



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 310 387**

51 Int. Cl.:
C11D 3/37 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06075414 .0**

96 Fecha de presentación : **23.02.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1702975**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.09.2006**

54

Título: **Detergente para ropa con tensioactivo monoaniónico de poliamina.**

30

Prioridad: **15.03.2005 US 80876**

73

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

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.01.2009

72

Inventor/es: **Feng-Lung Gordon, Hsu;**
Shui-Ping, Zhu y
Mei, Shi

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.01.2009

74

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

ES 2 310 387 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

Detergente para ropa con tensioactivo monoaniónico de poliamina.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de detergente para ropa que comprenden un tensioactivo monoaniónico de poliamina y un solubilizante.

10 Antecedentes de la invención

Están disponibles para el consumidor numerosos productos de detergente. Sin embargo, existe una necesidad continua del consumidor de mejorar el rendimiento, en especial si esto se puede lograr con coste igual o menor. Específicamente, los consumidores buscan una mejor eliminación de la suciedad, sin tener que pagar un suplemento por dicho beneficio.

Las poliaminas, tal como la tetraetilenpentamina (“TEPA”), son conocidas en la producción de petróleo y operaciones de refino como inhibidores de la corrosión, desemulsionantes, neutralizantes y aditivos funcionales.

Las aplicaciones para ropa usan poliaminas modificadas. Véase, por ejemplo, los documentos WO 00/63334, EP 137615, la patente de EE.UU. 5.669.984, la patente de EE.UU. 4.664.848, WO 99/49009, la patente de EE.UU. 6.121.226, la patente de EE.UU. 4.622.378, el documento US 4548744, WO 2005/078062, WO 2005/026302, US 2005/0059570, US 2005/0197274 y la patente de EE.UU. 4.597.898. Algunos de estos documentos describen composiciones de detergente que también incorporan tensioactivos aniónicos o ácidos grasos, o precursores de tensioactivos aniónicos, en presencia también de agentes cáusticos fuertes que se añaden para producir los tensioactivos aniónicos a partir de los precursores ácidos de tensioactivos aniónicos o sales de ácidos grasos a partir de ácidos grasos.

La presente invención se basa, al menos en parte, en el descubrimiento de que se logra una mejor eliminación de la suciedad cuando los tensioactivos monoaniónicos de poliamina se combinan con un solubilizante dentro de los parámetros de acuerdo con la presente invención.

Resumen de la invención

La presente invención proporciona, en su primer aspecto, una composición de detergente para ropa, que comprende:

(a) de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 80% en peso de la composición, de un tensioactivo monoaniónico de poliamina;

(b) de aproximadamente 0,05% a aproximadamente 20% de un solubilizante seleccionado del grupo que consiste en tensioactivos aniónicos, no iónicos y anfóteros que tienen un HLB mayor que aproximadamente 10,

(c) en la que la relación en peso de ácido conjugado aniónico del tensioactivo monoaniónico de poliamina a solubilizante, WR, es igual o mayor que R, que se define por la ecuación 1:

$$R = 0,22N^2 - 2,23N + 6,07 \quad (1)$$

en el que N es mayor o igual que 2 y es el número de grupos amina en la poliamina.

En otro aspecto, la invención incluye procedimientos para hacer el tensioactivos monoaniónico de poliamina y detergentes para ropa líquidos y granulares que los contienen.

Descripción detallada de la invención

La siguiente descripción detallada y los ejemplos ilustran algunos de los efectos de las composiciones de la invención. Sin embargo, la invención y las reivindicaciones no están limitadas por los mismos.

Excepto en los ejemplos de trabajo y comparativos, o donde se indique explícitamente lo contrario, todos los números en esta descripción que indican cantidades de material o condiciones de reacción, propiedades físicas de materiales y/o uso, deben entenderse modificadas por la palabra “aproximadamente”. Todas las cantidades son en peso de la composición líquida de detergente, salvo que se especifique lo contrario.

Hay que indicar que cuando se especifica cualquier intervalo de concentración, cualquier concentración superior particular se puede asociar con cualquier concentración inferior particular.

Para evitar dudas, la palabra “comprende” se pretende que signifique “incluye” pero no necesariamente “consiste en” o “compuesto de”. En otras palabras, las etapas u opciones listadas no son necesariamente exhaustivas.

ES 2 310 387 T3

“Líquido” tal como se usa en el presente documento significa que una fase continua o una parte predominante de la composición es líquida y que una composición puede fluir a 15°C y superior (es decir, puede incluir sólidos suspendidos). Los geles están incluidos en la definición de composiciones líquidas tal como se usa en el presente documento.

5

“HLB” tal como se usa en el presente documento, es una abreviatura de balance hidrófilo-lipófilo para un tensioactivo. Si un tensioactivo tiene un número mayor de HLB, es más hidrófilo. Los valores de HLB de los tensioactivos comerciales están listados en McCutcheon's Handbook Vol. 1 *Emulsion and Detergent*.

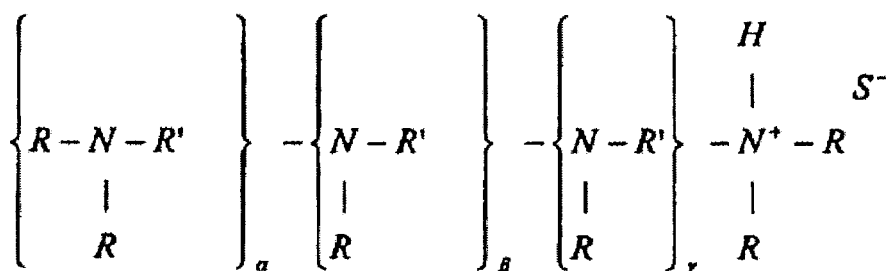
10 Tensioactivo monoaniónico de poliamina (“TMAP”)

Los tensioactivos monoaniónicos de poliamina obtenidos en el procedimiento del presente documento contienen unidades que tienen la fórmula estructural:

15

20

25

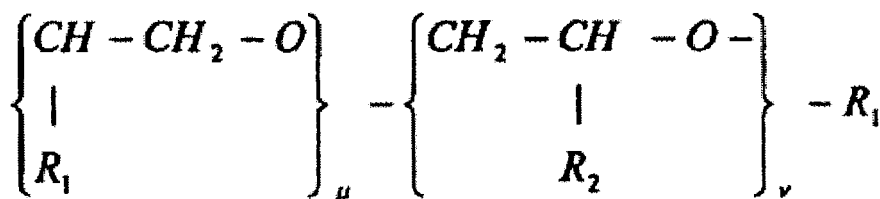


30

en la que R se selecciona entre hidrógeno, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, alquilarilo C₇-C₁₂, alquilenilo C₂-C₁₂, hidroxialquilenilo C₃-C₁₂, dihidroxialquilenilo C₄-C₁₂, dialquilarileno C₈-C₁₂, y

35

40



en el que μ y ν están en el intervalo de 0 a 4 y la suma de μ y ν está entre 1 y 4. R₁ se selecciona entre hidrógeno, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, alquilarilo C₆-C₁₂, alquilenilo C₂-C₁₂, hidroxialquilenilo C₃-C₁₂, dihidroxialquilenilo C₄-C₁₂ y dialquilarileno C₈-C₁₂;

45

R₂ se selecciona entre R₁ y óxido de amina;

50

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

55

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

S⁻ se puede expresar como

60



en el que R₃ se selecciona entre alquilo C₆-C₂₂, alquilenilo C₆-C₂₂, polioxialquilenalquilo C₆-C₂₂, polioxialquilenalquilo C₆-C₂₂, alquilarilo C₆-C₂₂, derivados de resina de trementina, N-acilalquilo C₆-C₂₂; alquilo C₆-C₂₂ α -sulfonado, hidroxialquilo C₆-C₂₂ e hidroxialquilenilo C₆-C₂₂, lineales o ramificados;

65

en el que L⁻ se selecciona entre COO⁻, SO₃⁻, OSO₃⁻, ácido fosfórico, ácido fosforoso, aminoácidos, ácido carboxílico aromático, ácidos de base de azúcar obtenidos de oxidación de monosacáridos y polisacáridos.

ES 2 310 387 T3

Los TMAP preferidos de acuerdo con la presente invención se seleccionan del grupo que consiste en poliamina-alquilbencenosulfonato, poliamina-alquil-sulfato, sal de poliamina-ácido graso, poliamina-alquil-polioxi-sulfato, y mezclas de los mismos.

5 La cantidad de TMAP está interrelacionada con la cantidad de un solubilizante usado en las composiciones líquidas de detergentes, pero en general está en el intervalo de 0,1% a 80%, preferiblemente de 1% a 60%, lo más preferiblemente de 5% a 40%.

Solubilizante

10 A diferencia de las poliaminas, sólo algunos TMAP son solubles en agua, p. ej., etilendiamina-LAS. La mayoría de los TMAP incluidos en las composiciones de la invención son dispersables (no solubles o no completamente solubles) en agua. Por lo tanto, las composiciones de la invención incluyen un solubilizante para el TMAP. Incluso para los TMAP que son solubles en agua, la presencia del solubilizante es muy ventajosa, puesto que el solubilizante también
15 ajusta el balance hidrófilo/lipófilo de la mezcla tensioactiva de TMAP y otros tensioactivos para lograr una mejor eliminación de la suciedad. Para composiciones en polvo u otras composiciones no acuosas, también es necesario un solubilizante para asegurar que el TMAP se disuelve en el agua de lavado, de modo que su detergencia pueda contribuir al lavado de la ropa. El solubilizante se selecciona del grupo de tensioactivos aniónicos, no iónicos y anfóteros que tienen un HLB mayor que 10, preferiblemente mayor que 13.

20 Se describen a continuación con detalle tensioactivos aniónicos, no iónicos y anfóteros. Cualquiera de estos son adecuados como solubilizantes, siempre que tengan el HLB requerido. Los solubilizantes preferidos se seleccionan de etoxilatos de alcoholes (tales como alcanos C8-C18 con 5-15 grupos EO) y/o de alquil-polietoxi-sulfato, debido a su capacidad para ayudar en la formación de micelas mixtas, a la vez que tienen una capacidad solubilizante superior.

25 La cantidad del solubilizante depende de la cantidad de TMAP, y se determina asegurando que la relación entre el peso del ácido conjugado aniónico del TMAP y la suma de solubilizantes, WR, es igual o mayor que R, que se define por la ecuación 1:

$$30 \quad R = 0,22N^2 - 2,23N + 6,07 \quad (1)$$

en la que N es igual o mayor que 2 y es el número de grupos amina en la poliamina.

35 La ecuación 1 limita el peso máximo del solubilizante. Demasiado solubilizante destruye el HLB de la mezcla tensioactiva de TMAP y otros tensioactivos, dando como resultado una peor eliminación de la suciedad para lograr una mejor eliminación de la suciedad. Demasiado poco solubilizante da como resultado poca solubilidad del TMAP y por lo tanto, detergencia pobre. Así, la cantidad total del solubilizante (WS) preferiblemente también es mayor que o igual que S definido por la ecuación (2), además de estar dentro de los límites de la ecuación (1).

$$40 \quad S = (0,06N - 0,12)W \quad (2)$$

45 en la que N es mayor que o igual a 2 y es el número de grupos amina en la poliamina y W es el peso del tensioactivo monoaniónico de poliamina.

En general, la cantidad de solubilizante es de 0,05 a 20% en peso de la composición, preferiblemente de 0,05 a 10%, lo más preferiblemente de 0,1 a 5%, siempre que la cantidad cumpla la ecuación 1.

50 *Procedimiento para hacer TMAP y composiciones líquidas*

La composición se prepara preferiblemente poniendo en contacto una poliamina y un ácido conjugado de un tensioactivo aniónico en presencia de un vehículo líquido, preferiblemente agua. Para una composición que comprende tanto TMAP como otros tensioactivos monoaniónicos (p. ej., LAS, PAS, LES, jabón de ácido graso) el contacto del ácido conjugado y las poliaminas y bases distintas de poliaminas puede ser en cualquier orden. Las cantidades de poliamina deben ser iguales o mayores que la cantidad del equivalente molar del ácido conjugado, de lo contrario el producto no sería un TMAP y se formaría una pequeña cantidad de tensioactivo amónico polianiónico (TAPA). En general, el TAPA tiene un grado alto de hidrofobicidad y menor solubilidad comparado con el TMAP. Es muy conveniente usar TMAP en una composición de detergente que requiere una cantidad menor de solubilizante. Después de la formación del TMAP, la composición no debe ponerse en contacto con ninguna base fuerte para evitar la destrucción del TMAP. Por otra parte, la simple mezcla física de una poliamina con una sal de tensioactivo aniónico, p. ej. Na-LAS, puede generar sólo una cantidad despreciable de TMAP, si se forma algo, y los beneficios de eliminación de la suciedad serán menores en comparación con el TMAP preparado por el procedimiento mencionado antes.

65 Si se preparan conjuntamente el TMAP y otras sales tales como tensioactivos aniónicos y/o sales del mejorante, entonces la cantidad de bases distintas de la poliamina tiene que ser igual o menor que una cantidad estequiométrica 1:1 de los ácidos conjugados que forman las sales de mejorador y/o los tensioactivos aniónicos excluyendo el TMAP. El exceso de bases distintas de la poliamina evita la formación de TMAP.

ES 2 310 387 T3

Si la composición también contiene otros tensioactivos, solubilizantes, hidrótrofos, mejorantes y agentes de tamponamiento; estos ingredientes se pueden añadir antes, durante o después del contacto de una poliamina y un ácido conjugado. Sin embargo, la preparación *in situ* de sales, tales como el citrato sódico, haciendo reaccionar el ácido con bases, p. ej., NaOH o KOH, se hace preferiblemente antes de formar el TMAP. Para algunos ingredientes, que son sensibles a ácido, tales como el alquil-éter-sulfato, preferiblemente se añaden después de la formación del TMAP. Como es conocido en la técnica, los ingredientes minoritarios tales como fragancias, enzimas, polímeros funcionales, sistemas de blanqueamiento, colorantes, agentes blanqueantes fluorescentes y conservantes, preferiblemente se dosifican después al final de la preparación.

Se puede preparar una composición típica preparando primero una mezcla principal mezclando agua, solución de sorbitol al 70%, bórax, propilenglicol, citrato sódico. Después de disolver el bórax con agitación moderada, se añade una poliamina, p. ej. TEPA (tetraetilenpentamina) a la mezcla principal. Después se añaden ácidos tensioactivos aniónicos, incluyendo ácido graso, a la mezcla principal. El mezclado continúa hasta que ambos ácidos están totalmente dispersos o se han consumido. El tensioactivo aniónico se puede añadir antes, durante o después de la adición de los ácidos tensioactivos aniónicos. Después, se añade un solubilizante, p. ej. alquil-éter-sulfato o tensioactivo aniónico, a la mezcla principal y el mezclado continúa para formar así una solución homogénea. Si está incluido, se añade después el colorante F a la mezcla. El mezclado continúa hasta formarse una composición de detergente líquida homogénea.

Procedimiento para hacer gránulos

Se puede usar cualquier procedimiento de granulación para preparar los gránulos de TMAP. Una de las rutas preferidas es cargar los ingredientes sólidos, p.ej. carbonato, bicarbonato, percarbonato, zeolita, silicato y otros ingredientes sólidos opcionales, p. ej., ácido sólido, en un mezclador de alta cizalladura, seguido del TMAP y un solubilizante. Los ingredientes se granulan con una cizalladura alta hasta obtenerse el tamaño de partículas deseado. En general, tarda aproximadamente de 0,5 a 5 minutos dependiendo de la cizalladura y la relación de aglutinante líquido a sólido. Se puede añadir un agente de separación de capas, p. ej. zeolita, para potenciar la fluidez y reducir la tendencia a apelmazarse. Se pueden añadir después otros ingredientes, p. ej., gránulos de enzimas, agente blanqueante, perfume.

La otra ruta preferida es cargar primero los ingredientes sólidos en una mezcladora de cizalladura baja a media, tal como un granulador de tambor giratorio, un granulador de lecho fluidizado, o un granulador de tanque. Después el TMAP y el solubilizante se pulverizan o hacen gotear sobre el polvo mientras el tambor o tanque rota o el lecho es fluidizado. Se puede añadir un agente de separación de capas, p. ej. zeolita para potenciar la fluidez y reducir la tendencia al apelmazamiento. Después se pueden añadir otros ingredientes, p. ej. gránulos de enzima, agente blanqueante, y perfume.

Ingredientes opcionales

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

Las composiciones de la invención pueden ser líquidas o sólidas. Las composiciones preferidas son líquidas, y en especial acuosas, ya que dichas composiciones son las que más pueden beneficiarse de la combinación de TMAP/solubilizante de la invención. Un vehículo líquido es un líquido a y por encima de 15°C, preferiblemente por encima de 10°C y lo más preferiblemente por encima de 0°C.

Un vehículo líquido típico en las composiciones líquidas de la invención es acuoso, es decir, las composiciones de la invención comprenden en general de 20% a 99,9%, preferiblemente de 40% a 80%, lo más preferiblemente, para lograr el coste óptimo y facilidad de fabricación, de 50% a 70% de agua. Otros componentes líquidos, tales como disolventes, tensioactivos, materiales orgánicos líquidos incluyendo bases orgánicas, y sus mezclas, pueden formar el vehículo líquido.

Los disolventes que pueden estar presentes incluyen, pero no se limitan a alcoholes, tensioactivo, sulfato de alcohol graso etoxilado o mezclas de tensioactivos, alcanolamina, poliamina, otros disolventes polares o no polares y mezclas de los mismos. El vehículo líquido se usa en una cantidad de 20% a 99,9%.

El pH de las composiciones líquidas de la invención en general es igual o mayor que 5,0, preferiblemente mayor que 7,0, lo más preferiblemente mayor que 8,5. Cuando el pH de la composición de la invención es demasiado bajo, una parte de los tensioactivos aniónicos permanecen en su forma de ácido conjugado, en lugar de formar un tensioactivo TMAP. Los ácidos conjugados tienen poca detergencia o en algunos casos se clasifican como suciedad (p. ej. ácidos grasos).

El pH de las composiciones de la invención normalmente está en el intervalo de 5 a 12, preferiblemente es mayor que 7,0, con el fin de lograr la eficacia máxima con un coste mínimo.

Agente blanqueador fluorescente ("ABF")

Las composiciones de la invención preferiblemente incluyen de 0,01% a 2,0%, más preferiblemente de 0,05% a 1,0%, lo más preferiblemente de 0,05% a 0,5% de un agente fluorescente. Los ejemplos de agentes fluorescentes

ES 2 310 387 T3

5 adecuados incluyen, pero no se limitan a derivados de estilbena, pirazolina, cumarina, ácido carboxílico, metino-
ciaminas, dibenzotiofeno-5,5-dióxido-azoles, heterociclos de 5 y 6 miembros en el anillo, composiciones de triazol
y bencidina-sulfona, en especial triazinil-estilbena sustituido sulfonado, bencidina-sulfona, etc. Los más preferidos
son los abrillantadores UV/estables (para composiciones visibles en envases transparentes), tales como derivados de
diestirilbifenilo (Tinopal® CBS-X).

Tensioactivo adicional

10 Las composiciones de la invención pueden, pero no tienen que, contener agentes tensioactivos adicionales además
del TMAP y el solubilizante. Los tensioactivos adicionales se seleccionan del grupo que consiste en tensioactivos
aniónicos, no iónicos, catiónicos, anfólicos y de ion híbrido o mezclas de los mismos. Hay que indicar que si el
tensioactivo cumple el requisito de HLB para el solubilizante como se ha discutido en lo que antecede, su cantidad
está limitada por la ecuación 1. Los tensioactivos fuera del intervalo de HLB para los solubilizantes pueden estar
15 presentes en otras cantidades. Los detergentes tensioactivos preferidos para usar en la presente invención son mezclas
de tensioactivos aniónicos y no iónicos, aunque hay que entender que se puede usar cualquier tensioactivo solo o
combinado con cualquier otro tensioactivo o tensioactivos.

Detergentes tensioactivos aniónicos

20 Los agentes tensioactivos aniónicos que se pueden usar en la presente invención son los compuestos tensioactivos
que contienen un grupo hidrocarburo hidrófobo de cadena larga en su estructura molecular y un grupo hidrófilo, es
decir, un grupo soluble en agua tal como un grupo carboxilato, sulfonato o sulfato o su correspondiente forma ácida.
Los agentes tensioactivos aniónicos incluyen las sales de metales alcalinos (p. ej., sodio y potasio) y de bases basadas
en nitrógeno (p. ej., monoaminas y poliaminas) de (alquilo superior)-arilsulfonatos, alquilsulfonatos, alquil-sulfatos y
25 los alquil-poliéter-sulfatos solubles en agua. También pueden incluir ácido graso o jabones de ácido graso. Uno de los
grupos preferidos de agentes tensioactivos monoaniónicos son las sales de metales alcalinos, amonio o alcanolaminas
de (alquilo superior)-arilsulfonatos, y sales de metales alcalinos, amonio o alcanolaminas de (alquilo superior)-sulfatos
o las sales de poliamina monoaniónicas. Los (alquilo superior)-sulfatos 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 y más preferiblemente
30 de 14 a 18 átomos de carbono. El grupo alquilo en el alquil-arilsulfonato preferiblemente contiene de 8 a 16 átomos
de carbono y más preferiblemente de 10 a 15 átomos de carbono. Un alquil-arilsulfonato particularmente preferido es
el bencenosulfonato C₁₀ a C₁₆ de sodio, potasio o etanolamina, p. ej. el (dodecil lineal)bencenosulfonato de sodio. Los
alquil-sulfatos primarios y secundarios se pueden preparar haciendo reaccionar olefinas de cadena larga con sulfitos o
bisulfitos, p. ej. bisulfito sódico. Los alquilsulfonatos también se pueden preparar haciendo reaccionar hidrocarburos
35 de parafina normal de cadena larga con dióxido de azufre y oxígeno como se describe en las patentes de EE.UU. n°
2.503.280, 2.507.088, 3.372.188 y 3.260.741 para obtener (alquilo superior)-sulfatos normales o secundarios adecua-
dos para el uso como detergentes tensioactivos.

40 El sustituyente alquilo preferiblemente es lineal, es decir alquilo normal, sin embargo, se pueden usar alquil-
sulfonatos de cadena ramificada aunque no son tan buenos con respecto a la biodegradabilidad. El alcano, es decir, el
sustituyente alquilo, puede estar sulfonado en un extremo o puede estar unido, por ejemplo, al átomo de carbono 2 de
la cadena, es decir, puede ser un sulfonato secundario. Se entiende en la técnica que el sustituyente puede estar unido a
cualquier carbono de la cadena de alquilo. Los (alquilo superior)-sulfonatos se pueden usar en forma de sales de metal
alcalino, tal como sodio y potasio. Las sales preferidas son las sales de sodio. Los alquil-sulfonatos preferidos son los
45 (alquilo normal)-sulfonatos de sodio y potasio primarios C₁₀ a C₁₈, siendo más preferida la sal de (alquilo normal)-
sulfonato primario C₁₀ a C₁₅.

50 Se pueden usar mezclas de (alquilo superior)-bencenosulfonato y (alquilo superior)-sulfatos, así como mezclas de
(alquilo superior)-bencenosulfonatos y (alquilo superior)-poliéter-sulfatos.

El sulfato de metal alcalino o etanolamina se puede usar mezclado con el alquilbencenosulfonato en una cantidad
de 0 a 70%, preferiblemente 5 a 50% en peso.

55 Los (alquilo superior)-polietoxi-sulfatos usados de acuerdo con la presente invención pueden tener el alquilo de
cadena normal o ramificada y contienen grupos alcoxi inferiores que pueden contener dos o tres átomos de carbono. Se
prefieren los (alquilo superior normal)-poliéter-sulfatos en cuanto que tienen un grado superior de biodegradabilidad
que el alquilo de cadena ramificada, y los grupos polialcoxi inferiores son preferiblemente los grupos etoxi.

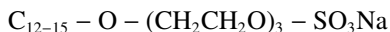
60 Los (alquilo superior)-polietoxi-sulfatos preferidos usados de acuerdo con la presente invención se representan por
la fórmula:



65 en la que R¹ es alquilo C₈ a C₂₀, preferiblemente C₁₀ a C₁₈ y más preferiblemente C₁₂ a C₁₅; p es 1 a 8, preferiblemente
2 a 6, y más preferiblemente 2 a 4; y M es un metal alcalino, tal como sodio y potasio, un catión amonio o poliamina.
Se prefieren las sales de sodio y potasio y poliaminas.

ES 2 310 387 T3

Un (alquilo superior)-sulfato polietoxilado preferido es la sal de sodio de un (alcohol C₁₂-C₁₅)-trietoxi-sulfato que tiene la fórmula:



Los ejemplos de alquil-etoxi-sulfatos adecuados que se pueden usar de acuerdo con la presente invención son (alquilo normal o primario C₁₂₋₁₅)-trietoxi-sulfato, sal de sodio; n-decil-dietoxi-sulfato, sal de sodio; (alquil primario C₁₂)-dietoxi-sulfato, sal de amonio; ; (alquil primario C₁₂)-trietoxi-sulfato, sal de sodio; (alquil primario C₁₅)-tetraetoxi-sulfato, sal de sodio; (alquil primario normal C₁₄₋₁₅)-tri o tetraetoxi-sulfato mixto, sal de sodio; estearil-pentaetoxi-sulfato, sal de sodio; y (alquilo normal primario C₁₀₋₁₈)-trietoxi-sulfato mixto, sal de potasio.

Los (alquilo normal)-etoxi-sulfatos se biodegradan rápidamente y son preferidos. Los alquil-poli(alcoxi inferior)-sulfatos se pueden usar en mezclas entre ellos y/o mezclas con los (alquilo superior)-bencenosulfonatos discutidos antes o alquil-sulfatos.

El (alquilo superior)-polietoxi-sulfato de metal alcalino se puede usar con el alquilbencenosulfonato y/o con un alquil-sulfato, en una cantidad de 0 a 70%, preferiblemente de 5 a 50% y más preferiblemente de 5 a 20% en peso de la composición entera.

Tensioactivos no iónicos

A continuación se describen los tensioactivos no iónicos que se pueden usar en la invención, solos o combinados con otros tensioactivos.

Como es sabido, los tensioactivos no iónicos se caracterizan por la presencia de un grupo hidrófobo y un grupo hidrófilo orgánico y normalmente se producen por condensación de un compuesto hidrófobo alquil-aromático o alifático orgánico con óxido de etileno (de naturaleza hidrófila). Los tensioactivos no iónicos adecuados típicos son los descritos en las patentes de EE.UU. n° 4.316.812 y 3.630.929.

Normalmente, los tensioactivos no iónicos son lipófilos polialcoxilados, en los que el balance hidrófilo-lipófilo deseado se obtiene de la adición de un grupo polialcoxi hidrófilo a un resto lipófilo. Una clase preferida de detergentes no iónicos son los alcoholes alcoxilados en los que el alcohol es de 9 a 20 átomos de carbono y en los que el número de moles de óxido de alquileo (de 2 ó 3 átomos de carbono) es de 3 a 20. De dichos materiales, se prefieren usar 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 de 5 a 9 o de 5 a 12 grupos alcoxi por mol. También se prefiere el alcohol basado en parafina (p. ej., tensioactivos no iónicos de Huntsman o Sassol).

Son ilustrativos de dichos compuestos aquellos en los que el alcohol tiene de 10 a 15 átomos de carbono y que contienen aproximadamente de 5 a 12 grupos óxido de etileno por mol, p. ej., Neodol[®] 25-9 y Neodol[®] 23-6,5, cuyos productos los fabrica la Shell Chemical Company, Inc. Éste es un producto de condensación de una mezcla de alcoholes grasos superiores con una media 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 medio de grupos de óxido de etileno presentes es 6,5. Los alcoholes superiores son alcoholes primarios.

Otra subclase de tensioactivos alcoxilados que se pueden usar contienen una longitud de cadena de alquilo exacta en lugar de una distribución de cadenas de alquilo de los tensioactivos alcoxilados descritos antes. Normalmente, se denominan alcoxilatos de intervalo estrecho. Los ejemplos de estos incluyen las series de tensioactivos Neodol-1[®] fabricadas por la Shell Chemical Company.

Otros tensioactivos no iónicos útiles están representados por la clase comercial de tensioactivos no iónicos bien conocida, comercializada con la marca registrada Plurafac[®] por BASF. Los Plurafacs[®] son los productos de reacción de un alcohol lineal superior y una mezcla de óxidos de etileno y propileno, que contienen una cadena mixta de óxido de etileno y óxido de propileno, terminada por un grupo hidroxilo. Los 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 cualesquiera de los anteriores.

Otro grupo de tensioactivos no iónicos líquidos están disponibles en el comercio en la Shell Chemical Company, Inc., con las marcas comerciales Dobanol[®] o Neodol[®]: Dobanol[®] 9-15 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, los tensioactivos no iónicos preferidos incluyen alcoholes grasos primarios C₁₂-C₁₅ con contenidos de óxido de etileno relativamente estrechos en el intervalo de aproximadamente 6 a 9 moles, y alcoholes grasos C₉ a C₁₁ etoxilados con aproximadamente 5-6 moles de óxido de etileno.

ES 2 310 387 T3

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



en la que R es un radical orgánico monovalente que contiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 30 (preferiblemente de aproximadamente 8 a aproximadamente 18) átomos de carbono; R² es un radical hidrocarbonado divalente que contiene de aproximadamente 2 a 4 átomos de carbono; O es un átomo de oxígeno; y es un número que puede tener un valor medio de 0 a aproximadamente 12 pero que lo más preferiblemente es cero; Z es un resto derivado de un sacárido reductor que contiene 5 ó 6 átomos de carbono; y x es un número que tiene un valor medio de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 (preferiblemente de aproximadamente 1½ a aproximadamente 10).

Un grupo de tensioactivos glicósidos particularmente preferidos para usar en la práctica de esta invención, incluye los de la fórmula anterior en la que R es un radical orgánico monovalente (lineal o ramificado) que contiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 18 (en especial de aproximadamente 8 a 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 1 a aproximadamente 4 (preferiblemente de aproximadamente 1½ a 4). Los tensioactivos no iónicos que se pueden usar incluyen polihidroxiaminas como se discute en la patente de EE.UU. n° 5.312.954 de Letton y col., y aldobionamidas como se discute en la patente de EE.UU. n° 5.389.279 de Au y col.

En general, los tensioactivos no iónicos comprenderían 0-75% en peso, preferiblemente 5 a 50%, más preferiblemente 5 a 25% en peso de la composición.

Se pueden usar mezclas de dos o más tensioactivos no iónicos.

Tensioactivos catiónicos

Se conocen muchos tensioactivos catiónicos en la técnica, y casi cualquier tensioactivo catiónico que tenga al meno un grupo alquilo de cadena larga de 10 a 24 átomos de carbono es adecuado en la presente invención. Dichos compuestos están descritos en "Cationic Surfactants", Jungermann, 1970.

Se describen en detalle tensioactivos catiónicos específicos que se pueden usar como tensioactivos en la presente invención, en la patente de EE.UU. n° 4.497.718.

Como con los tensioactivos no iónicos y aniónicos, las composiciones de la invención pueden usar tensioactivos catiónicos solos o combinados con cualquiera de los otros tensioactivos conocidos en la técnica. Por supuesto, las composiciones pueden no contener tensioactivos catiónicos en absoluto.

Tensioactivos anfóteros

Los tensioactivos sintéticos anfóteros se pueden describir ampliamente como derivados de aminas alifáticas o derivados alifáticos de aminas heterocíclicas secundarias o terciarias en las que el radical alifático puede ser de cadena lineal o ramificada y en el que uno de los sustituyentes alifáticos contiene de aproximadamente 8 a 18 átomos de carbono y al menos uno contiene un grupo aniónico soluble en agua, p. ej., carboxilato, sulfonato, sulfato. Los ejemplos de compuestos que entran en esta definición son 3-(dodecilamino)propionato sódico, 3-(dodecilamino)propano-1-sulfonato sódico, 2-(dodecilamino)etil-sulfato sódico, 2-(dimetilamino)-octadecanoato sódico, 3-(N-carboximetil-dodecilamino)propano-1-sulfonato disódico, octadecil-iminodiacetato disódico, 1-carboximetil-2-undecilimidazol, y N,N-bis(2-hidroxietyl)-2-sulfato-3-dodecoxipropilamina sódico. Se prefiere el 3-(dodecilamino)propano-1-sulfonato sódico.

Los tensioactivos de ion híbrido se pueden describir ampliamente como derivados de aminas secundarias y terciarias, derivados de aminas heterocíclicas secundarias y terciarias, o derivados de amonio cuaternario, fosfonio cuaternario o compuestos de sulfonio terciarios. 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 de aproximadamente 3 a 18 átomos de carbono y al menos un sustituyente alifático que contiene un grupo aniónico solubilizante en agua, p. ej., carboxi, sulfonato, sulfato, fosfato o fosfonato.

Los ejemplos específicos de tensioactivos de ion híbrido que se pueden usar están expuestos en la patente de EE.UU. n° 4.062.647.

La cantidad de tensioactivo adicional usada puede variar de 1 a 85% en peso, preferiblemente de 10 a 50% en peso.

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

ES 2 310 387 T3

Preferiblemente, el tensioactivo no iónico debe comprender, como 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 una relación aniónico:no iónico de 3:1.

5 *Mejorantes/Electrolitos*

Los mejorantes que se pueden usar de acuerdo con esta invención incluyen mejorantes de la detergencia alcalinos convencionales, orgánicos o inorgánicos, que deben usarse con niveles de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 20,0% en peso de la composición, preferiblemente de 1,0% a aproximadamente 10,0% en peso, más preferiblemente de 2% a 5% en peso.

Como electrolito se puede usar cualquier sal soluble en agua. El electrolito también puede ser un mejorante de la detergencia, tal como el mejorante inorgánico tripolifosfato sódico, o puede ser un electrolito no funcional tal como sulfato o cloruro sódico. Preferiblemente el mejorante inorgánico comprende todo o parte del electrolito. Es decir, el término electrolito abarca tanto mejorantes como sales.

Los ejemplos de mejorantes de la detergencia alcalinos inorgánicos que se pueden usar son fosfatos, polifosfatos, boratos, silicatos y también carbonatos de metales alcalinos solubles en agua. Los ejemplos específicos de dichas sales son trifosfatos, pirofosfatos, ortofosfatos, hexametafosfatos, tetraboratos, silicatos y carbonatos de sodio y potasio.

Los ejemplos de sales alcalinas orgánicas mejorantes de la detergencia adecuadas son: (1) amino-policarboxilatos solubles en agua, p. ej. etilendiaminetetraacetatos, nitrilotriacetatos y N-(2 hidroxietil)-nitrilodiacetatos de sodio y potasio; (2) sales de ácido fítico solubles en agua, p. ej. fitatos de sodio y potasio (véase la patente de EE.UU. 2.379.942); (3) polifosfonatos solubles en agua, incluyendo específicamente sales de sodio, potasio y litio del ácido etano-1-hidroxi-1,1-difosfónico; sales de sodio, potasio y litio del ácido metilendifosfónico; sales de sodio, potasio y litio del ácido etilendifosfónico; y sales de sodio, potasio y litio del ácido etano-1,1,2-trifosfónico. Otros ejemplos incluyen sales de metal alcalino del ácido etano-2-carboxi-1,1-difosfónico, ácido hidroximetanodifosfónico, ácido carboxildifosfónico, ácido etano-1-hidroxi-1,1,2-trifosfónico, ácido etano-2-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.

Además, se pueden usar satisfactoriamente mejorantes policarboxilato, incluyendo sales solubles en agua del ácido melítico, ácido cítrico y ácido carboximetiloxisuccínico, iminodisuccinato, sales de polímeros del ácido itacónico y ácido maleico, tartrato-monosuccinato, tartrato-disuccinato y mezclas de los mismos.

El citrato sódico es particularmente preferido para optimizar la función frente al coste, en una cantidad de 0 a 15%, preferiblemente de 1 a 10%.

Se pueden usar determinadas zeolitas o aluminosilicatos. Uno de dichos aluminosilicatos que es útil en las composiciones de la invención es un compuesto hidratado amorfo insoluble en agua de fórmula $\text{Na}_x[(\text{AlO}_2)_y(\text{SiO}_2)]x\text{H}_2\text{O}$, en la que x es un número de 1,0 a 1,2 e y es 1, caracterizándose dicho material amorfo por una capacidad de intercambio de Mg^{++} de aproximadamente 50 mg eq. de CaCO_3/g y un diámetro de partículas de aproximadamente 0,01 micrómetros a aproximadamente 5 micrómetros. Este mejorante de intercambio iónico se describe con más detalle en la patente británica n° 1.470.250.

Un segundo material de intercambio iónico de aluminosilicato sintético insoluble en agua útil en el presente documento es de naturaleza cristalina y tiene la fórmula $\text{Na}_z[(\text{AlO}_2)_y(\text{SiO}_2)]x\text{H}_2\text{O}$, en la que z e y son números enteros de al menos 6; la relación molar de z a y está en el intervalo de 1,0 a aproximadamente 0,5, y x es un número entero de aproximadamente 15 a aproximadamente 264; dicho material de intercambio iónico de aluminosilicato que tiene un diámetro del tamaño de partículas de aproximadamente 0,1 micrómetros a aproximadamente 100 micrómetros; una capacidad de intercambio de ion calcio en una base anhidra de al menos aproximadamente 200 miligramos equivalentes a dureza de CaCO_3 por gramo; y una velocidad de intercambio de calcio en una base anhidra de al menos aproximadamente 2 ppm/minuto/gramo. Estos aluminosilicatos sintéticos están descritos con más detalle en la patente británica n° 1.429.143.

55 *Enzimas*

Se pueden usar una o más enzimas como se describe con más detalle a continuación en las composiciones de la invención.

Si se usa una lipasa, la enzima lipolítica puede ser una lipasa fúngica que puede producir *Humicola Lanuginosa* y *Thermomyces Lanuginosus*, o una lipasa bacteriana que muestra una reacción cruzada inmunológica positiva con el anticuerpo de la lipasa producido por el microorganismo *Chromobacter viscosum var. lipolyticum* NRRL B-3673.

Un ejemplo de lipasa fúngica como se ha definido antes es la lipasa ex *Humicola lanuginosa*, disponible en Amano con el nombre comercial Amano CE; la lipasa ex *Humicola lanuginosa* como se describe en la solicitud de patente europea antes mencionada 0.258.068 (NOVO), así como la lipasa obtenida por clonación del gen de *Humicola lanugi-*

ES 2 310 387 T3

nosa y expresión de este gen en *Aspergillus oryzae*, disponible en el comercio en Novozymes con el nombre comercial "Lipolasa". Esta lipolasa es una lipasa preferida para usar en la presente invención.

5 Aunque se han descrito antes diferentes enzimas lipasas específicas, hay que entender que se puede usar cualquier lipasa que pueda conferir la actividad lipolítica deseada a la composición y no se pretende que la invención esté limitada de ninguna forma por la elección de la enzima lipasa.

10 Las lipasas de esta realización de la invención están incluidas en la composición líquida de detergente en una cantidad tal que la composición final tiene una actividad de enzima lipolítica de 100 a 0,005 UL/ml en el ciclo de lavado, preferiblemente de 25 a 0,05 UL/ml cuando la formulación se dosifica a un nivel de aproximadamente 0,1-10, más preferiblemente 0,5-7, lo más preferiblemente 1-2 g/litro.

15 Naturalmente se pueden usar mezclas de las lipasas anteriores. Las lipasas se pueden usar en su forma no purificada o en una forma purificada, p. ej. purificadas con la ayuda de procedimientos de absorción conocidos, tales como técnicas de absorción en fenil-sefaroasa.

20 Si se usa una proteasa, la enzima proteolítica puede ser de origen vegetal, animal o de microorganismo. Preferiblemente, es de éste último origen, que incluye levaduras, hongos, mohos y bacterias. Se prefieren particularmente las proteasas de tipo subtilisina bacteriana, obtenidas p. ej. de cepas particulares de *B. subtilis* y *B. licheniformis*. Los ejemplos de proteasas disponibles en el comercio adecuadas 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, está en el intervalo de 0,05-50.000 UG/mg. preferiblemente de 0,1 a 50 UG/mg, basado en la composición final. Naturalmente, se pueden usar mezclas de diferentes enzimas proteolíticas.

25 Aunque antes se han descrito diferentes enzimas específicas, hay que entender que se puede usar cualquier proteasa que pueda conferir la actividad proteolítica deseada a la composición y esta realización de la invención no está limitada de ninguna forma por la elección específica de la enzima proteolítica.

30 Además de lipasas o proteasas, hay que entender que también se pueden usar 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 usar junto con cofactores necesarios para promover la actividad enzimática, es decir, se pueden usar en sistemas enzimáticos, si es necesario. Hay que entender también, que las enzimas que tienen mutaciones de diferentes partes (p. ej., enzimas diseñadas para potenciar el rendimiento y/o estabilidad) también están contempladas en la invención.

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

40 Cuando se usa el ion calcio, el nivel de ion calcio debe seleccionarse de modo que haya siempre en la composición un nivel mínimo disponible para la enzima después de permitir la complejación con mejorantes, etc. Se puede usar cualquier sal de calcio soluble en agua como fuente del ion calcio, incluyendo cloruro de calcio, formiato de calcio, acetato de calcio y propionato de calcio. A menudo también está presente en la composición una pequeña cantidad de ion calcio, en general de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 2,5 milimoles por litro, debido al calcio en la suspensión de enzima y el agua de la fórmula.

45 Otro solubilizante de enzima que se puede usar es ácido propiónico o una sal del ácido propiónico capaz de formar ácido propiónico. Cuando se usa, este estabilizante se puede usar en una cantidad de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 15% en peso de la composición.

50 Otro estabilizador de enzima preferido son los polioles que contienen solo átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno. Preferiblemente contienen de 2 a 6 átomos de carbono y de 2 a 6 grupos hidroxilo. Los ejemplos incluyen propilenglicol (en especial 1,2-propanodiol, que es preferido), etilenglicol, glicerol, sorbitol, manitol y glucosa. El poliol en general representa de aproximadamente 0,1 a 25% en peso, preferiblemente de aproximadamente 1,0% a aproximadamente 15%, más preferiblemente de aproximadamente 2% a aproximadamente 8% en peso de la composición.

55 La composición de la presente invención también puede contener opcionalmente de aproximadamente 0,25% a aproximadamente 5%, lo más preferiblemente de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 3% en peso de ácido bórico. El ácido bórico se puede formar, pero preferiblemente no se hace, con un compuesto capaz de formar ácido bórico en la composición. Se prefiere el ácido bórico, aunque son adecuados otros compuestos tales como el óxido bórico, bórax y otros boratos de metal alcalino (p. ej., orto, metal y piroborato sódico y pentaborato sódico). También se pueden usar ácidos bóricos sustituidos (p. ej., ácido fenilborónico, ácido butanoborónico y un ácido p-bromofenilborónico) en lugar de ácido bórico.

60 Un sistema de estabilización preferido es un poliol combinado 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.

ES 2 310 387 T3

Otro sistema de estabilización preferido, en especial para composiciones líquidas, es el sistema de salto de pH como se enseña en la patente de EE.UU. n° 5.089.163 de Aronson y col. Un líquido de acción enérgica de salto de pH es una composición que contiene un sistema de componentes diseñado para ajustar el pH del líquido de tratamiento de lavado. Para lograr los regímenes de pH requeridos, se puede usar un sistema de salto de pH en esta invención para mantener bajo el pH del producto para la estabilidad enzimática en sistemas de múltiples enzimas (p. ej., sistemas de proteasa y lipasa) y que permita que sea moderadamente alto en el lavado para la eficacia de la detergencia. Uno de dichos sistemas es bórax.10H₂O/poliol. El complejo de ion borato y algunos 1,2-poliolios cis cuando se concentran producen una reducción del pH. Tras la dilución, el complejo se disocia liberando el borato libre para elevar el pH. Los ejemplos de poliols que presentan este mecanismo de complejación con bórax incluyen catecol, galactitol, fructosa, sorbitol y pinacol. Por razones económicas, el sorbitol es el poliol preferido.

Se usa el sorbitol o un componente equivalente (es decir, 1,2-poliolios indicados antes) en la formulación de salto de pH en una cantidad de aproximadamente 1 a 25% en peso, preferiblemente 3 a 15% en peso de la composición.

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

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

Otros materiales tales como arcillas, en particular de los tipos insolubles en agua, pueden ser aditivos útiles en las composiciones de esta invención. Es particularmente útil la bentonita. Este material es principalmente montmorillonita que es un silicato de aluminio hidratado en el que aproximadamente 1/6 de los átomos de aluminio pueden estar sustituidos por átomos de magnesio y con los cuales se pueden combinar holgadamente diferentes cantidades de hidrógeno, sodio, potasio, calcio, etc. La bentonita en su forma más purificada (es decir, sin arenilla, arena, etc.) adecuada para detergentes contienen al menos 50% de montmorillonita y por lo tanto su capacidad de intercambio de cationes es al menos aproximadamente 50 a 75 meq por 100 g de bentonita. Las bentonitas preferidas en particular son las bentonitas de Wyoming o el oeste de EE.UU. que han vendido como Thixo-jels 1, 2, 3 y 4, Georgia Kaolin Co. Se sabe que estas bentonitas suavizan productos textiles como se describe en la patente británica n° 401.413 de Marriott y la patente británica n° 461.221 de Marriott y Guam.

Además, puede haber presentes otros varios aditivos o adyuvantes de detergentes en el producto detergente para darle las propiedades adicionales deseadas, sean de naturaleza funcional o estética.

Las mejoras en la estabilidad física y las propiedades de antisedimentación de la composición, se pueden lograr por la adición a la composición de una cantidad pequeña eficaz de una sal de aluminio de un ácido graso superior, p. ej., estearato de aluminio. El agente estabilizante de estearato de aluminio se puede añadir en una cantidad de 0 a 3%, preferiblemente de 0,1 a 2,0% y más preferiblemente de 0,5 a 1,5%.

También se pueden incluir en la formulación, cantidades minoritarias de agentes de antirredeposición o suspensión de la suciedad, p. ej., poli(alcohol vinílico), amidas grasas, carboximetilcelulosa sódica, hidroxipropilmetil-celulosa. Un agente de antirredeposición preferido es la carboximetilcelulosa sódica que tiene una relación molar 2:1 de CM/MC que se vende con el nombre comercial Relatin DM 4050.

También se pueden añadir agentes antiespumantes, p. ej. compuestos de silicio, tales como Silicane® L 7604, en pequeñas cantidades eficaces, aunque hay que indicar que las composiciones de la invención son de baja formación de espuma.

Se pueden usar bactericidas, p. ej., tetraclorosalicilánilida y hexaclorofeno, fungicidas, colorantes, pigmentos (dispersables en agua), conservantes, p. ej. formalina, absorbentes ultravioleta, agentes antiamarilleamiento, tales como carboximetilcelulosa sódica, modificadores del pH y tampones de pH, blanqueadores seguros para el color, perfume y colorantes y agentes de azulamiento tales como Iragon Blue L2D, azul de detergente 472/572 y azul ultramarino.

También se pueden usar polímeros de eliminación de la suciedad y agentes suavizantes catiónicos adicionales.

Preferiblemente, si la composición es líquida, es una composición colorada envasada en el envase transparente/traslúcido ("se ve a través"). Los envases preferidos son botellas transparentes/traslúcidas. "Transparente" tal como se usa 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 más de 30%, lo más preferiblemente más de 40%, de forma óptima más de 50% en la parte visible del espectro (aproximadamente 410-800 nm). Alternativamente, la absorbancia se puede medir como menos de 0,6 (aproximadamente equivalente a 25% de transmitancia) o que tiene una transmitancia mayor que 25% en el que % de transmitancia es igual a: $1/10^{\text{absorbancia}} \times 100\%$. Para los propósitos de la invención, siempre que una longitud de onda en el intervalo de luz visible tenga más de 25% de transmitancia, se considera que es transparente/traslúcido.

Los materiales para botellas transparentes que se pueden usar en esta invención incluyen, pero no se limitan a: polipropileno (PP), polietileno (PE), policarbonato (PC), poliamidas (PA) y/o poli(tereftalato de etileno) (PET), poli (cloruro de vinilo) (PVC); y poliestireno (PS).

ES 2 310 387 T3

Las composiciones líquidas de la invención preferidas que se envasan en envases transparentes incluyen un opacante para impartir un aspecto agradable al producto. La inclusión del opacante es particularmente beneficiosa cuando las composiciones líquidas de detergente en los envases transparentes son coloreadas. El opacante preferido es el copolímero de estireno/acrílico. El opacante se usa en una cantidad de 0,0001 a 1%, preferiblemente de 0,0001 a 0,2%, lo más preferiblemente de 0,0001 a 0,04%.

El envase de 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 tendrá una capacidad máxima de 0,05 a 15 litros, preferiblemente de 0,1 a 5 litros, más preferiblemente de 0,2 a 2,5 litros. Preferiblemente, el envase es adecuado para su manejo fácil. Por ejemplo, el envase puede tener un asa o una parte con unas dimensiones que permitan levantar o llevar fácilmente el envase con una mano. Preferiblemente, el envase tiene un medio adecuado para verter la composición líquida de detergente y un medio para volver a cerrar el envase. El medio para verter puede ser de cualquier tamaño o forma, pero preferiblemente será suficientemente ancho para dosificar convenientemente la composición líquida de detergente. El medio de cierre puede ser de cualquier forma o tamaño, pero normalmente se enroscará o se encajará en el envase para cerrar el envase. El medio de cierre puede ser un tapón que se puede soltar del envase. Alternativamente, el tapón puede quedar unido al envase, esté el envase abierto o cerrado. El medio de cierre también puede estar incorporado en el envase.

Procedimiento de uso

Cuando se usa, la cantidad indicada de la composición (en general en el intervalo de 50 a 200 ml o de 20 a 100 gramos) dependiendo del tamaño de la carga de ropa para lavar, el tamaño y tipo de lavadora, se añade a la lavadora que también contiene agua y la ropa sucia para lavar.

Los siguientes ejemplos específicos ilustran más la invención, pero la invención no está limitada por los mismos.

Evaluación de la eliminación de la suciedad en partículas (medición del índice de eliminación de la suciedad (“IES”)):

La evaluación de la eliminación de la suciedad en partículas se llevó a cabo en un único lavado en agua caliente a 32,2°C. Se usó una metodología de mancha dividida y también se ensayó un detergente de referencia con el propósito de comparar. La tela usada en el ensayo era poliéster. Se usó un medidor de reflexión Hunter para medir L, a y b. Estos valores se recogieron para calcular los valores del índice IES usando la siguiente ecuación:

$$\text{IES} = 100 - [(L_f - L_i)^2 + (a_f - a_i)^2 + (b_f - b_i)^2]^{1/2},$$

donde los subíndices “i” y “f” representan las etapas inicial y final de lavado.

Las abreviaturas en los ejemplos indican lo siguiente:

TEPA:	Tetraetilenpentamina
NA-LAS:	alquilbencenosulfonato sódico
LAS:	ácido alquilbencenosulfónico
Na-LES:	alquilpolietoxisulfato sódico
EDA:	Etilendiamina
DETA:	Dietilentriamina
Neodol® 25-7:	alcohol etoxilado C12-15 7EO
Neodol® 25-9:	alcohol etoxilado C12-15 9EO

Ejemplos 1-6 y ejemplos comparativos A-E

Ejemplos 1-6 (dentro del alcance de la presente invención) y Ejemplos comparativos A-E (que están fuera del alcance de la invención). Estas formulaciones se prepararon mezclando primero LAS y Neodol® 25-9 para formar una solución transparente como premezcla 1. Se dispersaron las poliaminas en agua en un tanque principal, seguido de la adición de la premezcla 1. Después de neutralización, se añadieron otros ingredientes. La poliamina se sustituyó por solución de NaOH para el Ejemplo comparativo A, de modo que no se formó en absoluto TMAP en el Ejemplo A. Los ejemplos B-E tenían una relación en peso del solubilizante al ácido conjugado del TMAP fuera del alcance de la invención. Los resultados que se obtuvieron se resumen en la Tabla 1.

ES 2 310 387 T3

TABLA 1

EJEMPLO	1	2	3	4	5	6	A	B	C	D	E
LAS	10,0	10,0	15,0	7,6	11,0	13,0	10,0	5,0	10,0	6,7	5,0
TEPA	6,3			4,78	6,92	8,14		3,1			
DETA		4,4							3,4		
EDA			2,0							1,3	1,0
NaOH (50%)							2,7				
Neodol@25-7				12,4	9,0	7,0		15,0		13,3	15,0
Neodol@25-9	10	10	5				10,00		10,00		
Varios	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Agua	Hasta 1	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100
solubilizante LAS+	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
IES	64,0	61,6	58,5	60,7	62,0	60,2	52,6	51,2	52,0	50,9	52,2
N	5	4	2	5	5	5	N/E	5	3	2	2
R	0,42	0,67	2,49	0,42	0,42	0,42	N/E	0,42	1,36	2,49	2,49
WR	1	1	3	0,61	1,23	1,84	N/E	0,33	1	0,5	0,33
WR>=R	Si	Si	Si	Si	Si	Si	N/E	No	No	No	No

40 A partir de los resultados de la tabla 1, se puede ver que los Ejemplos 1-6 que tenían valores de WR mayores que sus valores R correspondientes, tenían un rendimiento sustancialmente mejor en la eliminación de la suciedad que el Ejemplo comparativo A (que no contenía TMAP) y también mejor que los Ejemplos comparativos B-E.

45 Los valores de WR de los Ejemplos comparativos B-E son menores que sus correspondientes valores R y su rendimiento es igual o incluso peor que el Ejemplo comparativo A, que no contiene ningún TMAP. Los ejemplos comparativos B-E también tenían un rendimiento sustancialmente peor en la eliminación de la suciedad que los Ejemplos 1-6.

50 Ejemplo 7 y ejemplo comparativo F

Este estudio investigaba la eliminación de mancha en partículas con una formulación en polvo que contenía TMAP, por comparación del Ejemplo 7 (dentro del alcance de la presente invención) y el Ejemplo comparativo F (fuera del alcance de la invención). La formulación del Ejemplo 7 consistía en TEPA-LAS, solubilizante y diferentes mejorantes (es decir, sulfato sódico, carbonato sódico y bisulfato sódico). El ejemplo F tenía las mismas composiciones excepto que el NaOH sustituía a la poliamina, TEPA, como el agente neutralizante. La preparación en polvo consistía en una mezcla activa y una mezcla seca. La mezcla activa se preparó mezclando solubilizante con ácido LAS, seguido de la adición de un agente neutralizante, TEPA o NaOH. La mezcla seca se preparó mezclando los mejorantes entre sí. Finalmente, la mezcla activa y la mezcla seca se mezclaron hasta obtener un polvo uniforme. Los lavados se llevaron a cabo con un Tergometer a 32°C con una dosificación de 0,93 g de producto por litro de agua. Las formulaciones que se prepararon y los resultados que se obtuvieron se resumen en la Tabla 2.

65

ES 2 310 387 T3

TABLA 2

	Ejemplo	7	F
5	Neodol® 25-7	6,7	6,7
	Ácido LAS	8,3	8,3
10	TEPA	5,0	0,0
	NaOH (50%)	0,0	2,1
15	Carbonato sódico	15,0	15,0
	Bisulfato sódico	25,0	25,0
	Sulfato sódico	40,0	40,0
20	IES	55,67	51,29
	N	5	N/E
	R	0,42	N/E
25	WR	0,52	N/E
	WR>=R	Si	N/E

30 A partir de los resultados de la Tabla 2 puede verse que el valor de WR del Ejemplo 7 era mayor que su valor R correspondiente y que el Ejemplo 7 tenía mejores valores de IES que el Ejemplo comparativo F (que no contenía TMAP).

35 Hay que entender que las formas específicas de la invención ilustradas y descritas en el presente documento, se pretende que sean solo representativas. Se pueden hacer cambios, incluyendo pero no limitado a los sugeridos en esta memoria descriptiva, en las realizaciones ilustradas sin salirse de las enseñanzas claras de la descripción. Por consiguiente, debe hacerse referencia a las siguientes reivindicaciones adjuntas en la determinación del alcance completo de la invención.

40

45

50

55

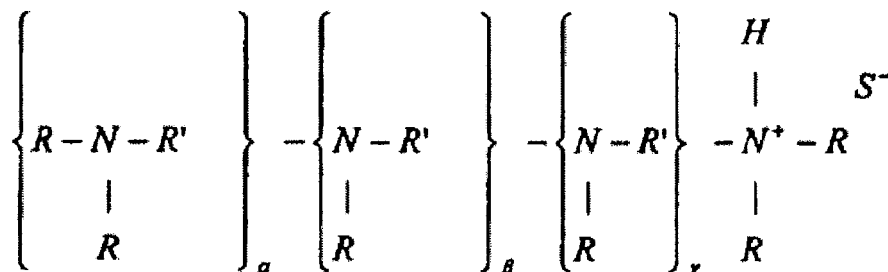
60

65

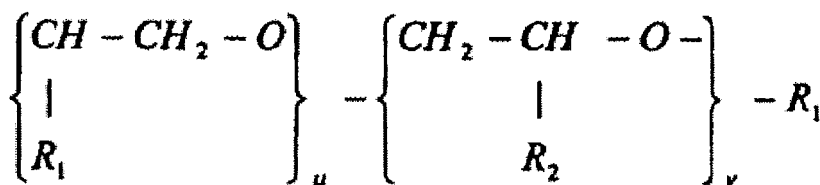
REIVINDICACIONES

1. Una composición de detergente para la ropa que comprende:

(a) de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 80% en peso de la composición, de un tensioactivo monoaniónico de poliamina que tiene la fórmula:



en la que R se selecciona entre hidrógeno, alquilo C₁-C₄, alquilarilo C₇-C₁₂, alquilenilo C₂-C₁₂, hidroxialquilenilo C₃-C₁₂, dihidroxialquilenilo C₄-C₁₂, dialquilarileno C₈-C₁₂, lineales o ramificados, y



en el que μ y ν están en el intervalo de 0 a 4 y la suma de μ y ν está entre 1 y 4; R₁ se selecciona entre hidrógeno, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, alquilarilo C₆-C₁₂, alquilenilo C₂-C₁₂, hidroxialquilenilo C₃-C₁₂, dihidroxialquilenilo C₄-C₁₂ y dialquilarileno C₈-C₁₂;

R₂ se selecciona entre R₁ y óxido de amina;

R' es un conector que conecta los átomos de nitrógeno a la cadena principal y se selecciona entre alquilenilo C₂-C₁₂, alquenalquilenilo C₄-C₁₂, hidroxialquilenilo C₃-C₁₂, en el que el resto hidroxilo puede estar en cualquier posición en la cadena unitaria R' excepto en los átomos de carbono conectados directamente al nitrógeno de la cadena principal de poliamina; dihidroxialquilenilo C₄-C₁₂ en el que los restos hidroxilo pueden ocupar cualesquiera dos de los átomos de carbono de la cadena unitaria R' excepto los átomos de carbono conectados directamente al nitrógeno de la cadena principal;

los valores α , β y γ están entre 0 y 10 y la suma de α y β es mayor o igual que 1;

S⁻ es R₃-L⁻

en el que R₃ se selecciona entre alquilo C₆-C₂₂, alquilenilo C₆-C₂₂, polioxialquilenalquilo C₆-C₂₂, polioxialquilenalquilo C₆-C₂₂, alquilarilo C₆-C₂₂, derivados de resina de trementina, N-acilalquilo C₆-C₂₂; alquilo C₆-C₂₂ α -sulfonado, hidroxialquilo C₆-C₂₂ e hidroxialquilenilo C₆-C₂₂;

en el que L⁻ se selecciona entre COO⁻, SO₃⁻, OSO₃⁻, ácido fosfórico, ácido fosforoso, aminoácidos, ácido carboxílico aromático, ácidos de base de azúcar obtenidos de oxidación de monosacáridos y polisacáridos;

(b) de aproximadamente 0,05% a aproximadamente 20% de un solubilizante seleccionado del grupo que consiste en tensioactivos aniónicos, no iónicos y anfóteros que tienen un HLB mayor que aproximadamente 10;

(c) en la que la relación en peso de ácido conjugado aniónico del tensioactivo monoaniónico de poliamina a solubilizante, WR, es igual o mayor que R, que se define por la ecuación 1:

$$R = 0,22N^2 - 2,23N + 6,07 \tag{1}$$

en el que N es mayor o igual que 2 y es el número de grupos amina en la poliamina.

ES 2 310 387 T3

2. La composición de la reivindicación 1, en la que el tensioactivo monoaniónico de poliamina se selecciona del grupo que consiste en poliamina-alkilbencenosulfonato, poliamina-alkil-sulfato, sal de poliamina-ácido graso, poliamina-alkil-polioxi-sulfato, y mezclas de los mismos.

5 3. Un procedimiento para mejorar la eliminación de suciedad de prendas sucias, comprendiendo el procedimiento añadir en una lavadora para lavar ropa la composición de la reivindicación 1.

4. La composición de la reivindicación 1, en la que la cantidad mínima de solubilizante, WS, es igual o mayor que S definido en la ecuación 2:

$$10 \quad S = (0,06N - 0,12)W \quad (2)$$

15 en la que N es mayor o igual que 2 y es el número de grupos amina en la poliamina y W es el peso del tensioactivo monoaniónico de poliamina.

5. La composición de la reivindicación 1, en la que el valor de HLB del solubilizante es mayor que aproximadamente 13.

20 6. La composición de la reivindicación 1, en la que la composición es una composición líquida de detergente para lavar la ropa.

7. Un procedimiento para fabricar la composición líquida de detergente para lavar la ropa de la reivindicación 6, comprendiendo el procedimiento formar el tensioactivo monoaniónico de poliamina mezclando un vehículo líquido con:

(1) de aproximadamente 0,03% a aproximadamente 85% en peso de la composición, de un ácido conjugado de un tensioactivo aniónico; y

30 (2) una poliamina en una cantidad de aproximadamente igual o mayor que la cantidad estequiométrica 1:1 del ácido conjugado,

35 (3) en el que la cantidad de bases distintas de la poliamina es igual o menor que la cantidad estequiométrica 1:1 de los ácidos conjugados que forman las sales de mejorante y/o los tensioactivos aniónicos, excluyendo el tensioactivo monoaniónico de poliamina.

8. La composición de la reivindicación 1, en la que la composición es una composición granular de detergente para lavar la ropa.

40 9. Un procedimiento para preparar la composición granular de detergente de la reivindicación 8, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

(a) cargar los ingredientes sólidos del detergente en un granulador,

45 (b) añadir antes o durante la granulación un aglutinante sustancialmente no acuoso que comprende:

(1) de aproximadamente 5% a aproximadamente 80% en peso del aglutinante, de tensioactivo monoaniónico de poliamina;

50 (2) de aproximadamente 95% a aproximadamente 20% en peso del aglutinante, de un solubilizante sustancialmente no acuoso para el tensioactivo monoaniónico de poliamina;

55 (3) opcionalmente, de aproximadamente 0% a aproximadamente 20% en peso del aglutinante, de un aglutinante licuable que se puede disolver en agua/se puede dispersar en agua, para formar los gránulos de tensioactivo monoaniónico de poliamina,

(4) opcionalmente, añadir un agente estratificante y/o otros ingredientes minoritarios después de dosificación.

60

65