



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 280 993**

51 Int. Cl.:

C11D 1/02 (2006.01)

C11D 1/24 (2006.01)

C11D 1/04 (2006.01)

C11D 3/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04764254 .1**

86 Fecha de presentación : **18.08.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1664254**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **07.06.2006**

54

Título: **Detergente líquido de colada con tensioactivo de amonio polianiónico.**

30

Prioridad: **17.09.2003 US 664374**
17.09.2003 US 664310

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.09.2007

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.09.2007

73

Titular/es: **UNILEVER N.V.**
Weena 455
3013 AL Rotterdam, NL

72

Inventor/es: **Hsu, Feng-Lung, Gordon;**
Zhu, Yun, Peng;
Padron, Tamara y
Woelfel, Kimball, James

74

Agente: **Justo Vázquez, Jorge Miguel de**

ES 2 280 993 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).

ES 2 280 993 T3

DESCRIPCIÓN

Detergente líquido de colada con tensioactivo de amonio polianiónico.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a composiciones detergentes de colada que comprenden un tensioactivo de amonio polianiónico y un procedimiento de fabricar el mismo.

10 **Antecedentes de la invención**

Los detergentes de colada líquidos son populares entre los consumidores. A pesar de los numerosos productos detergentes líquidos en el mercado, sin embargo, existe una necesidad continua del consumidor de un rendimiento mejorado, especialmente si eso se puede conseguir a un coste inferior.

15 Específicamente, los consumidores buscan una eliminación de manchas mejorada y una blancura y un brillo mejorados, sin tener que pagar un recargo por tales beneficios. En operaciones de producción y refinado de petróleo se conocen poliaminas, tales como tetraetilenpentamina ("TEPA"), como inhibidores de la corrosión, emulsionantes, neutralizantes y aditivos funcionales.

20 Las aplicaciones de colada utilizan poliaminas. Véanse, por ejemplo, el documento WO 00/63334, el documento EP 137615, la patente de EE.UU. 5.669.984, la patente de EE.UU. 4.664.848, el documento WO 99/49009, la patente de EE.UU. 6.121.226, la patente de EE.UU. 4.622.378, y la patente de EE.UU. 4.597.898. Algunos de estos documentos describen composiciones detergentes acuosas que también incorporan tensioactivos aniónicos o ácidos grasos, o precursores de tensioactivos aniónicos, en presencia también de agentes caústicos fuertes que se añaden para producir tensioactivos aniónicos a partir de precursores ácidos de tensioactivos aniónicos o sales de ácidos grasos de ácidos grasos. La presente invención está basada al menos en parte en el descubrimiento de que los tensioactivos de amonio polianiónicos empleados en la presente invención muestran características diferentes y realizan sustancialmente mejor la eliminación de suciedad que mezclas físicas de tensioactivos aniónicos/ácidos grasos y poliamina.

30 **Sumario de la invención**

La presente invención incluye una composición detergente de colada líquida, que comprende:

35 (a) desde aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 80% en peso de la composición, de un tensioactivo de amonio polianiónico,

(b) un portador líquido;

40 (c) donde la composición contiene menos de 0,0001 N de bases con un pKa igual o mayor que 10, diferentes de bases basadas en nitrógeno, comprendiendo la composición además un agente blanqueador fluorescente.

Los procesos de fabricar las composiciones inventivas también están incluidos, composición que comprende un tensioactivo de amonio polianiónico, comprendiendo el proceso:

45 formar el tensioactivo aniónico polianiónico mezclando un portador líquido con:

(a1) desde aproximadamente 0,03% hasta aproximadamente 85% en peso de la composición, de un ácido conjugado de un tensioactivo aniónico, y

50 (a2) desde aproximadamente 10% hasta aproximadamente 50%, basado en el equivalente molar de la cantidad de ácido conjuntado, de una poliamina;

(a3) en el que la mezcla de (a1) y (a2) se lleva a cabo en la ausencia sustancial de bases distintas de la poliamina.

55 La presente invención también incluye un proceso en el que el tensioactivo no aniónico se forma junto con el tensioactivo de amonio polianiónico, en cuyo caso puede estar presente una base distinta de la poliamina pero entonces la cantidad de dicha base no debería ser superior a la cantidad estequiométrica requerida de la base para formar el tensioactivo no aniónico, cualquier base en exceso afectaría perjudicialmente la formación de PAAS ya que la base fuere impediría el enlace de la poliamina al ácido conjugado.

60 **Descripción detallada de la invención**

Excepto en los ejemplos de operación y comparativos, o donde se indique explícitamente otra cosa, todos los números en esta descripción que indican cantidades de material o condiciones de reacción, propiedades físicas de materiales y/o uso tienen que ser entendidos como modificados por la palabra "aproximadamente". Todas las cantidades están en peso de la composición detergente líquida, a menos que se especifique otra cosa.

ES 2 280 993 T3

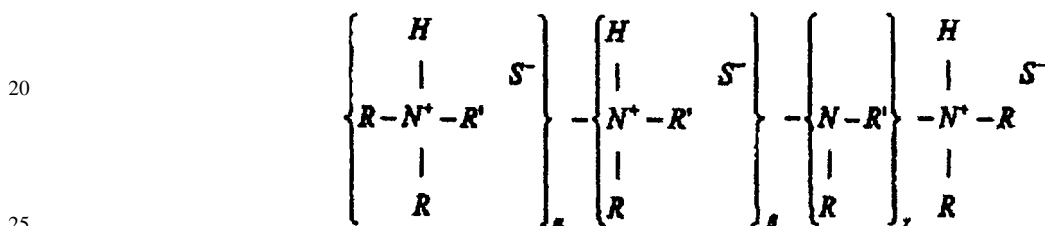
Se debería observar que en la especificación de cualquier gama de concentración, cualquier concentración superior particular puede estar asociada con cualquier concentración inferior.

Para evitar dudas, la palabra "que comprende" pretende significar "que incluye" pero no necesariamente "que consiste en" o "que consta de". En otras palabras, las etapas u opciones enumeradas no necesitan ser exhaustivas.

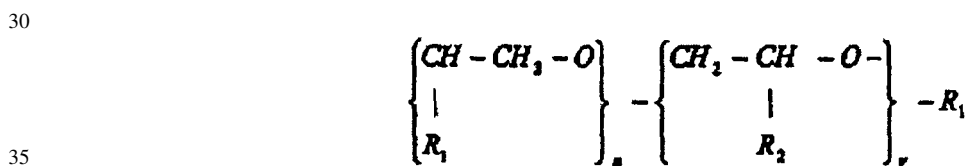
"Líquido" como se utiliza en el presente documento significa que una fase continua o parte predominante de la composición es líquida y que una composición fluye a 15°C o por encima (es decir, pueden estar incluidos sólidos suspendidos). Los geles están incluidos en la definición de las composiciones líquidas como se utiliza en el presente documento.

Tensioactivo de amonio polianiónico ("PAAS")

Los tensioactivos de amonio polianiónicos adecuados para uso en el presente documento contienen unidades que tienen la fórmula de estructura:



donde R se selecciona de hidrógeno, alquilo lineal o ramificado C₁-C₄, alquilarilo C₇-C₁₂, alquilenilo C₂-C₁₂, hidroxialquilenilo C₃-C₁₂, dihidroxialquilenilo C₄-C₁₂, dialquilarileno C₈-C₁₂ y



donde

□ y □ están en el intervalo de 0 a 4 y la suma de □ y □ está entre 1 y 4. R₁ se selecciona de hidrógeno alquilo lineal o ramificado C₁-C₄, alquilarilo C₇-C₁₂, alquilenilo C₂-C₁₂, hidroxialquilenilo C₃-C₁₂, dihidroxialquilenilo C₄-C₁₂, dialquilarileno C₈-C₁₂;

R₂ se selecciona de R₁ y óxido de amina;

R' es un enlace que conecta los átomos de nitrógeno de la estructura.

Las unidades R' se seleccionan de alquilenilo C₂-C₁₂, alquilenilo C₄-C₁₂, hidroxialquilenilo C₃-C₁₂, en el que el resto hidroxilo puede tomar cualquier posición en la cadena de unidad R' excepto los átomos de carbono conectados directamente al nitrógeno de la estructura de poliamina; dihidroxialquilenilo C₄-C₁₂ en el que los restos hidroxilo pueden ocupar cualesquiera dos átomos de carbono la cadena de unidad R' excepto los átomos de carbono conectados directamente al nitrógeno de la estructura. Los valores de □ □ y □ están entre 0 y 10 y la suma de □ y □ es mayor o igual a 1. El número total de los grupos amina de la presente invención está entre 2 a 10.

S⁻ es una base conjugada de ácido de tensioactivo aniónico (S⁻H⁺) con un número HLB en el intervalo de 2 a 45.

S⁻ se puede expresar como



donde R₃ se selecciona de alquilo lineal o ramificado C₆-C₂₂, alquilenilo C₆-C₂₂, polioxialquilenalquilo C₆-C₂₂, polioxialquilenacilo C₆-C₂₂, alquilarilo C₆-C₂₂, derivados de colofonia, acilalquilo C₆-C₂₂, alquilo sulfonatado C₆-C₂₂, hidroxialquilo C₆-C₂₂, e hidroxialquilenilo C₆-C₂₂;

donde L⁻ se selecciona de COO⁻, SO₃⁻, OSO₃⁻, ácido fosfórico, ácido fosforoso, aminoácidos, ácido carboxílico aromático, ácido de base azúcar derivados de la oxidación de monosacáridos y polisacáridos.

ES 2 280 993 T3

El PAAS preferido en las composiciones inventivas se selecciona de alquilbencenosulfato de amonio polianiónico, alquilsulfato de amonio polianiónico, sal de ácido graso de amonio polianiónico, alquilpolialcoxisulfato de amonio polianiónico y mezclas de los mismos.

- 5 La cantidad de PAAS utilizada en las composiciones inventivas está en el intervalo de desde 0,1% hasta 80%, preferiblemente desde 1% hasta 60%, lo más preferiblemente desde 5% hasta 40%.

Portador líquido

- 10 Las composiciones inventivas son líquidas y por tanto contienen un portador líquido. PAAS está generalmente dispersado o disuelto en el portador líquido, para rendimiento óptimo. Un portador líquido en un líquido a y por encima de 15°C, preferiblemente por encima de 10°C, y más preferiblemente por encima de 0°C.

- 15 Un portador líquido típico en las composiciones inventivas es acuoso, esto es, las composiciones inventivas comprenden generalmente desde 20% hasta 99,9%.

pH

- 20 El pH de las composiciones inventivas es generalmente igual a o mayor que 5,0, preferiblemente mayor que 6,0, lo más preferiblemente mayor que 6,5. Cuando el pH de la composición inventiva es demasiado bajo, una parte de los tensioactivos aniónicos queda en su forma de ácido conjugado, en vez de formar un tensioactivo PAAS. Los ácidos conjugados son pobres en términos de detergencia o en algunos casos se clasifican como suciedad (por ejemplo, ácidos grasos).

- 25 El pH de las composiciones inventivas está generalmente en el intervalo de desde 5 hasta 10, preferiblemente no mayor que 9,5, para obtener la máxima eficacia a un coste mínimo. El pH de las composiciones inventivas puede superar 10, pero no por la presencia de bases fuertes, distintas de bases fuertes basadas en nitrógeno. En otras palabras, cuando el pH es mayor que 10 las únicas bases fuerte que pueden estar presentes en la composición son bases fuertes basadas en nitrógeno; la composición a pH de 10 y mayor deberían estar sustancialmente libres de otras bases fuertes
30 tales como por ejemplo hidróxidos alcalinos (hidróxido de sodio, hidróxido de potasio). Sin querer estar restringidos por esta teoría, se cree que en presencia de bases fuertes, distintas de bases que contienen nitrógeno, a un pH de 10 y mayor, el tensioactivo PAAS se ioniza y sufre intercambio iónico con la base fuerte. Si la base fuerte está basada en nitrógeno, el intercambio iónico resulta meramente en la reformación del tensioactivo PAAS, sin efecto perjudicial en el rendimiento. Si la base fuerte no está basada en nitrógeno, el nivel de tensioactivo PAAS se reduce, lo que lleva a
35 rendimiento reducido.

“Base fuerte” como se usa en el presente documento significa una base con pKa igual a superior a 10.

- 40 Ejemplos de bases que contienen nitrógeno incluyen pero no están limitadas a amonio, poliamina, alcanolamina, alquilamina, alquilenamina, peperacina, mofoleina, alquil/alquiléter morfollinas, triacina, sus derivados, aminas cíclicas, aminas aromáticas que incluyen piridina, aminas alcoxiladas, polietileniminas EDA, etelaminas, dimetilpropanoamina. La poliamina es una molécula química, que contiene más de un grupo amina, tal como etilendiamina (EDA), dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA).

- 45 Ejemplos de bases fuertes distintas de bases basadas en nitrógeno incluyen pero no están limitadas a hidróxidos alcalinos (hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio), alcóxidos alcalinos, hidruro de sodio, carbonato alcalino, silicatos de sodio (por ejemplo, metasilicato de sodio), pirofosfato alcalino.

- 50 Valores de pKa de algunas de las bases usadas habitualmente se dan en la tabla a continuación para referencia fácil. Las bases fuertes tales como hidróxido de álcali, alcóxido de álcali se disocian completamente en agua, y el valor del pH depende de la concentración de la base fuerte. Según Organic Chemistry (John McMurry, Organic Chemistry, pág. 45, Brooks/Cole Publishing Company, 1984), etóxido $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ e hidróxido OH^- tienen valores de pKa de 16 y 15,74 respectivamente. Correspondientemente, los valores de pH para KOH y NaOH 0,01N son 12,0 y sus disoluciones
55 acuosas tienen un pH de 14,0.

60

65

ES 2 280 993 T3

| Base | pKa |
|---|-------|
| Amonio | 9,25 |
| M ⁺ OH ⁻ | 15,74 |
| M ⁺ OR ⁻ | 16,00 |
| Metilamina | 10,66 |
| Metilhidroxiamina | 12,50 |
| Etilamina | 10,65 |
| Dimetilamina | 10,73 |
| Etanolamina | 9,50 |
| 1,2-etanodiamina; pKa ₁ | 9,92 |
| pKa ₂ | 6,82 |
| Propilamina | 10,54 |
| Isopropilamina | 10,63 |
| Trimetilamina | 9,80 |
| 2-metiloxietilamina | 9,40 |
| 1,2-propianodiamina; pKa ₁ | 9,82 |
| pKa ₂ | 6,61 |
| 1,3-propanodiamina; pKa ₁ | 10,55 |
| pKa ₂ | 8,88 |
| 1,2-diamonao-2-propanol; pKa ₁ | 9,69 |
| pKa ₂ | 7,93 |
| 1,2,3-triaminopropano; pKa ₁ | 9,59 |
| pKa ₂ | 7,95 |
| Butilamina | 10,60 |
| Dietilamina | 10,84 |
| Trisamina | 8,30 |
| 1,4-butanodiamina | 10,80 |
| Pentilamina | 10,63 |
| 2,2-dimetilpropilamina | 10,15 |
| 1,5-pentanodiamina; pKa ₁ | 10,25 |
| pKa ₂ | 9,13 |

| | | |
|---------------------------------------|------------------|-------|
| Ciclohexilamina | | 10,64 |
| Diisopropilamina | | 11,05 |
| Trietilamina | | 10,75 |
| Trietanolamina | | 7,76 |
| 1,6-hexanodiamina; | pKa ₁ | 11,86 |
| | pKa ₂ | 10,76 |
| N,N,N',N',-tetrametil,2-etanodiamina; | pKa ₁ | 10,40 |
| | pKa ₂ | 8,26 |
| Etilendiamina (EDA) | | 9,90* |
| Dietilentriamina (DETA) | | 9,90* |
| Trietilentetramina (TETA) | | 9,80* |
| Tetraetilenpentamina (TETA) | | 9,80* |

De CRC Handbook of Chemistry and Physics, 83ª Edición, excepto * de "Amine applications and properties data applications" Huntsman Technical Bulletin

La "base" como se discute en el presente documento significa la base añadida como una base libre o la base que se puede formar a un pH particular a partir de distintas sales presentes en la composición.

"Sustancialmente libre" como se usa en el presente documento significa que la cantidad de base fuerte, distinta a la basada en nitrógeno, es menos que una concentración de 0,0001 N.

Así, una composición detergente acuosa que comprende un tensioactivo PAAS en la que el pH medido está por debajo de 10 está dentro de alcance de la invención. También dentro del alcance de esta invención está una composición acuosa detergente que comprende un tensioactivo PAAS y en la que el pH medido de la composición terminada es igual o mayor que 10 debido a la adición de base fuerte basada en nitrógeno en exceso. Para averiguar si la composición está dentro del alcance de la invención, la(s) base(s) basada(s) en nitrógeno se pueden destilar fuera y la composición restante debería tener un pH menos de 10. Además, se puede utilizar una combinación de técnicas estándares tales como cromatografía iónica y RMN o cromatografía líquida acoplada con detección por espectrometría de masas para medir el contenido de base tanto total como libre. Este enfoque tiene el beneficio añadido de proporcionar identificación química positiva para cada uno de los componentes básicos presentes en la composición.

Proceso de fabricación de tensioactivo PAAS

El proceso inventivo incluye poner en contacto una poliamina y un ácido conjugado de un tensioactivo aniónico, en presencia de un portador líquido, especialmente agua.

Típicamente, se utiliza desde aproximadamente 0,03% hasta aproximadamente 85%, en peso de la composición, preferiblemente desde 1% hasta 40%, lo más preferiblemente desde 5% hasta 25% de un ácido conjugado de un tensioactivo aniónico. La poliamina se utiliza en la cantidad de desde aproximadamente 10% hasta aproximadamente 50%, preferiblemente desde 15% hasta 45%, lo más preferiblemente desde 20% hasta 40%, del equivalente molar de la cantidad de ácido conjugado de una poliamina durante la formación del PAAS. Se puede añadir después de la formación del PAAS poliamina adicional u otras bases basadas en nitrógeno.

Para una composición comprendida tanto de PAAS como de tensioactivos no iónicos (por ejemplo, LAS, PAAS, LES, jabón de ácido graso) la puesta en contacto del ácido conjugado y las poliamina y bases distintas de poliaminas puede ser en cualquier orden. Sin embargo, las cantidades de bases distintas de poliamina no deberían ser superior que las cantidades estequiométricas requeridas para preparar tensioactivos no iónicos. Además, las cantidades de poliamina deberían estar en el intervalo de igual o menos que 50% del equivalente molar del ácido conjugado de PAAS, de otro modo, se formará un tensioactivo de poliamina no iónico, que no es PAAS. Si la composición comprendida también de otros tensioactivo, solubilizantes, hidrotopos, adyuvantes y agentes tamponadores; estos ingredientes pueden ser añadidos antes, durante o después de la puesta en contacto de una poliamina y un ácido conjugado. Sin embargo, la preparación *in situ* de sales, tales como citrato de sodio, haciendo reaccionar el ácido con una base por ejemplo NaOH o KOH, se prepara preferiblemente antes de la formación de PAAS. Para ciertos ingredientes, que son sensibles al ácido,

tales como alquilétersulfato, es preferiblemente añadido después de la formación de PAAS. Como es bien conocido en la técnica, ingredientes minoritarios tales como fragancia encima, polímeros funcionales, sistema blanqueador, colorantes, agente de blanqueado fluorescente, y conservantes se añaden preferiblemente pos-dosificados al final de la preparación.

5 Un proceso preferido incluye preparar primero una mezcla principal mezclando agua, disolución del sorbitol al 70%, bórax, propilenglicol, citrato de sodio. Después de que el bórax se ha disuelto bajo agitación moderada, se añade a la mezcla principal una poliamina, por ejemplo TEPA (tetraetilenpentamina). Entonces se añaden a la mezcla principal ácidos de tensioactivo aniónico, que incluyen ácido graso. Se continúa el mezclado hasta que ambos ácidos
10 están completamente dispersados y consumidos. El tensioactivo no iónico se puede añadir antes, durante o después de la adición de los ácidos de tensioactivo aniónico. Opcionalmente, entonces se añade un solubilizante, por ejemplo alquilétersulfato o tensioactivo no iónico a la mezcla principal y se continúa el mezclado para formar una disolución homogénea. Si se incluye, entonces se añade un agente de blanqueo fluorescente. El mezclado se continúa hasta que se forma una composición detergente líquida homogénea.

15 *Ingredientes opcionales*

Las composiciones inventivas puede incluir poliamina no neutralizada y sales de alquilbencenosulfonato y/o sales de alquilsulfato y/o sales de ácidos grasos, además del tensioactivo PAAS de la presente invención.

20 *Solubilizante*

A diferencia de las poliaminas, los PAAS incluidos en las composiciones inventivas son dispersables (no solubles o completamente solubles) en agua. De aquí que, las composiciones inventivas, especialmente cuando están basadas en agua, incluyan preferiblemente un solubilizante para PAAS. El solubilizante se selecciona del grupo que consiste de tensioactivos solubles en agua, disolventes (tales como propilenglicol, glicerina y etanol) y la mezcla de ellos, y se selecciona preferiblemente de tensioactivos no iónicos (tales como alcano C8-C18 con grupos 5-15 EO) y/o alquilpolietoxisulfato, debido a su capacidad para ayudar en la formación de micelas mezcladas que tienen una capacidad solubilizante grande.

30 Para un detergente líquido isotrópico, la relación mínima de solubilizante a PAAS es 1:4, generalmente en el intervalo de desde 1:4 hasta 4:1, en porcentaje en peso; preferiblemente en el intervalo de desde 1:3 hasta 3:1, y lo más preferiblemente desde 1:2 hasta 2:1. Sin embargo, PAAS también puede estar dispersado o dispensado en un medio detergente líquido, por tanto no se necesita solubilizante para obtener el rendimiento de limpieza.

35 *Agente de blanqueo fluorescente ("FWA")*

Sorprendentemente se ha descubierto, como parte de la presente invención, que la deposición de FWA es sustancialmente mejorada en presencia del PAAS de la invención. Por consiguiente, las composiciones inventivas incluyen preferiblemente desde 0,01% hasta 2,0%, más preferiblemente desde 0,05% hasta 0,5% de un fluorescente. Ejemplos de fluorescentes adecuados incluyen pero no están limitados a derivado de estilbena, pirazolina, coumarin ácido carboxílico, metineciaminas, dibexotiofen-5,5-dióxidoazoles, heterociclos de 5 y 6 miembros, triazol y composiciones de bencidinsulfona, especialmente tricinilestibeno sustituido sulfonatado, naftotriazol estibeno sulfonatado, becindinsulfona, etc. Los más preferidos son abrillantadores UV/estables (para composiciones visibles en recipientes transparentes), tales como derivados de diestilbifenil (Tinopal® CBS-X).

Tensioactivo adicional

50 Las composiciones de la invención pueden, pero no tienen que contener agentes activos de superficie adicionales seleccionados del grupo que consiste de tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos, anfóteros y bipolares o mezclas de los mismos. Los detergentes tensioactivos preferidos para uso en la presente invención son mezclas de tensioactivos aniónicos y no iónicos aunque tiene que ser entendido que se puede utilizar cualquier tensioactivo solo o en combinación con cualquier otro tensioactivo o tensioactivos.

55 *Detergentes tensioactivos aniónicos*

Agentes activos de superficie aniónicos que se pueden utilizar en la presente invención son los compuestos activos de superficie que contienen un grupo hidrófobo de hidrocarburo de cadena larga, es decir grupo solubilizante en agua tal como un grupo carboxilato, sulfonato o sulfato o su forma ácido correspondiente. Los agentes activos de superficie aniónicos incluyen sales de metal alcalino (por ejemplo sodio y potasio) y de bases basadas en nitrógeno (por ejemplo monaminas y poliaminas) de alquilarilsulfonatos superiores solubles en agua, alquilsulfonatos, alquilsulfatos y alquilpoliétersulfatos. También pueden incluir ácido graso o jabones de ácidos grasos. Uno de los grupos preferidos de agentes activos de superficie monoaniónicos son las sales de metal alcalino, amonio o alcanolamina de alquilarilsulfonatos superiores y las sales de metal alcalino, amonio o alcanolamina de alquilsulfatos superiores o las sales de poliamina monoaniónica. Alquilsulfatos superiores preferidos son aquellos en los que el grupo alquilo contiene de 8 a 26 átomos de carbono, preferiblemente de 12 a 22 átomos de carbono, más preferiblemente de 14 a 18 átomos de carbono. El grupo alquilo en el alquilarilsulfonato contiene preferiblemente de 8 a 16 átomos de carbono y más preferiblemente de 10 a 15 átomos de carbono. Un alquilarilsulfonato particularmente preferido es bencenosulfonato (C₁₀ a

ES 2 280 993 T3

C₁₆) de sodio, potasio o etanolamina, por ejemplo dodecilmencenosulfonato lineal de sodio. Los alquilsulfato primarios y secundarios se pueden preparar haciendo reaccionar olefinas de cadena larga con sulfitos o bisulfitos, por ejemplo bisulfito de sodio. Los alquilsulfonatos también se pueden preparar haciendo reaccionar parfinhidrocarburos normales de cadena larga con dióxido de azufre y oxígeno como se describe en las patentes de EE.UU. números 2.503.280, 2.507.088, 3.372.188 y 3.260.741 para obtener alquilsulfatos superiores normales o secundarios adecuados para uso como detergentes tensioactivos.

El sustituto alquilo es preferiblemente lineal, por ejemplo alquilo normal, sin embargo, se pueden emplear alquilsulfonatos de cadena ramificada, aunque no son tan buenos con respecto a su biodegradabilidad. El sustituto alcano, es decir alquilo, puede estar sulfonato terminalmente o puede estar unido por ejemplo a átomo de carbono 2 de la cadena, es decir puede ser un sulfonato secundario. Se entiende en la técnica que el sustituto puede estar unido a cualquier carbono de la cadena de alquilo. Se pueden utilizar alquilsulfonatos superiores como las sales de metal alcalino, tales como sodio y potasio. Las sales preferidas son las sales de sodio. Los alquilsulfonatos preferidos son los alquilsulfonatos C₁₀ a C₁₈ primarios normales de sodio y potasio, siendo la más preferida la sal de alquilsulfonato primario normal de C₁₀ a C₁₅.

Se pueden utilizar mezclas de alquilbencenosulfonatos superiores y alquilsulfatos superiores así como mezclas de alquilbencenosulfonatos superiores y alquilpoliétersulfatos superiores.

Se puede utilizar el sulfato de metal alcalino o de etanolamina en mezcla con el alquilbencenosulfonato en una cantidad de 0 a 70%, preferiblemente 5 a 50% en peso.

Los alquilpolietoxisulfatos superiores utilizados de acuerdo con la presente invención pueden ser alquilo de cadena normal o ramificada y contienen grupos alcoxilo inferiores que contienen dos o tres átomos de carbono. Los alquilpoliétersulfatos superiores normales son preferidos ya que tienen un grado de biodegradabilidad mayor que el alquilo de cadena ramificada, y los grupos polialcoxilo inferiores son preferiblemente grupos etoxilo.

Los alquilpolietoxisulfatos superiores preferidos utilizados de acuerdo con la presente invención se representan por la fórmula:



donde R₁ es alquilo C₈ a C₂₀, preferiblemente C₁₀ a C₁₈ y más preferiblemente C₁₂ a C₁₅; p es de 1 a 8, preferiblemente de 2 a 6, y más preferiblemente de 2 a 4; y m es un metal alcalino, tal como sodio y potasio, un catión de amonio o poliamina. Las sales de sodio y potasio y las poliaminas son preferidas.

Un alquilpolietoxilado sulfato es la sal de sodio de un trietoxi alcohol C₁₂ a C₁₅ sulfato que tiene la fórmula:



Ejemplos de alquiletoxisulfatos que se pueden utilizar de acuerdo con la presente invención son sal de sodio de alquiltrietoxisulfato C₁₂₋₁₅ normal o primario; sal de sodio de n-decildietoxisulfato; sal de amonio de alquildietoxisulfato C₁₂ primario; sal de sodio de alquiltrietoxi sulfato C₁₂ primario; sal de sodio de alquiltetraetoxisulfato C₁₅ primario; sal de sodio de alquil tri y tetraetoxisulfato mezclados C₁₄₋₁₅ normales primarios mezclados; sal de sodio de estearilpentaetoxisulfato; sal de potasio de alquiltrietoxisulfato C₁₀₋₁₈ normales primarios mezclados.

Los alquiletoxisulfatos normales son fácilmente biodegradables y son preferidos. Los alquil polialcoxi(inferior) sulfatos se pueden utilizar en mezclas unos con otros y/o en mezclas con los alquilbenceno, sulfonatos o alquilsulfatos superiores anteriormente discutidos.

Los alquilpolietoxisulfatos superiores de metal alcalino se pueden utilizar con alquilbencenosulfonato y/o alquilsulfato, en una cantidad de 0 a 70%, preferiblemente 5 a 50% y más preferiblemente 5 a 20% en peso de la composición total.

Tensioactivo no iónico

Los tensioactivos no iónicos que se pueden utilizar en la invención, solos o en combinación con otros tensioactivos se describen a continuación.

Como es bien conocido, los tensioactivos no iónicos se caracterizan por la presencia de un grupo hidrófobo y un grupo hidrófilo orgánico y se producen típicamente mediante la condensación de un compuesto orgánico alifático o alquil aromático hidrófobo con óxido de etileno (de naturaleza hidrófoba). Tensioactivos no iónicos típicos adecuados son los divulgados en las patentes de EE.UU. n^{os} 4.316.812 y 3.630.929.

Normalmente, los tensioactivos no iónicos son lipófilos polialcoxilados en los que el equilibrio hidrófilo-lipófilo se obtiene mediante la adición de un grupo polialcoxilo hidrófilo a un resto lipófilo. Una clase preferida de detergente

ES 2 280 993 T3

no iónico es la de alcanoles alcoxilados, donde el alcohol es de 9 a 20 átomos de carbono y donde el número de moles de óxido de alquileo (de 2 a 3 átomos de carbono) es desde 3 hasta 20. De dichos materiales se prefiere emplear aquellos en los que el alcohol es un alcohol graso de 9 a 11 o de 12 a 15 átomos de carbono y que contiene desde 5 hasta 9 o de 5 a 12 grupos alcoxilo por mol. La parafina- con base alcohólica (por ejemplo, no iónica desde Huntsman o Sassol) es también preferida.

Ejemplos de dichos compuestos son aquellos en los que el alcohol es de 10 a 15 átomos de carbono y que contienen aproximadamente de 5 a 12 grupos de óxido de etileno por mol, por ejemplo Neodol® 25-9 y Neodol® 23-6,5, cuyos productos son elaborados por Shell Chemical Company, Inc. El primero es un producto de condensación de una mezcla de alcoholes grasos superiores con un promedio de aproximadamente 12 a 15 átomos de carbono, con aproximadamente 9 moles de óxido de etileno y el último es una mezcla correspondiente en la que el contenido de átomos de carbono del alcohol graso superior es de 12 a 13 y el número de grupos de óxido de etileno presentes es de promedio aproximadamente 6,5. Los alcoholes superiores son alcanoles primarios.

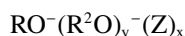
Otra subclase de tensioactivos alcoxilados que se pueden utilizar contienen una longitud de cadena alquilo precisa en vez de una distribución de cadena alquilo de los tensioactivos alcoxilados descritos anteriormente. Típicamente, estos se refieren como alcoxilatos de gama estrecha. Ejemplos de éstos incluyen la serie Neodol-1® de tensioactivos fabricados por Shell Chemical Company.

Otros no iónicos útiles están representados por la clase comercialmente bien conocida de no iónicos vendidos para la marca Plurafac® por BASF. Los Plurafac® son los productos de reacción de un alcohol lineal superior y una mezcla de óxidos de etileno y propileno, que contienen una cadena mezclada de óxido de etileno y óxido de propileno, terminadas por un grupo hidroxilo. Ejemplos incluyen alcohol graso C₁₃-C₁₅ condensado con 6 moles de óxido de etileno y 3 moles de óxido de propileno, alcohol graso C₁₃-C₁₅ condensado con 7 moles de óxido de propileno y 4 moles de óxido de etileno, alcohol graso C₁₃-C₁₅ condensado con 5 moles de óxido de propileno y 10 moles de óxido de etileno o mezclas de cualquiera de los anteriores.

Otro grupo de no iónicos líquidos están comercialmente disponibles de Shell Chemical Company, Inc., bajo la marca Dobanol® o Neodol®: Dobanol® 91-5 es un alcohol graso C₉-C₁₁ etoxilado con una media de 5 moles de óxido de etileno y Dobanol® 25-7 es un alcohol graso C₁₂-C₁₅ etoxilado con una media de 7 moles de óxido de etileno por mol de alcohol graso.

En las composiciones de esta invención, tensioactivos no iónicos preferidos incluyen alcoholes grasos C₁₂-C₁₅ primarios con contenidos relativamente estrechos de óxido de etileno en la gama desde aproximadamente 6 hasta 9 moles, y alcoholes grasos C₉ a C₁₁ etoxilados con aproximadamente 5-6 moles de óxido de etileno.

Otra clase de tensioactivos no iónicos que se pueden utilizar de acuerdo con esta invención son los tensioactivos glicósidos. Los tensioactivos glicósidos adecuados para uso de acuerdo con la presente invención incluyen los de fórmula:



donde R es un radical orgánico monovalente que contiene desde aproximadamente 6 hasta aproximadamente 30 (preferiblemente desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 18) átomos de carbono; R² es un radical hidrocarbónico divalente que contiene desde aproximadamente 2 hasta 4 átomos de carbono; O es un átomo de oxígeno; y es un número que puede tener un valor medio de desde 0 hasta aproximadamente 12 pero que es lo más preferiblemente cero; Z es un resto derivado de un sacárido reductor que contiene de 5 a 6 átomos de carbono; y x es un número que tiene un valor medio de desde 1 hasta aproximadamente 10 (preferiblemente desde aproximadamente 1 1/2 hasta aproximadamente 10).

Un grupo particularmente preferido de tensioactivos glicósidos para uso en la práctica de esta invención incluye los de la fórmula anterior en los que R es un radical orgánico monovalente (lineal o ramificado) que contiene desde aproximadamente 6 hasta aproximadamente 18 (especialmente desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 18) átomos de carbono; y es cero; z es glucosa o un resto derivado de la misma; x es un número que tiene un valor medio de desde 1 hasta 4 (preferiblemente desde aproximadamente 1 1/2 hasta 4). Tensioactivos no iónicos que se pueden utilizar incluyen polihidroxiamidas como se discute en la patente de EE.UU. n° 5.312.954 de Letton y otros y aldobionamidas tales como se divulgan en la patente de EE.UU. n° 5.389.279 de Au y otros.

Generalmente, los no iónicos comprenderían 0-75% en peso, preferiblemente 5 a 50%, más preferiblemente 5 a 25% en peso de la composición. Se pueden utilizar mezclas de dos o más de los tensioactivos no iónicos.

Tensioactivos catiónicos

En la técnica se conocen muchos tensioactivos catiónicos, y casi cualquier tensioactivo catiónico que tenga al menos un grupo alquilo de cadena larga de aproximadamente 10 a 24 átomos de carbono es adecuado en la presente invención. Dichos compuestos se describen en "Cationic Surfactants", Jungmann, 1970.

ES 2 280 993 T3

Tensioactivos catiónicos específicos que se pueden utilizar como tensioactivos en la invención objeto se describen en detalle en la patente de EE.UU. n° 4.497.718.

5 Como con los tensioactivos no iónicos y aniónicos, las composiciones de la invención pueden utilizar tensioactivos catiónicos solos o en combinación con cualquiera de los otros tensioactivos conocidos en la técnica. Desde luego, las composiciones pueden no contener tensioactivos catiónicos en absoluto.

Tensioactivos anfóteros

10 Los tensioactivos sintéticos anfóteros se pueden describir en términos generales como derivados alifáticos o alifáticos de aminas secundarias y terciarias heterocíclicas en las que el radical alifático puede ser de cadena lineal o ramificado y donde uno de los sustitutos alifáticos contiene desde aproximadamente 8 hasta 18 átomos de carbono y al menos uno contiene un grupo aniónico soluble en agua, por ejemplo carboxilato, sulfonato, sulfato. Ejemplos de compuestos que caen dentro de esta definición son 3-(dodecilamino)propionato de sodio, 3-(dodecilamino)propano-15 1-sulfonato de sodio, 2-(dodecilamino)etilsulfato de sodio, 2-(dimetilamino)propionato de sodio, 2-(dimetilamino)octadecanoato de sodio, 3-(N-carboximetildodecilamino)propano 1-sulfonato de disodio, octadecil-iminodiacetato de disodio, 1-carboximetil-2-undecilimidazol de sodio, y N,N-bis(2-hidroxietyl)-2-sulfato-3-dodecoxipropilamina. Se prefiere el 3-(dodecilamino)propano-1-sulfonato.

20 Los tensioactivos bipolares se pueden describir en términos generales como derivados de aminas secundarias y terciarias, derivados de aminas secundaria y terciarias heterocíclicas o derivados de compuestos de amonio cuaternario, fosfonio cuaternario, o sulfonio terciario. El átomo catiónico en el compuesto cuaternario puede ser parte de un anillo heterocíclico. En todos estos compuestos hay al menos un grupo alifático, de cadena lineal o ramificada, que contiene desde aproximadamente 3 hasta 18 átomos de carbono y al menos un sustituto alifático que contiene un grupo aniónico 25 soluble en agua, por ejemplo, carboxilo, sulfonato, sulfato, fosfato o fosfonato.

Ejemplos específicos de tensioactivos bipolares que se pueden utilizar se exponen en la patente de EE.UU. n° 4.062.647.

30 La cantidad de tensioactivo adicional utilizado puede variar desde 1 hasta 85% en peso, preferiblemente de 10 a 50% en peso.

Como se ha apuntado, los sistemas de tensioactivos preferidos de la invención son mezclas de tensioactivos aniónicos y no iónicos.

35 Preferiblemente, el no iónico debería comprender, como un porcentaje de un sistema aniónico/no iónico, al menos 20%, más preferiblemente al menos 25%, hasta aproximadamente 75% del sistema tensioactivo total. Un sistema tensioactivo particularmente preferido comprende aniónico: no iónico en una relación de 3:1.

Adyuvantes/electrolitos

40 Adyuvantes que se pueden utilizar de acuerdo con esta invención incluyen adyuvantes de la detergencia alcalinos convencionales, inorgánicos u orgánicos, que deberían ser usados a concentraciones desde aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 20,0% en peso de la composición, preferiblemente desde 1,0% hasta aproximadamente 10,0% 45 en peso, más preferiblemente 2% hasta 5% en peso.

Como electrolito se puede utilizar cualquier sal soluble en agua. El electrolito también se puede utilizar como un adyuvante de la detergencia, tal como el adyuvante inorgánico de tripolifosfato de sodio, o puede ser un electrolito no funcional tal como sulfato o cloruro de sodio. Preferiblemente el adyuvante inorgánico comprende todo o parte del 50 electrolito. Esto es el término electrolito abarca tanto adyuvantes como sales.

Ejemplos de adyuvantes de la detergencia alcalinos inorgánicos adecuados que se pueden utilizar son alcali- metalfosfatos solubles en agua, polifosfatos, boratos, silicatos y también carbonatos. Ejemplos específicos de di- 55 chas sales son trifosfatos, pirofosfatos, ortofosfatos, hexametfosfatos, tetraboratos, silicatos y carbonatos de sodio y potasio.

Ejemplos de sales de adyuvantes de la detergencia alcalinos orgánicos adecuados son: (1) amino policarboxilatos solubles en agua, por ejemplo etilendiaminotetraacetatos, nitrilotriacetatos y N-(2-hidroxietyl)-nitrilodiacetatos de so- 60 dio y potasio; (2) sales solubles en agua de ácido fítico, por ejemplo fitatos de sodio y potasio (véase la patente de EE.UU. n° 2.379.942); (3) polifosfonatos solubles en agua, incluyendo específicamente sales de litio, sodio y potasio del ácido etano-1-hidroxi-1,1-difosfónico; sales de litio, sodio y potasio del ácido metilendifosfónico; sales de litio, sodio y potasio del ácido etilendifosfónico; sales de litio, sodio y potasio del ácido etano-1,1,2-trifosfónico. Otros ejemplos incluyen las sales de metales alcalinos del ácido etano-2-carboxi-1,1-difosfónico, ácido hidroximetanodi- 65 fosfónico, ácido carboxildifosfónico, ácido etano-1-hidroxi-1,1,2-trifosfónico, ácido propano-1,1,3,3-tetrafosfónico, ácido propano-1,1,2,3-tetrafosfónico, y ácido propano-1,2,2,3-tetrafosfónico; (4) sales solubles en agua de polímeros y copolímeros de policarboxilato como se describe en la patente de EE.UU. n° 3.308.067.

ES 2 280 993 T3

Además, se pueden utilizar satisfactoriamente adyuvantes de policarboxilato, incluyendo sales solubles en agua de ácido melítico, ácido cítrico y ácido carboximetiloxisuccínico, imino disuccinato, sales de polímeros de ácido itacónico y ácido maleico, tartrato monosuccinato, tartrato disuccinato y mezclas de los mismos.

- 5 El citrato de sodio es particularmente preferido, para optimizar la función frente al coste, en una cantidad de desde 0 hasta 15%, preferiblemente desde 1 hasta 10%.

Se pueden utilizar ciertas zeolitas o aluminosilicatos. Uno de tales aluminosilicatos que es útil en las composiciones de la invención es un compuesto amorfo hidratado soluble en agua de fórmula $\text{Na}_x(\text{yAlO}_2 \cdot \text{SiO}_2)$, donde x es un número desde 1,0 hasta 1,2 e y es 1, estando dicho material amorfo además caracterizado por una capacidad de intercambio de Mg^{++} de desde aproximadamente 50 mg eq. CaCO_3/g y un diámetro de partícula de desde aproximadamente 0,01 micras hasta aproximadamente 5 micras. Este adyuvante de intercambio iónico se describe más completamente en la patente británica n° 1.470.250.

15 Un segundo material de intercambio iónico aluminosilicato sintético insoluble en agua útil en la presente es de naturaleza cristalina y tiene la fórmula $\text{Na}_z[(\text{AlO}_2)_y(\text{SiO}_2)]_x\text{H}_2\text{O}$, donde z e y son números enteros de al menos 6, la relación molar de z con respecto a y está en la gama desde 1,0 hasta aproximadamente 0,5, y x es un número entero desde aproximadamente 15 hasta aproximadamente 264; teniendo dicho material de intercambio iónico de aluminosilicato un diámetro medio de partícula desde aproximadamente 0,1 micras hasta aproximadamente 100 micras; una capacidad de intercambio iónico de calcio sobre una base anhidra de al menos aproximadamente 200 miligramos equivalentes de CaCO_3 dureza por gramo; y una velocidad de intercambio de calcio sobre una base anhidra de al menos aproximadamente 2 granos/galón/minuto/gramos. Estos aluminosilicatos sintéticos están más completamente descritos en la patente británica n° 1.429.143.

25 *Enzimas*

Se pueden utilizar en las composiciones de la invención, una o más enzimas como se describen en detalle a continuación.

30 Si se utiliza una lipasa, la enzima lipolítica puede ser bien una lipasa fúngica producida a partir de *Humicola lanuginosa* y *Thermomyces lanuginosus*, o una lipasa bacteriana que muestra una reacción cruzada inmunológica positiva con el anticuerpo de la lipasa producida por el microorganismo *Chromobacter visosum* var. lipolyticum NRRL B-3673.

35 Un ejemplo de una lipasa fúngica como se definió anteriormente es la lipasa de *Humicola lanuginosa*, disponible de Amano bajo la marca Amano CE; la lipasa de *Humicola* como se describe en la solicitud de patente europea 0.258.068 (NOVO), así como la lipasa obtenida mediante clonación del gen de *Humicola lanuginosa* y expresando este gen en *Aspergillus oryzae*, comercialmente disponible de Novozymes bajo la marca "Lipolase". Esta Lipolase es una lipasa preferida para utilización en la presente invención.

40 Aunque se han descrito anteriormente varias enzimas lipasas, tiene que entenderse que puede ser utilizada cualquier lipasa que puede conferir la actividad lipolítica deseada a la composición y no se pretende que la invención esté limitada en ningún modo a la elección específica de la enzima lipasa. Las lipasas de esta realización de la invención se incluyen en la composición detergente líquida en una cantidad tal que la composición final tiene una actividad de la enzima lipolítica de desde 100 hasta 0,005 LU/ml en el ciclo de lavado, preferiblemente 25 a 0,05 LU/ml cuando la formulación está dosificada a una concentración de aproximadamente 0,1-10, más preferiblemente 0,5-7, lo más preferiblemente 1-2 g/litro.

50 Naturalmente se pueden utilizar mezclas de las lipasas anteriores. Las lipasas se pueden utilizar en su forma no purificada o en una forma purificada, por ejemplo purificada con la ayuda de métodos de absorción bien conocidos, tales como técnicas de absorción por fenil sefarosa.

55 Si se utiliza una proteasa, la enzima proteolítica puede ser de origen vegetal, animal o de microorganismo. Preferiblemente, es del último origen, que incluye levaduras, hongos, mohos y bacterias. Son particularmente preferidas las proteasas de tipo bacteriano subtilisina, obtenidas de por ejemplo cepas particulares de *B. Subtilis* y *B. Licheniformis*. Ejemplos de proteasas adecuadas comercialmente disponibles son Alcalase®, Savinase®, Esperase®, todas de Novozymes; Maxatase® y Maxacal® de Gist-Brocades; Kazusase® de Showa Denko. La cantidad de enzima proteolítica, incluida en la composición varía desde 0,05-50.000 GU/mg, preferiblemente 0,1 hasta 50 GU/mg, basado en la composición final. Naturalmente se pueden utilizar mezclas de diferentes enzimas proteolíticas.

60 Aunque se han descrito anteriormente varias enzimas específicas, tiene que entenderse que puede ser utilizada cualquier proteasa que pueda conferir la actividad proteolítica deseada a la composición y esta realización de la invención no está limitada en ningún modo a la elección específica de la enzima proteolítica.

65 Además de lipasas o proteasas, se tiene que entender que también pueden ser utilizadas con la composición de la invención otras enzimas tales como celulasas, oxidasas, amilasas, peroxidasas y similares que son bien conocidas en la técnica. Las enzimas se pueden utilizar conjuntamente con co-factores requeridos para promover la actividad enzimática, es decir, se pueden utilizar en sistema de enzimas, si se requiere. Debería entenderse también que las

ES 2 280 993 T3

enzimas que tienen mutaciones en varias posiciones (por ejemplo, enzimas creadas mediante ingeniería para mejora del rendimiento y/o la estabilidad) se contemplan también en la invención.

El sistema de estabilización de enzimas puede comprender ión calcio; ácido bórico, propilenglicol y/o ácidos carboxílicos de cadena corta. La composición contiene preferiblemente desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 50, preferiblemente desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 30, más preferiblemente desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 20 milimoles de ion calcio por litro.

Cuando se utiliza ion calcio, la concentración de ion calcio debería ser seleccionadas de modo que hubiera siempre alguna concentración mínima disponible de la enzima tras permitir la complejación con los adyuvantes, etc., en la composición. Se puede utilizar cualquier sal de calcio soluble en agua como fuente de ion calcio, incluyendo cloruro de calcio, formato de calcio, acetato de calcio y propionato de calcio. A menudo también está presente en la composición una pequeña cantidad de ion calcio, generalmente desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 2,5 milimoles por litro, debido al calcio en la suspensión de enzima agua de fórmula.

Otro estabilizador de enzima que se puede utilizar en ácido propiónico o una sal de ácido propiónico capaz de formar ácido propiónico. Cuando se utiliza, este estabilizador se puede utilizar en una cantidad de desde aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 15% en peso de la composición.

Otro estabilizador de enzima preferido son los polioles que contienen solo átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno. Contienen preferiblemente desde 2 hasta 6 átomos de carbono y desde 2 hasta 6 grupos hidroxilo. Ejemplos incluyen propilenglicol (especialmente 1,2 propanodiol que es preferido), etilenglicol, glicerol, sorbitol, manitol y glucosa. El poliol generalmente representa desde aproximadamente 0,1 hasta 25% en peso, preferiblemente aproximadamente 1,0% hasta aproximadamente 15%, más preferiblemente desde aproximadamente 2% hasta aproximadamente 8% en peso de la composición.

La composición del presente documento también puede contener opcionalmente desde aproximadamente 0,25% hasta aproximadamente 5%, lo más preferiblemente desde aproximadamente 0,5% hasta aproximadamente 3% en peso de ácido bórico. El ácido bórico puede ser, pero preferiblemente no, formado por un compuesto capaz de formar ácido bórico en la composición. El ácido bórico se prefiere, aunque son adecuados otros compuestos tales como óxido bórico, bórax y otros boratos de metal alcalino (por ejemplo, orto-, meta-, y piroborato de sodio y pentaborato de sodio). Los ácidos bóricos sustituidos (por ejemplo, ácido fenilborónico, ácido butanoborónico y un ácido p-bromo fenilborónico) también se pueden utilizar en lugar del ácido bórico.

Un sistema de estabilización preferido es un poliol en combinación con ácido bórico. Preferiblemente, la relación en peso de poliol a ácido bórico añadido es al menos 1, más preferiblemente al menos aproximadamente 1,3.

Otro sistema de estabilización preferido es el sistema de salto de pH como enseña la patente de EE.UU. no 5.089.163 de Aronson y otros. Un líquido de servicio duro de salto de pH es una composición que contiene un sistema de componentes diseñados para ajustar el pH del líquido de lavado. Para conseguir los regímenes de pH requeridos, se puede emplear un sistema de salto de pH en esta invención para mantener el pH del producto bajo para la estabilidad de la enzima en sistemas de enzimas múltiples (por ejemplo, sistemas de proteasa y lipasa) dejándolo aún ser moderadamente alto en el lavado para la eficacia de la detergencia. Un sistema de este tipo es bórax 10h20/poliole. El ion borato y ciertos cis 1,2 polioles se complejan cuando están concentrados para provocar una reducción en el pH. Tras dilución, el complejo se disocia, liberando el borato libre para elevar el pH. Ejemplos de polioles que pueden mostrar este mecanismo de complejación con bórax incluyen catecol, gálicol, fructosa, sorbitol y pinaco. Por razones económicas, el sorbitol es el poliol preferido.

El sorbitol o componente equivalente (es decir, 1,2 polioles apuntados anteriormente) se utiliza en la formulación de salto de pH en una cantidad de desde aproximadamente 1 hasta 25% en peso, preferiblemente de 3 a 15% en peso de la composición.

Se usa borato o compuesto de boro en la composición de salto de pH en una cantidad de desde aproximadamente 0,5 hasta 10,0% en peso de la composición, preferiblemente de 1 a 15% en peso.

Tamponadores de alcalinidad que se pueden añadir a las composiciones de la invención incluyen monoetanolamina, trietanolamina, bórax y similares.

Otros materiales tales como arcillas, particularmente de los tipos insolubles en agua, pueden ser complementos útiles en composiciones de esta invención. La bentonita es particularmente útil. Este material es principalmente montmorillonita que es un aluminosilicato hidratado en el que aproximadamente 1/6 de los átomos de aluminio se puede sustituir por átomos de magnesio y con los que se pueden combinar libremente cantidades variables de hidrógeno, sodio, potasio, calcio, etc. La bentonita en su forma más purificada (es decir, libre de cualquier gravilla, tierra, etc.) adecuada para detergentes contiene al menos 50% de montmorillonita y por tanto su capacidad de intercambio catiónico es al menos aproximadamente de 50 a 75 meq por 100 g de bentonita. Las bentonitas particularmente preferidas son las bentonitas americanas Wyoming o Western, que se han vendido como Thixo-jels 1, 2, 3 y 4 por Georgia Kaolin Co. Se sabe que estas bentonitas suavizan materiales textiles como se describe en la patente británica n° 401.413 de Marriott y la patente británica n° 461.221 de Marriott y Guam.

ES 2 280 993 T3

Además, pueden estar presentes en el producto detergente varios otros aditivos o complementos de detergente para darle las propiedades adicionales deseadas, bien de naturaleza funcional o estética.

Se pueden conseguir mejoras en la estabilidad física y propiedades anti-deposición de la composición mediante la adición de una pequeña cantidad efectiva de una sal de aluminio de un ácido graso superior, por ejemplo estearato de aluminio, a la composición. El agente estabilizador de estearato de aluminio se puede añadir en una cantidad de 0 a 3%, preferiblemente de 0,1 a 2,0% y más preferiblemente 0,5 a 1,5%.

En la formulación también se pueden incluir, cantidades minoritarias de agentes suspensores de suciedad o anti-redeposición, por ejemplo poli(alcohol vinílico), amidas grasas, carboximetil celulosa de sodio, hidroxipropil metil celulosa. Un agente anti-redeposición preferido es carboximetilcelulosa de sodio que tiene una relación 2:1 de CM/MC que se vende bajo la marca Relatin DM 4050.

También se pueden añadir agentes antiespumantes en pequeñas cantidades efectivas, por ejemplo compuestos de silicio, tales como Silicane® L 7604, aunque se debe indicar que las composiciones inventivas son poco espumantes.

Se pueden utilizar bactericidas, por ejemplo tetraclorosalicilanilida y hexaclorofeno, funguicidas, tintes, pigmentos (dispersables en agua), conservantes, por ejemplo formalina, absorbentes ultravioleta, agentes anti-amarilleado, tales como carboximetilcelulosa de sodio, modificadores del pH y tamponadores del pH, lejías no dañinas del color, perfume y tintes y agentes azulantes tales como Iragon Blue L2D, Detergent Blue 472/572 y azul ultramarino.

También, se pueden utilizar polímeros liberadores de suciedad adicionales y agentes de suavizado catiónicos.

Preferiblemente, la composición de detergente es una composición coloreada envasada en un envase transparente/translúcido (“visible a su través”).

Envase

Los envases preferidos son botellas transparentes/traslúcidas. “Transparente” como se utiliza en el presente documento incluye tanto transparente como translúcido y significa que una composición, o un envase de acuerdo con la invención tiene preferiblemente una transmitancia de más de 25%, más preferiblemente de más de 30%, lo más preferiblemente de más de 40%, óptimamente de más de 50% en la parte visible del espectro (aproximadamente 410-800 nm). Alternativamente, se puede medir la absorbancia como menos de 0,6 (aproximadamente equivalente a 25% de transmitancia) o por tener una transmitancia superior a 25% en la que % de transmitancia es igual a: 1/10 absorbancia x 100%. Para los fines de la invención, siempre que una longitud de onda en la gama de luz visible tiene mayor que 25% de transmitancia, se considera ser transparente/traslúcida.

Los materiales de botella transparentes con los que esta invención se puede utilizar incluyen, pero no se limitan a: polipropileno (PP), polietileno (PE), policarbonato (PC), poliamidas (PA) y/o poli(tereftalato de etileno)(PETE), plí (cloruro de vinilo) (PVC); y poliestireno (PS).

Las composiciones preferidas inventivas que están envasadas en envases transparentes incluyen un opacificador para impartir una apariencia agradable al producto. La inclusión del opacificador es particularmente beneficiosa cuando las composiciones detergentes líquidas en los envases transparentes están coloreadas. El opacificador preferido es copolímero de estireno/acrílico. El opacificador se emplea en una cantidad de desde 0,0001 hasta 1%, preferiblemente desde 0,0001 hasta 0,2%, lo más preferiblemente desde 0,0001 hasta 0,04%.

El envase utilizado en la presente invención puede ser de cualquier forma o tamaño adecuado para almacenar y envasar líquidos para uso doméstico. Por ejemplo, el envase puede tener cualquier tamaño pero normalmente el envase tendrá una capacidad máxima de 0,05 a 15 litros, preferiblemente, 0,1 a 5 litros, más preferiblemente desde 0,2 hasta 2,5 litros. Preferiblemente, el envase es adecuado para manejo fácil. Por ejemplo el envase puede tener asa o un parte con tales dimensiones para permitir la elevación o el transporte fácil del envase con una mano. El envase preferiblemente tiene medios adecuados para verter la composición de detergente líquida y medios para volver a cerrar el envase. Los medios de vertido pueden ser de cualquier tamaño de forma pero, preferiblemente serán suficientemente anchos para dosificación conveniente de la composición de detergente líquido. Los medios de cierre pueden ser de cualquier forma o tamaño pero normalmente serán enroscados o cerrados con clic en el envase para cerrar el envase. Los medios de cierre pueden ser un tapón que pueda ser separado del envase. Alternativamente, el tapón puede estar aún unido al envase, si el envase se abre o se cierra. Los medios de cierre también se pueden incorporar al envase.

Método de uso de las composiciones

En uso, la cantidad indicada de la composición (generalmente en la gama de desde 50 hasta 200 ml) dependiendo del tamaño de la carga de colada, el tamaño y tipo de la máquina lavadora, se añade a la máquina lavadora que también contiene agua y la colada sucia. Las composiciones inventivas son particularmente adecuadas para uso con máquina lavadora de carga frontal, debido a la habilidad de las composiciones inventivas para suministrar alto rendimiento con bajo espumado - las máquinas de carga frontal requieren composiciones de poco espumado.

Los siguientes ejemplos específicos ilustran adicionalmente la invención, pero la invención no se limita a ellos.

ES 2 280 993 T3

Los ejemplos 1-14 representan ejemplos de referencia estando fuera del alcance de la reivindicación 1.

Las abreviaturas en los ejemplos denotan lo siguiente:

- 5 TEPA: tetraetilenpentamina
 NA-LAS: alquilbencenosulfonato de sodio
 Ácido LAS: ácido laquilbencenosulfónico
10 Na-LES: alquilpolietoxisulfato de sodio
 EDA: etilendiamina
15 DETA: dietilentriamina.

Ejemplo 1 y ejemplo comparativo 1A

20 Este ejemplo demuestra una de las diferencias en una de las propiedades físicas (solubilidad en agua) entre tensoactivo PAAS empleado en la presente invención y mezclas TEPA y Na-LAS en la técnica anterior.

 En el ejemplo 1 (dentro del alcance de la invención), cuando se neutraliza el ácido LAS con una poliamina (es decir, TEPA), se forma PAAS. A medida que se forma el PAAS la disolución se vuelve turbia. Tras reposar varias horas, la dispersión formó una capa de sedimento en el fondo del vaso de precipitados. Incluso una formulación muy diluida (tal como por debajo de 0,1%) era turbia.

30 TEPA tiene múltiples sitios de nitrógeno. Si querer estar ligados por esta teoría, se cree que tras la adición continuada de ácido LAS, el PAAS formó diferentes compuestos y dio diferentes unidades. Al comienzo de la adición del ácido LAS, sólo se protonó un único átomo de hidrógeno, formando una disolución micelar, que es una disolución transparente. Tras la adición de más ácido LAS, se protonaron múltiples átomos de nitrógeno. El PAAS eventualmente precipitó de la disolución debido a la falta de ionización del PAAS debido a la fuerte formación de enlace iónica entre LAS y TEPA y a la interacción hidrofoba interna.

35 En el ejemplo 1A (fuera del alcance de la invención) el comportamiento fue completamente diferente: la disolución Na-LAS con TEPA añadido dio una disolución transparente en todo la titulación del ácido LAS y permaneció transparente tras la adición de TEPA. La disolución fue transparente todo el tiempo sobre toda la gama de pH, llevando a la conclusión que el Na-LAS estaba completamente ionizado o disociado. La transparencia de la disolución no cambió con la adición de TEPA para el pH desde 2,5 hasta 10,0. Ello indica que la adición de TEPA no convierte Na-LAS en PAAS.

40 Esto significa que el PAAS formó unidades muchos más fuertes que la mezcla física Na-LAS. El PAAS no pudo ser dispersado en un único estado molecular pero se dispersó como agregados.

45 Los resultados que se obtuvieron para los ejemplos 1 y 1A se resumen en las Tablas 1 y 1A respectivamente.

TABLA 1

| Ingrediente | Peso (g) | Observaciones |
|-------------|----------|--|
| Agua | 94,0 | Transparente |
| TEPA | 2,0 | Transparente |
| Ácido LAS | 2,6 | Disolución turbia, pH 10,50 |
| | 6,0 | Disolución turbia, pH 9,95 |
| | 7,4 | Dispersión, pH 9,60 |
| | 9,0 | Dispersión, pH 9,03, tras reposar horas a temperatura ambiente se formó un precipitado en el fondo del vaso de precipitados. |

65

ES 2 280 993 T3

TABLA 1A

| Ingrediente | Peso (g) | Observaciones |
|-------------|----------|--------------------------------------|
| Agua | 96,00 | |
| NaOH, 50% | 1,60 | |
| Ácido LAS | 6,38 | PH=2,5; una disolución transparente |
| TEPA | 0,11 | PH=7,78; una disolución transparente |
| | 0,15 | PH=10,0; una disolución transparente |

Ejemplo 2

El ejemplo 2 (dentro del alcance de la invención) demuestra que el tensioactivo PAAS es una molécula enlazada fuertemente, que no intercambia contra iones con otras sales. El silenosulfonato de sodio fue añadido a una dispersión acuosa de PAAS para intentar disolver el PAAS mediante mecanismo de intercambio iónico y/o hidrotopo. Los resultados que fueron obtenidos se resumen en la Tabla 2.

TABLA 2

| Ingrediente | Peso (g) | Observaciones |
|------------------------------|----------|---|
| Preparación de PAAS | | |
| Agua | 98,0 | |
| Ácido LAS | 6,38 | |
| TEPA | 2,0 | PAAS formado (concentración 7,8%). Parecía una dispersión lechosa. Tras reposar varios días a temperatura ambiente se formó un precipitado. |
| Ingrediente | Peso (g) | Observaciones |
| PAAS (7,8%) | 20,0 | |
| Agua | 300,0 | |
| Xilenosulfato de sodio (40%) | 20,5 | Aún turbia y eventualmente precipitados TEPA-LAS se encuentran en la disolución |

La concentración de PAAS en la formulación anterior fue 0,46%. La relación molar del silenosulfonato de sodio a PAAS fue 21:1.

Hubo suficiente xilenosulfonato de sodio para que el PAAS cambie contraiones desde TEPA a Na. Sin embargo, el PAAS no se ionizó y permaneció como una dispersión. Ello indicó que el enlace entre la poliamina y el ácido conjugado del PAAS era muy fuerte.

Ejemplo 3

El ejemplo 1 se repitió, excepto en que se usó ácido graso en lugar de ácido LAS.

Un fenómeno similar al del ejemplo 1 (formación de una dispersión insoluble en agua) se observó para el producto de ácido graso y poliamina. Los resultados que se obtuvieron se resumen en la tabla 3.

ES 2 280 993 T3

TABLA 3

| Ingrediente | Peso (g) | Observaciones |
|---------------|----------|---|
| Agua | 92,0 | |
| Ácido de coco | 10,35 | |
| TEPA | 2,6 | Dispersión turbia |
| | 3,15 | Dispersión turbia, y tras reposar, tuvo lugar una separación de fase (precipitados formados en el fondo). |

Ejemplo 4

Este ejemplo investigó la solubilidad del PAAS en agua, con la ayuda de un agente solubilizante. Se mezcló una dispersión de PAAS (con ácido LAS y graso como ácido conjugado) con disolución Na-LES (59,5% Na-LES, 10% propilenglicol, 6,5% etanol y resto de agua). El resultado fue una disolución transparente.

TABLA 4

| Ingrediente | Peso (g) | Observaciones |
|----------------|----------|--|
| Agua | 53,24 | |
| Sorbitol | 4,65 | |
| Bórax | 2,3 | |
| Propilenglicol | 1,0 | |
| TEPA | 2,0 | |
| Ácido LAS | 6,25 | Disolución turbia |
| Ácido de coco | 1,0 | Disolución turbia, pH=8,20 |
| Na-LES (59,5%) | 16,88 | Disolución transparente estable, no se observó separación de fase. |

Ejemplo 5

Este ejemplo investigó la interacción entre cargas negativas sobre polímero de policarboxilato y cargas positivas sobre PAAS.

Un agente anti-redeposición basado en poliacrilato es bien conocido por su rendimiento de anti-redeposición de suciedad en el tipo de formulaciones de sal de ácido graso LAS y/o Na. Sorprendentemente, en el caso de las formulaciones PAAS, no se observó este beneficio del rendimiento del polímero. De hecho, la adición de agente anti-redeposición basado en poliacrilato resultó en un efecto adverso en la eliminación de suciedad.

Estos resultados indicaron que hay interacción entre cargas negativas sobre el poliacrilato y cargas positivas sobre PAAS. La interacción destruyó los beneficios de anti-redeposición y la eliminación de suciedad en partículas. Así, las composiciones inventivas excluyen preferiblemente polímeros de policarboxilato u otros polímeros poliiónicos cargados negativamente.

Evaluación de la eliminación de suciedad en partículas (medición del índice de liberación de suciedad ("SRI"))

La evaluación de la eliminación de suciedad en partículas se llevó a cabo a partir de un único lavado en agua caliente a 32°C. Se utilizó una metodología de mancha dividida y también se ensayó un detergente de punto de referencia para el fin de comparación. El tejido utilizado en el ensayo fue poliéster. Se utilizó un medidor de reflexión de Hunter para medir L, a y B. Se tomaron estos valores para calcular el Índice SRI utilizando la siguiente ecuación:

ES 2 280 993 T3

$$SRI = 100 - [(L_f - L_i)^2 - (a_f - a_i)^2 - (b_f - b_i)^2]^{1/2}$$

donde los subíndices de “i” y “f” representan los estados inicial y final del lavado.

Los resultados que se obtuvieron se resumen en la tabla 5.

TABLA 5

| Composición | 5-1 | 5-2 |
|---|-----------|-----------|
| Ácido LAS | 6,00 | 6,00 |
| No iónico (C12-C14, 9EO) | 6,60 | 6,60 |
| Ácido graso oleico | 3,00 | 3,00 |
| Ácido graso de coco | 1,00 | 1,00 |
| Na-LES, disolución 59,5% | 16,81 | 16,81 |
| Sorbitol (disolución 70%) | 4,64 | 4,64 |
| Citrato de sodio.2 H ₂ O | 3,00 | 3,00 |
| TEPA | 2,00 | 2,00 |
| Agente anti-redeposición (base de poliacrilato) | | 0,30 |
| Propilenglicol | 1,00 | 0 |
| Agua y otros | Hasta 100 | Hasta 100 |
| SRI (Índice de eliminación de suciedad) | 77,50 | 67,49 |

Ejemplo 6 y ejemplos comparativos 6A Y 6B

Los ejemplos 6, 6A y 6B investigaron el rendimiento de espumado del PAAS (ejemplo 6) comparado con mezclas NA-LAS/TEPA (ejemplos 6A y 6B). El ejemplo 6A (fuera del alcance de la invención) se preparó añadiendo TEPA al final del proceso (cuando ya se formó Na-LAS) y 6B (también fuera del alcance de la invención) fue sin TEPA.

Las propiedades de espumado con una disolución de tensioactivo a una concentración de 0,23% en peso se midió por el uso del método Ross-Mile descrito en la normal ASTM D 1173-53. Los resultados que se obtuvieron se resumen en la tabla 6.

(Tabla pasa a página siguiente)

TABLA 6

| Ejemplo | 6 | 6A | 6B |
|-------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Ácido alquilbencenosulfónico | 6,00 | 6,00 | 6,00 |
| No iónico (C12-C14, 9EO) | 6,60 | 6,60 | 6,60 |
| Ácido graso oleico | 3,00 | 3,00 | 3,00 |
| Ácido graso de coco | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| Na-LES, disolución 59,5% | 16,81 | 16,81 | 16,81 |
| Propilenglicol | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| Etanol | 0,65 | 0,65 | 0,65 |
| Sorbitol (disolución 70%) | 4,64 | 4,64 | 4,64 |
| Citrato de sodio.2 H ₂ O | 3,00 | 3,00 | 3,00 |
| TEPA | 2,00 | 2,00 | |
| NaOH (50%) | | 2,00 | 1,96 |
| Ácido cítrico.H ₂ O | | 0,65 | 0,00 |
| Propilenglicol | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| Agua y otros | Hasta 100 | Hasta 100 | Hasta 100 |
| Altura de espuma, inicial, mm | 50 | 76 | 73 |
| Altura de espuma, 5 min, mm | 45 | 61 | 49 |

A partir de los resultados de la tabla 6 se puede ver que el ejemplo 6 (dentro del alcance de la invención), una formulación PAAS, tenía la altura de espuma inicial y a los 5 minutos más pequeña. La altura de espuma inicial es un valor determinante, ya que incluso si la espuma se reduce después de 5 minutos, un espumado alto inicial lo hará no adecuado para uso en máquinas de carga frontal.

También se notó que el ejemplo 6 era una disolución transparente, pero cuando se diluyó a una concentración de 0,23%, el ejemplo 6 dio una disolución poco turbia, indicando que la disolución diluida no contiene suficiente cantidad de agente solubilizante para mantener el PAAS soluble. Los ejemplos 6A y 6B (tanto TEPA/Na-LAS como Na-LAS solo, ambos fuera del alcance de la invención) dio una disolución transparente, originalmente y cuando se diluyó.

Ejemplo 7 y ejemplo comparativo 7A

Los ejemplos 7 y 7A investigaron el rendimiento de la formulación PAAS (ejemplo 7) comparado con la mezcla Na-LAS y TEPA (ejemplo 7A).

El ejemplo 7 (dentro del alcance de la invención) se preparó preparando primero una mezcla principal mezclando agua, disolución de sorbitol al 70%, Bórax, propilenglicol, citrato de sodio. Después se disolvió bórax bajo agitación moderada, se añadió TEPA (tetraetilenpentamina) a la mezcla principal. Entonces se añadieron ácido sulfónico y ácido graso de coco a la mezcla principal. Se continuó el mezclado hasta que ambos ácidos estuvieron completamente dispersados y consumidos. Entonces se añadió a la mezcla principal una combinación de LES activo al 59% (alquilétersulfato al 59%, propilenglicol al 10%, etanol al 6,5% y agua) y se continuó el mezclado para formar una disolución homogénea. Después de que se disolvió en tinte F, se añadieron ácido oleico y tensioactivo no iónico (Neodol 25-9). Se continuó el mezclado hasta que se formó una composición de detergente líquida homogénea.

El ejemplo 7A (fuera del alcance de la invención) se preparó siguiendo el mismo procedimiento que en el ejemplo 7, con una diferencia crucial que la disolución de NaOH (50%) se añadió a la mezcla principal justo después de la disolución de bórax y el ajuste del pH por ácido cítrico al final de la preparación, de modo que estuvo presente ácido Na-LAS y graso Na con TEPA en el ejemplo 7A, en vez de tensioactivo PAAS como en el ejemplo 7.

ES 2 280 993 T3

Se midió el SRI como se describió en el ejemplo 4 anterior. Los resultados que se obtuvieron se resumen en la tabla 7.

TABLA 7

| Ejemplo | 7 | 7A |
|------------------------------------|-----------|-----------|
| Ácido LAS | 6,00 | 6,00 |
| No iónico (C12-C14, 9EO) | 6,60 | 6,60 |
| Ácido graso oleico | 3,00 | 3,00 |
| Ácido graso de coco | 1,00 | 1,00 |
| Na-LES, disolución 59,5% | 16,81 | 16,81 |
| Sorbitol (disolución 70%) | 4,64 | 4,64 |
| Citrato de sodio.2H ₂ O | 3,00 | 3,00 |
| TEPA | 2,00 | 2,00 |
| NaOH (50%) | 0,00 | 2,00 |
| Ácido cítrico.H ₂ O | 0,00 | 0,65 |
| Propilenglicol | 1,00 | 1,00 |
| Agua y otros | Hasta 100 | Hasta 100 |
| SRI | 75,56 | 71,39 |
| Citrato extra | 0 | 0,65% |
| PH, condición de lavado | 7,94 | 8,50 |

Como se muestra en la tabla 7, ambos ejemplos 7 y 7A tenían la misma cantidad de TEPA. El ejemplo 7A tenía más citrato y un pH mayor que el ejemplo 7. En general, la presencia de citrato ayuda en la eliminación de suciedad en macha/en partículas y una formulación de pH alto favorece el rendimiento de eliminación de suciedad. Sorprendentemente, se encontró que el ejemplo 7 daba un rendimiento mejor que el ejemplo 7A, a pesar de mayores citrato y pH que el ejemplo 7A. La diferencia fundamental es que el PAAS se formó previamente y se utilizó en el ejemplo 7, mientras que para el ejemplo 7A se formaron y utilizaron Na-LAS y jabón Na en vez de PAAS.

Ejemplos 8-14

Los siguientes ejemplos 8 a 14 (todos dentro del alcance de la invención) se prepararon también siguiendo el procedimiento del ejemplo 7. Las composiciones de los ejemplos que se prepararon se resumen en la tabla 8.

ES 2 280 993 T3

TABLA 8

| Ejemplo | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|---------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Ácido LAS | 5,26 | 6,00 | 5,26 | 6,00 | 6,00 | 6,00 | 6,00 |
| No iónico (C12-C14, 9EO) | 5,79 | 6,00 | 5,79 | 6,00 | 6,00 | 6,00 | 6,00 |
| Ácido graso oleico | 2,63 | 5,00 | 2,60 | 5,00 | 5,00 | 3,00 | 3,00 |
| Ácido graso de coco | 0,88 | | 0,88 | | | 1,00 | 1,00 |
| Na-LES, disolución 59,5% | 14,74 | 13,45 | 16,81 | 13,45 | 13,45 | 16,81 | 16,81 |
| Sorbitol (disolución 70%) | 4,00 | 4,64 | 4,64 | 4,64 | 4,64 | 4,64 | 4,64 |
| Citrato de sodio.2h2o | 2,63 | 3,00 | 3,00 | 3,00 | 3,00 | 3,00 | 3,00 |
| TEPA | 1,75 | 1,20 | | | | 2,00 | 2,00 |
| EDA | | | 1,8 | | | | |
| DETA | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,64 | 0,96 | 1,80 | 0,00 |
| NaOH (50%) | 0,00 | 0,76 | 1,21 | 0,76 | 0,76 | 0,00 | 0,00 |
| MEA | | | | | | | 0,95 |
| Propilenglicol | 1,75 | 0,00 | 1,00 | 0 | 0 | 1,00 | 1,00 |
| Agua y otros | Hasta 100 | Hasta 100 | Hasta 100 | Hasta 100 | Hasta 100 | Hasta 100 | Hasta 100 |
| SRI* | | 82,0 | | 78,5 | 78,9 | | |

*Suciedad en partículas sobre poliéster.

Todos los ejemplos fueron isotrópicos y estables a temperatura ambiente durante al menos 3 meses.

Ejemplo 15 y ejemplo comparativo 15A

Los ejemplos 15 y 15A investigaron la deposición FWA de las composiciones que contenían PAAS de la invención (ejemplo 15) en comparación con las composiciones TEPA-NaLAS fuera del alcance de la invención (ejemplo 15A).

Evaluación de la deposición del agente blanqueador de fluorescencia (FWA)

El FWA es un colorante que absorbe la radiación cercana al ultravioleta (UV) y vuelve a emitir radiación visible (violeta-azul). Esto hace amarillento al material al cual ha sido aplicado para parecer más blanco. La evaluación de la deposición de FWA se llevó a cabo a partir de un único lavado en agua caliente a 32°C. El tejido utilizado en el ensayo fue algodón, nylon, mezcla algodón/poliéster, y tejido (algodón/poliéster/spandex). Se utilizó el Método de Ensayo AATCC 110-2000 para determinar la deposición del FWA. Se utilizó un medidor de reflexión Hunter con luz policromática (espectro completo) y con una distribución de potencia espectral relativa aproximándose a la iluminancia D65 desde 330-700 nm para la medida. Se utilizó un filtro en el borde ultravioleta para insertar el haz de luz incidente. La diferencia entre las medidas tomadas antes y después de la inserción del filtro en el borde ultravioleta proporciona una indicación de la mejora de la blancura aparente debido a la adición de un FWA.

El índice de blancura, W_{10} , se puede calcular mediante

$$W_{10} = Y_{10} + 800 (0,3138 - x_{10}) + 1700 (0,3310 - y_{10})$$

y

$$40 < W_{10} < 5Y_{10} - 280$$

donde Y_{10} , x_{10} , y_{10} son las coordenadas de cromaticidad de la muestra y 0,3138 y 0,3310 son, respectivamente, las coordenadas de cromaticidad x_{10} e y_{10} para el difusor perfecto.

Los valores W_{10} están directamente relacionados con el grado de deposición de FWA. Cuanto mayor es el valor de W_{10} , mayor blancura.

ES 2 280 993 T3

Sorprendentemente, se ha descubierto que la presencia de tensioactivo PAAS en una formulación mejora enormemente la deposición de tinte F sobre un tejido para favorecer la blancura. Las formulaciones se resumen en la tabla 9. Los resultados de la deposición del tinte F que se obtuvieron se resumen en la tabla 9A.

5

TABLA 9

| | | |
|------------------------------------|-----------|-----------|
| Ejemplo | 15 | 15A |
| 10 Ácido LAS | 6,00 | 6,00 |
| No iónico (C12-C14, 9EO) | 6,60 | 6,60 |
| 15 Ácido graso oleico | 3,00 | 3,00 |
| Ácido graso de coco | 1,00 | 1,00 |
| Na-LES, disolución 59,5% | 16,81 | 16,81 |
| 20 Sorbitol (disolución 70%) | 4,64 | 4,64 |
| Citrato de sodio.2H ₂ O | 3,00 | 3,00 |
| 25 TEPA | 2,00 | 0,00 |
| NaOH (50%) | 0,00 | 1,96 |
| Propilenglicol | 1,00 | 1,00 |
| 30 Agua y otros | Hasta 100 | Hasta 100 |

TABLA 9A

35

| Ejemplo | 15 | 15A | | |
|---|------------|----------------------|---------------|--|
| Tejido | W_{10}^* | W_{10}^* , TEPA | W_{10}^{**} | Mejora en la deposición de tinte F ^{***} |
| Algodón | 39,04 | 38,12 | 0,92 | 2,41% |
| Mezcla 50/50 (algodón/poliéster) | 49,94 | 46,66 | 3,28 | 7,03% |
| 45 55/35/10 (algodón/poliéster/spandex) | 66,00 | 62,76 | 3,24 | 5,16% |
| Nylon | 7,98 | 6,81 | 1,17 | 17,18% |

* W_{10} : Delta de blancura para tejidos con suciedad en partículas

50

** $DW W_{10} = W_{10}(\text{ejemplo 15}) - W_{10}(\text{ejemplo 15A})$

*** Mejora en la deposición de tinte F = $W_{10} / W_{10}(\text{ejemplo 15A}) * 100\%$

55

La comparación de los resultados de los ejemplos 15 y 15A muestra que la presencia de PAAS favorece enormemente la deposición de FWA.

60

65

REIVINDICACIONES

1. Composición detergente de colada líquida que comprende:

5 (a) desde aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 80% en peso de la composición, de un tensioactivo de amonio polianiónico,

(b) un portador líquido;

10 (c) en el que la composición que contiene menos de 0,0001 N de bases tiene un pKa igual o mayor que 10, diferentes de bases basadas en nitrógeno, comprendiendo la composición además un agente blanqueador fluorescente.

2. Composición de la reivindicación 1, que comprende además un agente solubilizador.

15 3. Composición de la reivindicación 2, en la que la relación en peso del agente solubilizador al tensioactivo de amonio polianiónico está en la gama de desde 1:4 hasta 4:1.

20 4. Composición de la reivindicación 1, en la que la altura de la espuma inicial de la composición es menor que 65 mm.

5. Composición de la reivindicación 1, en la que el tensioactivo de amonio polianiónico se selecciona del grupo que consiste de alquilbencenosulfato de amonio polianiónico, alquilsulfato de amonio polianiónico, sal de ácido graso de amonio polianiónico, alquilpolialcoxisulfato de amonio polianiónico y mezclas de los mismos.

25 6. Composición de la reivindicación 1, en la que la composición está sustancialmente libre de polímero policarboxílico.

30 7. Método de mejorar la eliminación de suciedad de prendas manchadas, comprendiendo el método añadir a una máquina lavadora de colada la composición de la reivindicación 1.

8. Método de mejorar la deposición de un agente blanqueador de fluorescencia sobre prendas, comprendiendo el método añadir a una máquina lavadora de colada la composición de la reivindicación 1.

35 9. Método de lavar colada en una máquina lavadora de carga frontal, comprendiendo el método añadir a una máquina lavadora de colada la composición de la reivindicación 1.

40 10. Composición de la reivindicación 1, en la que el tensioactivo de amonio polianiónico está dispersado en un portador líquido.

11. Composición de la reivindicación 1, en la que el tensioactivo de amonio polianiónico está solubilizado en un portador líquido.

12. Composición de la reivindicación 1, en la que el portador líquido comprende agua.

45 13. Proceso de fabricación de una composición de detergente de colada líquida que comprende un tensioactivo de amonio polianiónico, comprendiendo el proceso:

formar el tensioactivo aniónico polianiónico mezclando un portador líquido con:

50 (a1) desde aproximadamente 0,03% hasta aproximadamente 85% en peso de la composición, de un ácido conjuntado de un tensioactivo aniónico, y

55 (a2) desde aproximadamente 10% hasta aproximadamente 50%, basado en el equivalente molar de la cantidad de ácido conjuntado, de una poliamina;

(a3) en el que la mezcla de (a1) y (a2) se lleva a cabo en la ausencia sustancial de bases distintas de la poliamina.

60 14. Proceso de la reivindicación 13, en el que el proceso comprende además una preparación *in-situ* de sales haciendo reaccionar un ácido con una base en el que la preparación *in-situ* de las sales ocurre o tiene lugar de forma separada de la formación del tensioactivo de amonio polianiónico.

15. Proceso de la reivindicación 14, en el que las sales se seleccionan del grupo que consiste de sales de tensioactivo monoaniónico, sales adyuvantes, sales de agente blanqueador fluorescente, y mezclas de las mismas.

65 16. Proceso de la reivindicación 13, que comprende además añadir bases basadas en nitrógeno adicionales y/u otras bases no de nitrógeno con pKa igual o superior a 10 tras la formación del tensioactivo de amonio polianiónico.

ES 2 280 993 T3

17. Proceso de fabricación de una composición de detergente de colada líquida que comprende un tensioactivo de amonio polianiónico, comprendiendo el proceso:

5 formar simultáneamente el tensioactivo de amonio polianiónico y el tensioactivo monoaniónico mezclando un portador líquido con:

(a1) un ácido conjugado de un tensioactivo aniónico, y

10 (a2) desde aproximadamente 10% hasta aproximadamente 50%, basado en el equivalente molar de la cantidad de ácido conjuntado, de una poliamina, para formar desde aproximadamente 0,1% hasta 99% del tensioactivo de amonio polianiónico;

15 (a3) no superior a una cantidad estequiométrica requerida de una base distinta de la poliamina para reaccionar con el ácido conjugado restante para formar el tensioactivo monoaniónico.

18. Proceso de la reivindicación 17, en el que el proceso comprende además una preparación *in-situ* de sales haciendo reaccionar un ácido con una base en el que la preparación *in-situ* de las sales ocurre o tiene lugar de forma separada de la formación del tensioactivo de amonio polianiónico.

20 19. Proceso de la reivindicación 18, en el que las sales se seleccionan del grupo que consiste de sales de tensioactivo monoaniónico, sales adyuvantes, sales de agente blanqueador fluorescente, y mezclas de las mismas.

25 20. Proceso de la reivindicación 19, que comprende además añadir bases basadas en nitrógeno adicionales y/u otras bases no de nitrógeno con pKa igual o superior a 10 tras la formación del tensioactivo de amonio polianiónico.

30

35

40

45

50

55

60

65