. Además, sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que la relación antirredeposición de la suciedad es un predictor bueno y reproducible de las propiedades generales de mantenimiento de la blancura del polímero cuando se añade a una composición detergente para lavado de ropa según la presente invención.

Tabla 5. Relación antirredeposición de la suciedad de ejemplos seleccionados

Polímero o Polímero comparativo	Monómero (A)	Unidades estructurales (a)/(b)/(c) (% en masa)	Peso molecular promedio en peso (g/mol)	3SPA (ppm)	Relación antirredeposición de la suciedad (%)
Polímero 1	AGE-OBu	5/23/72	35.000	4000	38,6 %
Polímero 2	AGE-OBu <sub>2</sub>	5/23/72	35.000	4000	45,0 %
Polímero 3	AGE-OBu	10/18/72	46.000	3000	37,8 %
Polímero 4	AGE-OBu	5/15/80	35.000	200	37,7 %
Polímero 15	AGE-OBu	5/23/72	58.000	2000	36,5 %
Polímero comparativo 1	AGE-OBu	5/23/72	17.000	5000	32,9 %

Ejemplo 4: Mantenimiento de blancura de ejemplos seleccionados

Se ensayó la capacidad de mantenimiento de blancura de los polímeros que contienen grupos carboxilo de la presente invención y los polímeros comparativos en formulaciones de detergente para lavado de ropa de muestra en el método descrito en el Ensayo de mantenimiento de blancura como se describe en la presente memoria. El propósito de este ensayo es demostrar el rendimiento mejorado de mantenimiento de blancura de los polímeros que contienen grupos carboxilo de la presente invención. En particular, los inventores han identificado polímeros representativos de la publicación PCT WO2010/04468, que se describen en la presente memoria como Polímeros comparativos 1 y 2 (que también reciben el nombre de "CP1" y "CP2", respectivamente).

CP1 es un polímero que contiene grupos carboxílicos con un peso molecular promedio en peso de 17.000 y una relación molar de 5 % en masa de un monómero que contiene un enlace de éter, 23 % en masa de monómero basado en ácido sulfónico y 72 % en masa de un monómero basado en ácido acrílico. CP2 es un polímero que contiene grupos carboxílicos con un peso molecular promedio en peso de 8200 y una relación molar de 5 % en masa de un monómero que contiene un enlace de éter, 23 % en masa de monómero basado en ácido sulfónico y 72 % en masa de un monómero basado en ácido acrílico.

En consecuencia, debido a su peso molecular promedio en peso más bajo, los Polímeros comparativos 1 y 2 están fuera del intervalo de pesos moleculares promedio en peso reivindicados de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 60.000. Véase la Tabla 6 para una lista completa de los polímeros y polímeros comparativos seleccionados para su evaluación.

Tabla 6. Polímeros y Polímeros comparativos seleccionados para la evaluación de blancura

Polímero o Polímero comparativo	Unidades estructurales (a)/(b)/(c) (% en masa)	Promedio en peso PM (g/mol)
Polímero 1	5/23/72	35.000
Polímero 4	5/15/80	39.000
Polímero 15	5/23/72	58.000
Polímero comparativo 1 ("CP1")	5/23/72	17.000
Polímero comparativo 2 ("CP2")	5/23/72	8200

Resultados: En las Tablas 7 y 8 se proporcionan los resultados para concentraciones altas (es decir, 40 ppm en condiciones de lavado convencionales) de los polímeros que contienen grupos carboxilo o de los polímeros comparativos. En las Tablas 9 y 10 se proporcionan los resultados para concentraciones bajas (es decir, 10 ppm en condiciones de lavado convencionales) de los polímeros que contienen grupos carboxilo o de los polímeros comparativos.

Los resultados de las Tablas 7 y 8 demostraban que los Polímeros que contienen grupos carboxilo 1 y 4 demostraron un índice de blancura  $\Delta W$  superior (es decir, índice de blancura) al de cualquier polímero comparativo a altas concentraciones. Cuando se formulan detergentes para lavado de ropa con concentraciones bajas de polímeros que contienen grupos carboxilo frente a los polímeros comparativos, el mantenimiento mejorado de la blancura es aún más significativo, como se muestra en las Tablas 9 y 10. Los resultados tienden a sugerir que los polímeros que contienen grupos carboxilo son considerablemente más activos, sobre una base molar, que los polímeros comparativos y, por lo tanto, los polímeros que contienen grupos carboxilo podrían tener suficiente actividad, especialmente en condiciones de lavado diluidas, para lograr el rendimiento de limpieza requerido, es decir, mantenimiento de blancura. Estos resultados favorecen el uso de polímeros que contienen grupos carboxilo de la presente invención en detergentes para lavado de ropa o composiciones limpiadoras con respecto a los polímeros del estado de la técnica y, en particular, los polímeros que contienen grupos carboxilo de la patente WO '468, para los beneficios y/o usos, según se describe en la presente memoria, en el sentido de que puede lograrse una mayor actividad de mantenimiento de blancura a niveles más bajos de concentración sin afectar adversamente a la capacidad.

Además, en la Fig. 1 se muestra el impacto del peso molecular en el mantenimiento de blancura con respecto al Polímero comparativo 1. Según la Fig. 1, el polímero de mayor peso molecular que contiene grupos carboxilo mostró una capacidad de mantenimiento de blancura significativamente mejor.

Tabla 7. Concentración alta (40 ppm): Poliéster (PW19); Ciclo de un solo lavado

Polímero o Polímero comparativo	Peso molecular promedio en peso (g/mol)	$\Delta W$	%WME (CP2)
Polímero comparativo 2 ("CP2")	8200	-26,6	0,0
Polímero 15	58.000	-24,8	6,77 %
Polímero 1	35.000	-23,2	12,78 %

Polímero 4	39.000	-22,8	14,29 %
------------	--------	-------	---------

Tabla 8. Concentración alta (40 ppm): Poliéster (PW19); Ciclo de un solo lavado

Polímero o Polímero comparativo	Peso molecular promedio en peso (g/mol)	$\Delta W$	%WME (CP1)
Polímero comparativo 1 ("CP1")	17.000	-27,4	0,0
Polímero 1	35.000	-24,3	11,31 %

5 Tabla 9. Concentración baja (10 ppm): Poliéster (PW19); Ciclo de un solo lavado

Polímero o Polímero comparativo	Peso molecular promedio en peso (g/mol)	$\Delta W$	%WME (CP2)
Polímero comparativo 2 ("CP2")	8200	-28,5	0 %
Polímero 1	35.000	-21,7	24,21 %
Polímero 4	39.000	-20,7	27,35 %

Tabla 10. Concentración baja (10 ppm): Poliéster (PW19); Lavado único

Polímero o Polímero comparativo	Peso molecular promedio en peso (g/mol)	$\Delta W$	%WME (CP1)
Polímero comparativo 1 ("CP1")	17.000	-27,5	0 %
Polímero 1	35.000	-19,6	28,73 %

10

Ejemplo 5: Síntesis de las formulaciones detergentes para lavado de ropa

15

Las formulaciones detergentes de lavado de ropa de muestra se preparan utilizando el polímero que contiene grupos carboxilo según un aspecto de la presente invención. Las formulaciones se preparan utilizando la práctica industrial estándar para mezclar los ingredientes. Las formulaciones se muestran en la Tabla 11. Las formulaciones ilustrativas de detergentes para lavado de ropa se examinan para establecer su capacidad de mejorar la capacidad antirredeposición de la suciedad y el mantenimiento de blancura de una superficie del tejido tratado durante un proceso de lavado.

20

Tabla 11. Formulaciones de detergente para lavado de ropa de muestra

Ingrediente	Cantidad
<b>Un polímero que contiene grupos carboxilo</b> (que comprende de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 15 % en masa de un monómero (A) que contiene un enlace éter; de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 30 % en masa de un monómero (B) que contiene un grupo de ácido sulfónico; y de aproximadamente 55 % a aproximadamente 99 % en masa de un monómero (C) basado en ácido acrílico; y en donde el peso molecular promedio es de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 60.000, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 33.000 a aproximadamente 42.000. En una realización más preferida, el polímero que contiene grupos carboxilo es el Polímero 1 o el Polímero 7 de la presente invención, como se describe en la presente memoria)	de aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 1,5 % en peso
<b>Amilasa</b> (Stainzyme Plus®, con una actividad enzimática de 14 mg de enzima activa/g)	de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 0,5 % en peso
<b>Tensioactivo detergente aniónico</b> (tal como un alquilbenceno sulfonato, sulfato alquil etoxilado y mezclas de los mismos)	de aproximadamente 8 % en peso a aproximadamente 15 % en peso
<b>Tensioactivo detergente no iónico</b> (tal como alcohol alquil etoxilado)	de aproximadamente 0,5 % en peso a 4 % en peso
<b>Tensioactivo detergente catiónico</b> (tal como compuestos de amonio cuaternario)	de aproximadamente 0 % en peso a aproximadamente 4 % en peso
<b>Otro tensioactivo detergente</b> (tal como tensioactivos detergentes de ion híbrido, tensioactivos anfóteros y mezclas de los mismos)	de aproximadamente 0 % en peso a 4 % en peso
<b>Polímero de carboxilato</b> (tal como copolímeros de ácido maleico y	de aproximadamente 1 % en peso



ácido acrílico)	a aproximadamente 4 % en peso
<b>Polímero de tipo polietilenglicol</b> (tal como un polímero de polietilenglicol que comprende cadenas laterales de poli(acetato de vinilo))	de aproximadamente 0 % en peso a aproximadamente 4 % en peso
<b>Polímero para la liberación de la suciedad de tipo poliéster</b> (tal como los polímeros Repel-o-tex y/o Texcare)	de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 2 % en peso
<b>Polímero celulósico</b> (tal como carboximetil celulosa, metilcelulosa y combinaciones de los mismos)	de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 2 % en peso
<b>Otros polímeros</b> (tal como polímeros de amina, polímeros inhibidores de la transferencia de colorantes, polímeros derivados de hexametildiamina, y mezclas de los mismos)	de aproximadamente 0 % en peso a aproximadamente 4 % en peso
<b>Aditivo reforzante de la detergencia de tipo zeolita y aditivo reforzante de la detergencia de tipo fosfato</b> (tal como zeolita 4A y/o tripolifosfato sódico)	de aproximadamente 0 % en peso a aproximadamente 4 % en peso
<b>Otro aditivo reforzante de la detergencia</b> (tal como citrato sódico y/o ácido cítrico)	de aproximadamente 0 % en peso a aproximadamente 3 % en peso
<b>Sal carbonato</b> (tal como carbonato sódico y/o bicarbonato sódico)	de aproximadamente 15 % en peso a aproximadamente 30 % en peso
<b>Sal silicato</b> (tal como silicato sódico)	de aproximadamente 0 % en peso a aproximadamente 10 % en peso
<b>Carga</b> (tal como sulfato sódico y/o biocargas)	de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 40 % en peso
<b>Fuente de oxígeno disponible</b> (tal como percarbonato de sodio)	de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 20 % en peso
<b>Activador del blanqueador</b> (tal como tetraacetililen diamina [TAED] y/o nonanoiloxibencenosulfonato [NOBS])	de aproximadamente 2 % en peso a aproximadamente 8 % en peso
<b>Catalizador del blanqueador</b> (tal como catalizador del blanqueador basado en oxaziridinio y/o catalizador del blanqueador con metal de transición)	de aproximadamente 0 % en peso a aproximadamente 0,1 % en peso
<b>Otro blanqueador</b> (tal como blanqueador reductor y/o perácido formado previamente)	de aproximadamente 0 % en peso a aproximadamente 10 % en peso
<b>Quelante</b> (tal como ácido etilendiamin-N'N'-disuccínico [EDDS] y/o ácido hidroxietano difosfónico [HEDP])	de aproximadamente 0,2 % en peso a aproximadamente 1 % en peso
<b>Fotoblanqueante</b> (tal como ftalocianina sulfonada de cinc y/o aluminio)	de aproximadamente 0 % en peso a aproximadamente 0,1 % en peso
<b>Agente de matizado</b> (tal como direct violet 99, acid red 52, acid blue 80, direct violet 9, solvent violet 13 y cualquier combinación de los mismos)	de aproximadamente 0 % en peso a aproximadamente 0,5 % en peso
<b>Abrillantador</b> (tal como el abrillantador 15 y/o el abrillantador 49)	de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 0,4 % en peso
<b>Proteasa</b> (tal como Savinase, Polarzyme, Purafect, FN3, FN4 y cualquier combinación de las mismas, que tienen de forma típica una actividad enzimática de aproximadamente 20 mg a aproximadamente 100 mg de enzima activa/ g)	de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 1,5 % en peso
<b>Amilasa</b> (como Termamyl®, Termamyl Ultra®, Natalase®, Optimize HT Plus®, Powerase®, Stainzyme® y cualquier combinación de las mismas, que tiene de forma típica una actividad enzimática de 10 mg a 50 mg de enzima activa/ g)	de aproximadamente 0,05 % en peso a aproximadamente 0,2 % en peso
<b>Celulasa</b> (como Carezyme, Celluzyme y/o Celluclean, que tiene de forma típica una actividad enzimática de 10 a 50 mg de enzima activa/ g)	de aproximadamente 0,05 % en peso a aproximadamente 0,5 % en peso
<b>Lipasa</b> (como Lipex®, Lipolex®, Lipoclean® y cualquier combinación de los mismos, que tienen de forma típica una actividad enzimática de 10 a 50 mg de enzima activa/ g)	de aproximadamente 0,2 % en peso a aproximadamente 1 % en peso
<b>Otras enzimas</b> (como xiloglucanasa (p. ej. Whitezyme®), cutinasa, pectato liasa, mananasa, enzima blanqueadora, que tienen de forma típica una actividad enzimática de 10 a 50 mg de enzima activa/ g)	de 0 % en peso a 2 % en peso
<b>Suavizante de tejidos</b> (como arcilla montmorillonita y/o polidimetilsiloxano (PDMS))	de 0 % en peso a 15 % en peso
<b>Floculante</b> (tal como poli(óxido de etileno))	de 0 % en peso a 1 % en peso
<b>Supresor de las jabonaduras</b> (tal como silicona y/o ácido graso)	de 0 % en peso a 0,1 % en peso
<b>Perfume</b> (tal como microcápsula de perfume, perfume para	de 0,1 % en peso a 1 % en peso

## ES 2 791 849 T3

pulverizar, acordes de perfume encapsulado en almidón, zeolita cargada con perfume, y cualquier combinación de los mismos)	
<b>Materiales mejoradores del aspecto</b> (tales como anillos de jabón coloreados y/o hebras/hilos coloreados)	de 0 % en peso a 1 % en peso
<b>Otros</b>	Resto

\*Todos los niveles de enzima expresados como rug de proteína de enzima activa por 100 g de composición detergente.

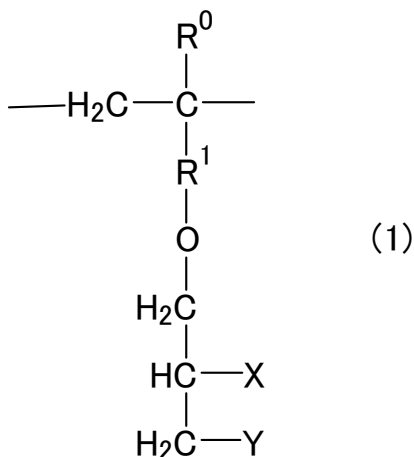
- 5 Los ingredientes tensioactivos pueden obtenerse de BASF, Ludwigshafen, Alemania (Lutensol®); Shell Chemicals, Londres, Reino Unido; Stepan, Northfield, Illinois, Estados Unidos; Huntsman, Huntsman, Salt Lake City, Utah, Estados Unidos; Clariant, Sulzbach, Alemania (Praepagen®).
- El tripolifosfato de sodio puede obtenerse de Rhodia, Paris, Francia.
- 10 La zeolita puede obtenerse de Industrial Zeolite (UK) Ltd, Grays, Essex, Reino Unido.
- El ácido cítrico y el citrato de sodio pueden obtenerse de Jungbunzlauer, Basilea, Suiza.
- 15 NOBS es nonanoiloxibencenosulfonato sódico, suministrado por Eastman, Batesville, Arkansas, EE. UU.
- TAED es tetraacetiletilendiamina, comercializada con el nombre comercial Peractive® por Clariant GmbH, Sulzbach, Alemania.
- 20 El carbonato sódico y el bicarbonato sódico pueden obtenerse de Solvay, Bruselas, Bélgica.
- Los copolímeros de poliacrilato, acrilato/maleato pueden obtenerse de BASF, Ludwigshafen, Alemania.
- Repel-O-Tex® puede obtenerse de Rhodia, París, Francia.
- 25 Texcare® puede obtenerse de Clariant, Sulzbach, Alemania.
- El percarbonato sódico y el carbonato sódico pueden obtenerse de Solvay, Houston, Texas, Estados Unidos.
- 30 La sal sódica del ácido etilendiamino-N,N'-disuccínico, isómero (S,S), (EDDS), fue suministrada por Octel, Ellesmere Port, Reino Unido.
- El hidroxietano-difosfonato (HEDP) fue suministrado por Dow Chemical, Midland, Michigan, EE. UU.
- 35 Las enzimas Savinase®, Savinase® Ultra, Stainzyme® Plus, Lipex®, Lipolex®, Lipoclean®, Celluclean®, Carezyme®, Natalase®, Stainzyme®, Stainzyme® Plus, Termamyl®, Termamyl® ultra, y Mannaway® pueden obtenerse de Novozymes, Bagsvaerd, Dinamarca.
- Las enzimas Purafect®, FN3, FN4 y Optisize pueden obtenerse de Genencor International Inc., Palo Alto, California, Estados Unidos.
- 40 Direct violet 9 y 99 pueden obtenerse de BASF DE, Ludwigshafen, Alemania.
- El disolvente Violet 13 puede obtenerse de Ningbo Lixing Chemical co., Ltd. Ningbo, Zhejiang, China.
- 45 Los abrillantadores pueden obtenerse de Ciba Specialty Chemicals, Basilea, Suiza.
- Todos los porcentajes y relaciones se calculan en peso, a menos que se indique de cualquier otra manera. Todos los porcentajes y relaciones se calculan basados en la composición total a menos que se indique de cualquier otra manera.
- 50 Se entenderá que cada limitación numérica máxima dada en esta memoria descriptiva incluye toda limitación numérica inferior, como si las limitaciones numéricas inferiores estuvieran expresamente escritas en la presente memoria. Cada limitación numérica mínima proporcionada a lo largo de esta memoria descriptiva incluirá cada limitación numérica superior, como si dichas limitaciones numéricas superiores estuvieran expresamente escritas en la presente memoria. Cada intervalo numérico proporcionado a lo largo de esta memoria descriptiva incluirá cada intervalo numérico más limitado que se encuentra dentro de dicho intervalo numérico más amplio, como si todos los citados intervalos numéricos más limitados estuviesen expresamente escritos en la presente memoria.
- 55 Las dimensiones y valores descritos en la presente memoria no deben entenderse como estrictamente limitados a los valores numéricos exactos indicados. Sino que, salvo que se indique lo contrario, debe considerarse que cada

dimensión significa tanto el valor indicado como un intervalo funcionalmente equivalente en torno a ese valor. Por ejemplo, una dimensión descrita como “40 mm” significa “aproximadamente 40 mm.”

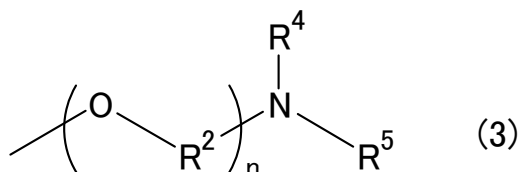
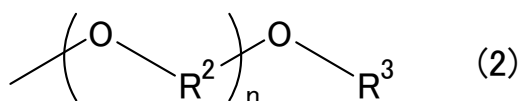
REIVINDICACIONES

1. Un detergente para lavado de ropa o composición limpiadora que comprende un polímero que contiene grupos carboxilo que comprende:

- 5 i. una unidad estructural (a) derivada de un monómero (A) que contiene un enlace éter; en donde la unidad estructural (a) está representada por la fórmula (1):



- 10 en donde R<sup>0</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R<sup>1</sup> representa un grupo CH<sub>2</sub>, un grupo CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, o un enlace directo; X representa un grupo hidroxilo o un grupo representado por la fórmula (2) o (3):



- 15 en donde los R<sup>2</sup>, que pueden ser el mismo o distinto, representan un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>; n representa un número de adición promedio de moles de un grupo oxialquileo (-O-R<sup>2</sup>-) y es 0 a 5; y R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> representan independientemente un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; Y representa un grupo hidroxilo o un grupo representado por la fórmula (2) o (3); y uno de X e Y es un grupo hidroxilo, y el otro es un grupo representado por la fórmula (2) o (3),

- 20 ii. una unidad estructural (b) derivada de un monómero (B) que contiene un grupo ácido sulfónico; y  
 25 iii. una unidad estructural (c) derivada de un monómero (C) basado en ácido acrílico;

en donde:

- 30 la unidad estructural (a) está presente a un nivel de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 15 % en masa respecto al 100 % en masa de todas las unidades estructurales derivadas de todos los monómeros en el polímero que contiene grupos carboxilo;  
 la unidad estructural (b) está presente a un nivel de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 30 % en masa respecto al 100 % en masa de todas las unidades estructurales derivadas de todos los monómeros en el polímero que contiene grupos carboxilo; y  
 35 la unidad estructural (c) está presente a un nivel de aproximadamente 55 % a aproximadamente 99 % en masa respecto al 100 % en masa de todas las unidades estructurales derivadas de todos los monómeros en el polímero que contiene grupos carboxilo;  
 y el polímero que contiene grupos carboxilo tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 60.000.

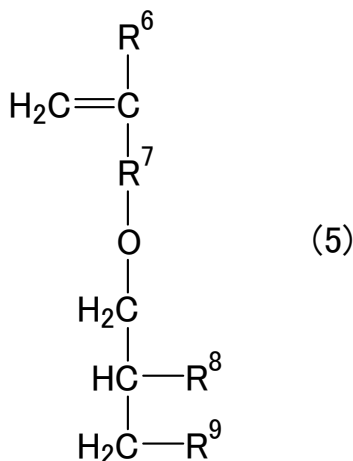
2. El detergente para lavado de ropa o composición limpiadora según la reivindicación 1, y un aducto de un sulfito de hidrógeno al monómero (C) basado en ácido acrílico, en donde el aducto está presente en un nivel de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 1,5 % en masa respecto al 100 % en masa de un contenido de sólidos de la composición de polímero que contiene grupos carboxilo.
3. El detergente para lavado de ropa o composición limpiadora según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición detergente para lavado de ropa o composición limpiadora se selecciona del grupo que consiste en una composición detergente líquida para lavado de ropa, una composición detergente sólida para lavado de ropa, una composición limpiadora para superficies duras, una composición líquida para lavado de vajillas a mano, una composición sólida para lavado de vajillas automático, una composición líquida de lavado de vajillas automático, y una composición de lavado de vajillas automático en forma de pastilla/dosis unitaria, preferiblemente una composición detergente para lavado de ropa, más preferiblemente una composición de lavado de ropa sólida, y aún más preferiblemente un producto detergente granular o en polvo seco para lavado de ropa.
4. La composición de detergente para lavado de ropa o composición limpiadora según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero que contiene grupos carboxilo comprende:
- (1) la unidad estructural (a) preferiblemente de aproximadamente 1 % a aproximadamente 9 %, más preferiblemente de aproximadamente 2 % a aproximadamente 8 % y aún más preferiblemente de aproximadamente 3 % a aproximadamente 7 %, en masa;
- (2) la unidad estructural (b) preferiblemente de aproximadamente 1 % a aproximadamente 23 %, más preferiblemente de aproximadamente 3 % a aproximadamente 22 % y aún más preferiblemente de aproximadamente 5 % a aproximadamente 21 %, en masa; y
- (3) la unidad estructural (c) preferiblemente de aproximadamente 68 % a aproximadamente 98 %, más preferiblemente de aproximadamente 70 % a aproximadamente 95 %, y aún más preferiblemente de aproximadamente 72 % a aproximadamente 92 % en masa,
- en donde el polímero que contiene grupos carboxilo tiene un peso molecular promedio en peso preferiblemente de aproximadamente 30.000 a 50.000, más preferiblemente de aproximadamente 33.000 a aproximadamente 42.000, aún más preferiblemente de aproximadamente 35.000 a aproximadamente 40.000, y con máxima preferencia de aproximadamente 36.000 a aproximadamente 39.000.
5. El detergente para lavado de ropa o composición limpiadora según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero que contiene grupos carboxilo se selecciona del grupo que consiste en:

Polímero	Struct. Unidad (a) % en masa	Struct. Unidad (b), % en masa	Struct. Unidad (c) % en masa	Peso molecular promedio en peso (g/mol)
1	5 %	23 %	72 %	35.000
2	15 %	13 %	72 %	37.000
3	10 %	18 %	72 %	46.000
4	5 %	15 %	80 %	35.000
5	5 %	5 %	90 %	37.000
6	5 %	15 %	80 %	47.000
7	5 %	15 %	80 %	39.000
8	5 %	15 %	80 %	32.000
9	5 %	15 %	80 %	25.000
10	8 %	8 %	84 %	46.000
11	5 %	23 %	72 %	43.000
12	9 %	12 %	79 %	22.000
13	3 %	17 %	80 %	34.000
14	5 %	23 %	72 %	28.000
15	5 %	23 %	72 %	58.000

6. La composición de detergente para lavado de ropa o composición limpiadora según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero que contiene grupos carboxilo comprende:

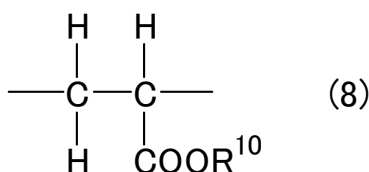
- i. la unidad estructural (a) representada por la fórmula (1) en donde  $R^0$  es un átomo de hidrógeno;  $R^1$  es un grupo  $CH_2$ ; X es un grupo hidroxilo; e Y es la fórmula (2); y la fórmula (2) en donde n es 0; y  $R^3$  es un grupo alquilo  $C_1-C_4$ , preferiblemente, un butilo;
- ii. la unidad estructural (b) representada por la fórmula (5):

5



- en donde  $R^6$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;  $R^7$  representa un grupo  $CH_2$ , un grupo  $CH_2CH_2$  o un enlace directo;  $R^8$  y  $R^9$  representan de forma independiente un grupo hidroxilo o  $-SO_3Z$ ; Z representa un átomo de hidrógeno, un átomo de metal, un grupo amonio o un grupo amino orgánico; y al menos uno de  $R^8$  y  $R^9$  es  $-SO_3Z$ ; y
- iii. la unidad estructural (c) representada por la fórmula (8):

10



15

- en donde  $R^{10}$  representa un átomo de hidrógeno, un átomo de metal, un grupo amonio, o un grupo amina orgánico.

7. El detergente para lavado de ropa o composición limpiadora según la reivindicación 6, en donde la unidad estructural (b) se selecciona del grupo que consiste en ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido (met)alilsulfónico, ácido 3-(met)aliloxi-2-hidroxiopropanosulfónico, ácido 3-(met)aliloxi-1-hidroxiopropanosulfónico, ácido 2-(met)aliloxietilensulfónico, o ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, preferiblemente ácido 3-(met)aliloxi-2-hidroxiopropanosulfónico.

8. El detergente para lavado de ropa o composición limpiadora según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el detergente para lavado de ropa o composición limpiadora comprende un tensioactivo detergente, en donde el tensioactivo detergente comprende:

- (i) tensioactivo detergente aniónico de sulfato alquil alcoxilado con un grado medio de alcoxilación de 0,5 a 5; y/o
- (ii) predominantemente tensioactivo detergente aniónico de alquilsulfato  $C_{12}$ ; y/o
- (iii) menos de 25 % de tensioactivo detergente no iónico.

9. El detergente para lavado de ropa o composición limpiadora según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el detergente para lavado de ropa o composición limpiadora comprende un agente de eliminación/antirredeposición de arcilla y suciedad seleccionado del grupo que consiste en:

(a) copolímeros de injerto aleatorios que comprenden:

- (i) una cadena principal que comprende polietilenglicol; y
- (ii) cadena(s) lateral(es) hidrófoba(s) seleccionadas del grupo que consiste en: grupo alquilo  $C_4-C_{25}$ , polipropileno, polibutileno, éster vinílico de un ácido monocarboxílico de  $C_1-C_6$  saturado, éster alquílico de  $C_1-C_6$  de ácido acrílico o metacrílico, y mezclas de los mismos;

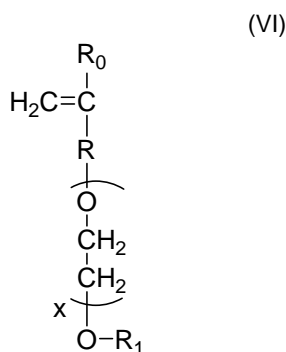
(b) polímeros celulósicos que tienen un grado de sustitución (GS) de 0,01 a 0,99 y un grado de bloqueo (GB) tal que cualquier valor de GS+GB es al menos 1,00 o GB+2GS-GS<sup>2</sup> es al menos 1,20;

(c) copolímeros que comprenden:

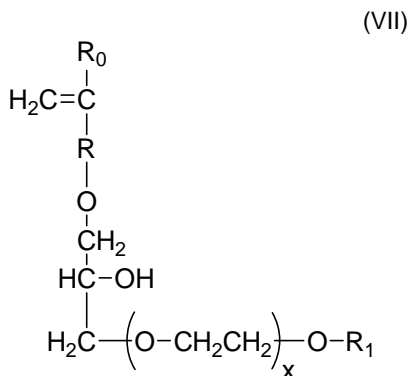
(i) de 50 % a menos de 98 % en peso de unidades estructurales derivadas de uno o más monómeros que comprenden grupos carboxilo;

(ii) de 1 % a menos de 49 % en peso de unidades estructurales derivadas de uno o más monómeros que comprenden restos sulfonato; y

(iii) de 1 % a 49 % en peso de unidades estructurales derivadas de uno o más tipos de monómeros seleccionados de monómeros que contienen enlaces éter representados por las fórmulas (VI) y (VII):

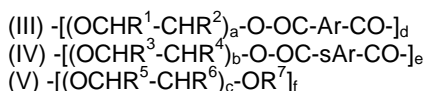


en donde en la fórmula (VI), R<sub>0</sub> representa un átomo de hidrógeno o grupo CH<sub>3</sub>, R representa un grupo CH<sub>2</sub>, grupo CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> o enlace simple, X representa un número 0-5 con la condición de que X represente un número 1-5 cuando R es un enlace simple, y R<sub>1</sub> es un átomo de hidrógeno o grupo orgánico C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>;



en la fórmula (VII), R<sub>0</sub> representa un átomo de hidrógeno o grupo CH<sub>3</sub>, R representa un grupo CH<sub>2</sub>, grupo CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> o enlace simple, X representa un número 0-5 y R<sub>1</sub> es un átomo de hidrógeno o grupo orgánico de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>;

(d) polímeros para la liberación de la suciedad de poliéster que tienen una estructura según una de las siguientes estructuras (III), (IV) o (V):



en donde:

a, b y c son de 1 a 200;

d, e y f son de 1 a 50;

Ar es un fenileno sustituido en 1,4;

sAr es fenileno sustituido en 1,3, sustituido en la posición 5 con SO<sub>3</sub>Me;

Me es Li, K, Mg/2, Ca/2, Al/3, amonio, monoalquilamonio, dialquilamonio, trialquilamonio, o tetraalquilamonio en donde los grupos alquilo son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> o hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, o cualquier mezcla de los mismos;

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$  y  $R^6$  se seleccionan independientemente de H o n-alquilo o iso-alquilo  $C_1-C_{18}$ ; y  $R^7$  es un grupo alquilo  $C_1-C_{18}$  lineal o ramificado, o un grupo alquenilo  $C_2-C_{30}$  lineal o ramificado, o un grupo cicloalquilo con 5 a 9 átomos de carbono, o un grupo arilo  $C_6-C_{30}$ , o un grupo arilalquilo de  $C_6-C_{30}$ ; y

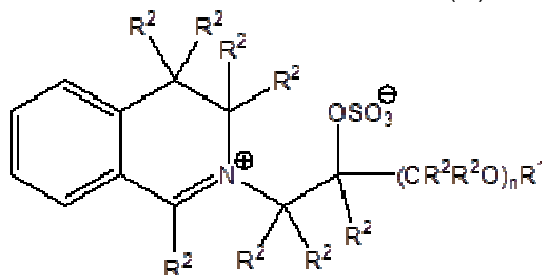
5

(e) cualquier combinación de los mismos.

10. El detergente para lavado de ropa o composición limpiadora según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el detergente para lavado de ropa o composición limpiadora comprende un catalizador del blanqueador basado en oxaziridinio que tiene la fórmula (IX):

10

(IX)



15

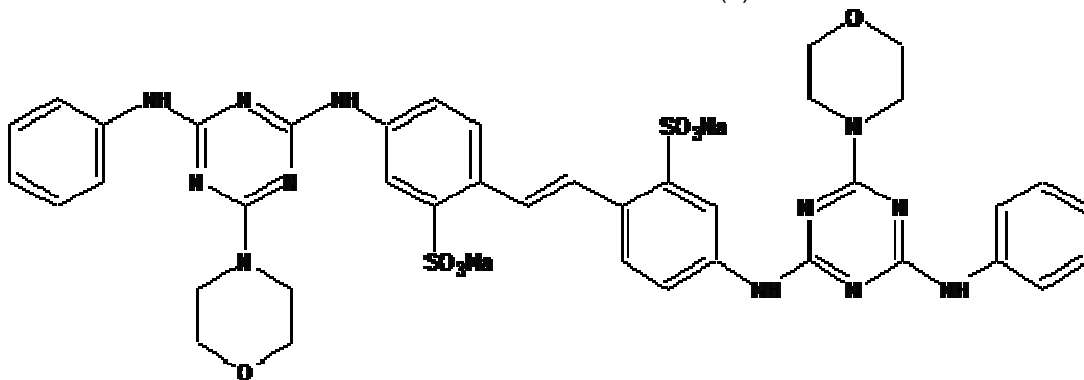
en donde:  $R^1$  se selecciona del grupo que consiste en H, un grupo alquilo ramificado que contiene de 3 a 24 átomos de carbono, y un grupo alquilo lineal que contiene de 1 a 24 átomos de carbono;  $R^2$  se selecciona independientemente del grupo que consiste en H, un grupo alquilo ramificado que comprende de 3 a 12 átomos de carbono, y un grupo alquilo lineal que comprende de 1 a 12 átomos de carbono; y n es un número entero de 0 a 1.

20

11. El detergente para lavado de ropa o composición limpiadora según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el detergente para lavado de ropa o composición limpiadora comprende un abrillantador fluorescente C. I. 260 que tiene la siguiente estructura (X):

25

(X)



en donde el abrillantador fluorescente C.I. 260 está:

30

predominantemente en forma alfacristalina; o predominantemente en forma betacristalina y tiene un tamaño de partícula primario promedio en peso de 3 a 30 micrómetros.

35

12. El detergente para lavado de ropa o composición limpiadora según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el detergente para lavado de ropa o composición limpiadora comprende una enzima seleccionado del grupo que consiste en

40

- (a) una variante de lipasa de *Thermomyces lanuginosa* que tiene >90 % de identidad con los aminoácidos naturales y que comprende sustitución/sustituciones en T231 y/o N233;  
 (b) una celulasa limpiadora que pertenece a la familia de la Glicosil Hidrolasa 45;  
 (c) una variante de la alfa amilasa AA560 endógena de Bacillus sp. DSM 12649 que tiene:

(i) mutaciones en una o más posiciones 9, 26, 149, 182, 186, 202, 257, 295, 299, 323, 339 y 345; y



(ii) una o más sustituciones y/o deleciones en las siguientes posiciones: 118, 183, 184, 195, 320 y 458; y

(d) cualquier combinación de las mismas.

- 5
13. El detergente para lavado de ropa o composición limpiadora según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el detergente para lavado de ropa o composición limpiadora está prácticamente exento de aditivo reforzante de la detergencia de tipo zeolita, y en donde la composición está prácticamente exenta de aditivo reforzante de la detergencia de tipo fosfato.
- 10
14. El detergente para lavado de ropa o composición limpiadora según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el detergente para lavado de ropa o composición limpiadora comprende además adyuvante seleccionado del grupo que comprende enzimas, aditivos reforzantes de la detergencia alcalinos, aditivos reforzantes de la detergencia quelantes, blanqueadores, agentes auxiliares de blanqueo, perfumes, agentes desespumantes, bactericidas, inhibidores de la corrosión, y mezclas de los mismos.
- 15

FIG. 1

