



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 308 988**

51 Int. Cl.:
C11D 3/20 (2006.01)
C11D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **00952615 .3**
96 Fecha de presentación : **08.08.2000**
97 Número de publicación de la solicitud: **1203066**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.05.2002**

54 Título: **Composiciones detergentes que comprenden hidrótrofos.**

30 Prioridad: **10.08.1999 US 148056 P**
23.08.1999 US 150233 P
27.09.1999 US 156339 P
27.09.1999 US 156340 P
09.03.2000 US 188123 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2008

73 Titular/es: **THE PROCTER & GAMBLE COMPANY**
One Procter & Gamble Plaza
Cincinnati, Ohio 45202, US

72 Inventor/es: **Boutique, Jean-Pol;**
Broeckx, Walter, August, Maria;
Coosemans, Steven, Jozef, Louis;
Gualco, Lorenzo, Matteo, Pierre;
Johnston, James, Pyott;
Tcheou, Eric y
Ingram, David, William

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Composiciones detergentes que comprenden hidrótropos.

5 La presente invención se refiere a composiciones detergentes, especialmente composiciones detergentes para lavado de ropa líquidas, granuladas y en forma de pastilla, que comprenden hidrótropos mejorados, en donde los hidrótropos son moléculas orgánicas en las que dos grupos polares están separados entre sí por al menos 5 átomos de carbono alifático; las composiciones líquidas que contienen dichos hidrótropos tienen una viscosidad, perfil de dilución y comportamiento de disolución que hacen que el producto resulte eficaz y conveniente para usar como composición
10 detergente líquida para lavado de ropa.

Antecedentes de la invención

En los últimos años, ha aumentado la popularidad de productos detergentes en formas distintas a granulados/polvos.
15 Estas formas distintas incluyen líquidos y pastillas.

Los productos detergentes líquidos para lavado de ropa ofrecen numerosas ventajas frente a los productos detergentes secos, en forma de polvo o partículas para el lavado de ropa. Los productos detergentes líquidos para lavado de ropa se pueden medir fácilmente, se disuelven rápidamente en el agua de lavado, no desprenden polvo, pueden ser
20 aplicados fácilmente en dispersiones o soluciones concentradas sobre zonas manchadas de prendas de vestir que se van a lavar y normalmente ocupan menos espacio de almacenamiento que los productos granulados. De forma adicional, los detergentes líquidos para lavado de ropa pueden llevar incorporados en sus formulaciones materiales que se deteriorarían en las operaciones de secado empleadas en la fabricación de productos detergentes granulados o en forma de partículas para lavado de ropa. Dado que los detergentes líquidos para lavado de ropa se consideran normalmente
25 más convenientes para usar que los detergentes granulados para lavado de ropa, tienen bastante buena acogida entre los consumidores.

A pesar de las ventajas de las composiciones detergentes líquidas, los productos granulados conservan numerosas ventajas. Estas ventajas incluyen rendimiento, capacidad de formulación, envasado con menor coste y mayor estabilidad del producto. Las ventajas de estabilidad del producto y capacidad de formulación se derivan en gran medida de la
30 naturaleza de las mezclas granuladas en las que los componentes se pueden estabilizar de forma individual y aislar en partículas antes de ser mezclados con otras partículas. Esta separación física de la composición detergente final permite el uso de materiales que son potencialmente inestables en una composición tales como blanqueadores, enzimas, etc.

Es muy habitual elaborar composiciones detergentes en forma de pastillas mediante compactación de una composición detergente granulada. Dichas pastillas ofrecen a los consumidores la comodidad de uso de una dosificación de detergente medida previamente sin el inconveniente y desorden de medir una cantidad suficiente de una composición
35 detergente granulada para cada lavado. Dichos productos también ofrecen considerable comodidad de uso a aquellos consumidores que lavan sus prendas de vestir fuera o lejos de su residencia (p. ej., en una lavandería operada con fichas o monedas) porque el consumidor solamente tiene que transportar justamente la cantidad de detergente para lavado de ropa que necesita para lavar las prendas de vestir. Se pueden hacer composiciones detergentes en forma de pastilla compactando partículas detergentes.

Un inconveniente de las composiciones detergentes líquidas convencionales ha sido la compatibilidad de ingredientes. Los componentes detergentes para lavado de ropa que pueden ser compatibles entre sí en productos en forma de pastilla y/o granulados, pueden tender a interactuar o reaccionar entre sí en un líquido, especialmente en un entorno
45 líquido acuoso.

Un inconveniente de las composiciones detergentes en forma de polvo/granuladas convencionales ha sido su relativamente poca capacidad de disolución, dispersión y solubilidad.
50

Un inconveniente de las composiciones detergentes en forma de pastilla convencionales ha sido el conflicto entre elaborar las pastillas suficientemente fuertes y duraderas para evitar su rotura durante la fabricación, transporte y/o almacenamiento, y al mismo tiempo elaborar las pastillas de tal manera que las pastillas se disgreguen rápidamente al
55 contacto con agua de lavado.

A raíz de lo anterior, sigue existiendo la necesidad de proporcionar/formular composiciones detergentes líquidas que tengan excelentes capacidad limpiadora y estabilidad composicional y física, además de tener una viscosidad, perfil de dilución y comportamiento de disolución que las hagan útiles y adecuadas para usar como composición
60 detergente líquida para lavado de ropa.

Sumario de la invención

En una primera realización, la presente invención se refiere a una composición detergente para lavado de ropa según la reivindicación 1.
65

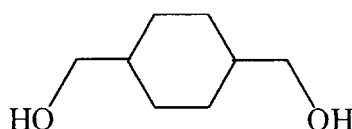
Se ha descubierto ahora en la presente invención que la adición de ciertos hidrótropos a las composiciones detergentes de la invención, tales como composiciones detergentes para lavado de ropa líquidas acuosas y no acuosas,

proporciona un producto detergente líquido que tiene una viscosidad, perfil de dilución y comportamiento de disolución que hace que el producto sea útil y conveniente como composición detergente líquida para lavado de ropa.

Productos líquidos

Los productos detergentes líquidos que contienen estos hidrótrofos demuestran excelente capacidad limpiadora, excelente estabilidad composicional y física y favorable comportamiento reológico del producto. Estos hidrótrofos se pueden clasificar más generalmente como moléculas orgánicas en las que dos grupos polares se separan entre sí mediante al menos 5 átomos de carbono alifático.

Los productos detergentes líquidos pueden ser acuosos o no acuosos. En un aspecto preferido de la presente invención, se proporciona un detergente líquido no acuoso que comprende un hidrótrofo que tiene dos grupos polares separados entre sí por al menos 5 átomos de carbono alifático y de aproximadamente 49% a aproximadamente 99,95% en peso de la composición de una fase líquida no acuosa que contiene tensioactivo y de aproximadamente 1% a aproximadamente 50% en peso de la composición de material en forma de partículas que es prácticamente insoluble en dicha fase líquida y que se selecciona de agentes blanqueantes peroxigenados, activadores del blanqueador, aditivos reforzantes de la detergencia orgánicos, fuentes de alcalinidad inorgánicas y combinaciones de los mismos.



Todas las partes, porcentajes y relaciones utilizados en esta memoria se expresan como porcentaje en peso, salvo que se indique lo contrario.

Descripción detallada de la invención

Definiciones

“Hidrótrofo”: en la presente memoria, “hidrótrofo” significa generalmente un compuesto con la capacidad de aumentar las solubilidades, preferiblemente solubilidades acuosas, de ciertos compuestos orgánicos ligeramente solubles, más preferiblemente “hidrótrofo” se define del siguiente modo (véase S.E. Friberg y M. Chiu, J. Dispersion Science and Technology, 9(5y6), páginas 443 a 457, [1988-1989]):

- Se prepara una solución que comprende 25% en peso del compuesto específico y 75% en peso de agua.
- Después se añade ácido octanoico a la solución en una proporción de 1,6 veces el peso del compuesto específico en solución, estando la solución a una temperatura de 20°C. La solución se mezcla en un vaso de precipitados Sotax con un agitador con hélice que está situado aproximadamente 5 mm sobre el fondo del vaso de precipitados y fijado el mezclador a una velocidad de giro de 20,9 rad/s (200 revoluciones por minuto).
- El compuesto específico es hidrótrofo si el ácido octanoico está completamente disuelto, es decir, si la solución comprende sólo una fase, siendo esta fase una fase líquida.

“No acuoso” o “anhidro”: en la presente memoria, “no acuoso” o “anhidro” se utilizan como sinónimos y describen un fluido en el que el contenido de agua libre es menos de aproximadamente 1%.

“Grupos polares”: en la presente memoria, “grupos polares” se refiere a grupos funcionales que tienen un momento dipolar eléctrico permanente que surge de las cargas parciales de átomos unidos por enlaces polares. El grupo polar en sí puede ser aniónico o no cargado.

“Disolución”: en la presente memoria, “disolución” se refiere a la velocidad en la que el producto detergente se mezcla con agua y libera los ingredientes activos en el lavado.

“Partículas”: en la presente memoria, el término “partículas” significa todo el intervalo de tamaños de un producto detergente final o de un componente o todo el intervalo de tamaños de diferentes partículas, aglomerados o gránulos en un producto detergente final o mezcla de componentes. No se refiere en particular a una fracción de tamaño (es decir, que represente menos de 100% de todo el intervalo de tamaños) de cualquiera de estos tipos de partículas salvo que la fracción de tamaño represente 100% de una partícula discreta en una mezcla de partículas. En cada tipo de componente de partícula de una mezcla, todo el intervalo de tamaños de diferentes partículas de este tipo tienen una composición igual o básicamente similar independientemente de si las partículas están en contacto con otras partículas o no. En los componentes aglomerados, los propios aglomerados son considerados como partículas discretas y cada partícula discreta puede estar compuesta por un conjunto de partículas primarias más pequeñas y composiciones aglutinantes.

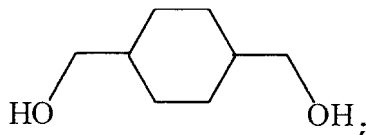
“Media geométrica de diámetro de partículas”: en la presente memoria, la expresión “media geométrica de diámetro de partículas” significa la mediana geométrica de diámetro de la masa de un conjunto de diferentes partículas medida mediante cualquier técnica convencional de medición del tamaño de partículas basado en la masa, preferiblemente mediante tamizado en seco.

“Desviación estándar geométrica” o “separación”: en la presente memoria, la expresión “desviación estándar geométrica” o “separación” de una distribución de tamaño de partículas significa el ancho geométrico de la función log-normal de máximo ajuste a los datos de tamaño de partículas antes mencionados que puede conseguirse mediante la relación entre el diámetro del percentil 84,13 dividido por el diámetro del percentil 50 de la distribución acumulada ($D_{84,13}/D_{50}$); véase Gotoh y col., *Powder Technology Handbook*, págs. 6-11, Meral Dekker 1997.

Hidrótropos

Los hidrótropos descritos en esta sección son un componente esencial de las presentes composiciones detergentes.

Se ha descubierto en la presente invención que la adición de un hidrótopo en el que dos grupos polares están separados entre sí por al menos 5, preferiblemente 6, átomos de carbono alifático. Ejemplos de grupos polares adecuados para su inclusión en el hidrótopo incluyen iones hidroxilo y carboxilo. Un hidrótopo especialmente preferido es 1,4-Ciclohexano dimetanol:



El 1,4-ciclohexano-dimetanol puede estar presente en su configuración *cis*, en su configuración *trans* o en una mezcla de ambas configuraciones.

Productos líquidos

La presente invención comprende composiciones detergentes líquidas para lavado de ropa que son acuosas o no acuosas y que son adecuadas para usar en una lavadora automática o para pretratar suciedades y manchas en tejidos o artículos textiles antes del lavado. Las presentes composiciones detergentes líquidas para lavado de ropa pueden comprender únicamente una fase líquida rica en tensioactivo o pueden contener una fase líquida rica en tensioactivo y una fase sólida en forma de partículas que está suspendida en la fase líquida. Preferiblemente, la fase líquida rica en tensioactivo comprende los hidrótropos y, de forma opcional, diluyentes orgánicos.

Los hidrótropos de la presente invención, cuando se incorporan en productos líquidos de la presente invención, proporcionan el ingrediente clave para evitar la gelificación y/o espesado de las composiciones detergentes líquidas mostradas en la presente invención.

Anteriormente se ha observado gelificación en los productos detergentes líquidos preparados sin los hidrótropos según se define en la presente invención, cuando los productos entran en contacto por primera vez y se diluyen con agua. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que este fenómeno de gelificación es resultado de que el sistema tensioactivo forma fases tensioactivas viscosas (de forma típica fases laminares, esferulíticas o hexagonales) a determinadas concentraciones de tensioactivos y agua. Se ha descubierto una correlación entre la viscosidad del producto: mezcla de agua en el intervalo de dilución crítico en el que se observa gelificación, y la cantidad de fase tensioactiva viscosa formada.

En una realización preferible, las composiciones detergentes son no acuosas, tienen una fase líquida no acuosa rica en tensioactivo y tienen una fase sólida en forma de partículas suspendida en dicha fase líquida. En esta realización, la fase líquida no acuosa que contiene tensioactivo comprenderá generalmente de aproximadamente 49% a 99,95% en peso de las composiciones detergentes de la presente invención. Más preferiblemente, esta fase líquida está estructurada con tensioactivo y comprenderá de aproximadamente 52% a 98,9% en peso de las composiciones. Con máxima preferencia, esta fase líquida no acuosa comprenderá de aproximadamente 55% a 70% en peso de las composiciones de la presente invención. Dicha fase líquida que contiene tensioactivo de este tipo frecuentemente tendrá una densidad de aproximadamente 0,6 a 1,4 g/cc, más preferiblemente de aproximadamente 0,9 a 1,3 g/cc.

Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que los hidrótropos descritos anteriormente evitan la formación de las fases tensioactivas viscosas formadas tras dilución, porque el hidrótopo puede interactuar eficazmente con las capas estructuradas ordenadas de moléculas de tensioactivo, disrumpirlas y fomentar la formación de fases tensioactivas de baja viscosidad isotrópicas.

Estos hidrótropos también proporcionan otras ventajas para mejorar la reología de composiciones detergentes líquidas. Por ejemplo, a menudo resulta difícil incorporar materiales de amina cuaternizada etoxilada en composicio-

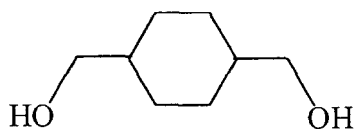
ES 2 308 988 T3

nes detergentes que contienen tensioactivo aniónico porque el material de amina cuaternizada etoxilada hace que el tensioactivo aniónico precipite en la fase líquida haciendo que la composición detergente líquida se espese considerablemente. Sin embargo, es muy deseable incorporar estos agentes de eliminación de suciedad arcillosa/inhibidores de redeposición a un producto detergente líquido porque proporcionan importantes ventajas de rendimiento. Se ha descubierto en la presente invención que incluyendo los hidrótrofos descritos anteriormente se evita la precipitación del tensioactivo aniónico y el espesamiento de la composición que se observan habitualmente y se produce una composición detergente líquida con propiedades reológicas deseables.

Materiales de amina cuaternizada etoxilada se describen más detalladamente a continuación.

Fase líquida que contiene tensioactivo

La fase líquida de las composiciones detergentes líquidas de la presente invención se forma preferiblemente a partir de hidrótrofos, tensioactivos no iónicos y aniónicos y uno o más diluyentes orgánicos.



Diluyentes orgánicos: el componente principal de la fase líquida de las composiciones detergentes de la presente invención comprende uno o más diluyentes orgánicos acuosos o no acuosos. Los diluyentes orgánicos utilizados en esta invención pueden ser líquidos tensioactivos, es decir, surfactantes, o líquidos no tensioactivos denominados en la presente memoria disolventes. El término “disolvente” se utiliza en la presente memoria para referirse a la parte líquida no tensioactiva de las composiciones de la presente invención. Mientras que algunos de los componentes esenciales y/u opcionales de las composiciones de la presente pueden realmente disolverse en la fase líquida que contiene “disolvente”, otros componentes estarán presentes como material en forma de partículas dispersado dentro de la fase líquida que contiene “disolvente”. Así, el término “disolvente” no significa que sea necesario que el disolvente material sea capaz de realmente disolver todos los componentes de la composición detergente añadidos a la misma.

El componente diluyente líquido generalmente comprenderá de aproximadamente 50% a 90%, más preferiblemente de aproximadamente 50% a 80% y con máxima preferencia de aproximadamente 55% a 75%, de una fase líquida que contiene tensioactivo estructurada. Preferiblemente la fase líquida de las composiciones de la presente invención, comprenderá tanto tensioactivos líquidos como disolventes no tensioactivos.

i) *Líquidos tensioactivos:* tipos adecuados de líquidos tensioactivos que se pueden utilizar para formar la fase líquida de las composiciones de la presente invención incluyen los alcoholes alcoxilados, polímeros de bloque de óxido de etileno (EO)-óxido de propileno (PO), polihidroxiamidas de ácido graso, alquilpolisacáridos y similares. Tales tensioactivos normalmente líquidos son aquellos que tienen un HLB en el intervalo de 10 a 16. Los líquidos tensioactivos más preferidos son los tensioactivos no iónicos de tipo alcoxilato de alcohol.

Los alcoxilatos de alcohol son materiales que corresponden a la fórmula general:



en donde R^1 es un grupo alquilo C_8 - C_{16} , m es de 2 a 4 y n está en el intervalo de aproximadamente 2 a 12. Preferiblemente R^1 es un grupo alquilo, que puede ser primario o secundario, que contiene de aproximadamente 9 a 15 átomos de carbono, más preferiblemente de aproximadamente 10 a 14 átomos de carbono. Preferiblemente también los alcoholes grasos alcoxilados serán materiales etoxilados que contienen de aproximadamente 2 a 12 restos óxido de etileno por molécula, más preferiblemente de aproximadamente 3 a 10 restos óxido de etileno por molécula.

Los materiales de tipo alcohol graso alcoxilado útiles en la fase líquida tendrán frecuentemente un balance hidrófilo-lipófilo (HLB) en el intervalo de aproximadamente 3 a 17. Más preferiblemente, el HLB de este material estará en el intervalo de aproximadamente 6 a 15, con máxima preferencia de aproximadamente 8 a 15.

Ejemplos de alcoxilatos de alcohol graso útiles en o como la fase líquida de las composiciones de la presente invención incluirán aquellos preparados a partir de alcoholes de 12 a 15 átomos de carbono y que contienen aproximadamente 7 moles de óxido de etileno. Dichos materiales se han comercializado bajo las marcas comerciales Neodol 25-7 y Neodol 23-6,5 por Shell Chemical Company. Otros Neodol útiles incluyen Neodol 1-5, un alcohol graso etoxilado con un promedio de 11 átomos de carbono en su cadena alquílica con aproximadamente 5 moles de óxido de etileno; Neodol 23-9, un alcohol C_{12} - C_{13} primario etoxilado que tiene aproximadamente 9 moles de óxido de etileno, y Neodol 91-10, un alcohol C_9 - C_{11} primario etoxilado que tiene aproximadamente 10 moles de óxido de etileno. Alcoholes etoxilados de este tipo también se han comercializado por Shell Chemical Company bajo el nombre comercial de Dobanol. Dobanol 91-5 es un alcohol graso C_9 - C_{11} etoxilado con un promedio de 5 moles de óxido de etileno y Dobanol 25-7 es un alcohol graso C_{12} - C_{15} etoxilado con un promedio de 7 moles de óxido de etileno por mol de alcohol graso.

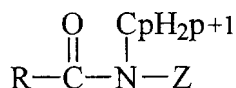
Otros ejemplos de alcoholes etoxilados adecuados incluyen Tergitol 15-S-7 y Tergitol 15-S-9, los cuales son alcoholes etoxilados secundarios lineales comercializados por Union Carbide Corporation. El anterior es un producto de etoxilación mixto de alcohol C_{11} a C_{15} secundario lineal con 7 moles de óxido de etileno y el último es un producto similar pero en el que reaccionan 9 moles de óxido de etileno.

Otros tipos de alcoholes etoxilados útiles en las presentes composiciones son tensioactivos no iónicos de elevado peso molecular, tales como Neodol 45-11, que son productos de condensación de óxido de etileno de alcoholes grasos superiores similares, siendo el alcohol graso superior de 14-15 átomos de carbono y siendo el número de grupos de óxido de etileno por mol de aproximadamente 11. Dichos productos también son comercializados por Shell Chemical Company.

Si se utiliza tensioactivo no iónico de tipo alcoxilato de alcohol como parte de la fase líquida en las composiciones detergentes de la presente invención, preferiblemente estará presente en una medida de aproximadamente 1% a 60% de la fase líquida estructurada de la composición. Más preferiblemente, el componente de tipo alcoxilato de alcohol comprenderá aproximadamente 5% a 40% de la fase líquida estructurada. Con máxima preferencia, un componente de tipo alcoxilato de alcohol comprenderá de aproximadamente 5% a 35% de la fase líquida estructurada de la composición detergente. El uso de alcoxilato de alcohol en estas concentraciones en la fase líquida equivale a una concentración de alcoxilato de alcohol en la composición total de aproximadamente 1% a 60% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 2% a 40% en peso y con máxima preferencia de aproximadamente 5% a 25% en peso, de la composición.

Otro tipo de líquido tensioactivo que se puede utilizar en esta invención son los polímeros de bloque de óxido de etileno (EO) - óxido de propileno (PO). Materiales de este tipo son tensioactivos no iónicos bien conocidos que son comercializados con el nombre comercial Pluronic. Estos materiales se forman añadiendo bloques de restos óxido de etileno a los extremos de cadenas de polipropilenglicol para ajustar las propiedades tensioactivas de los polímeros de bloque resultantes. Tensioactivos no iónicos de tipo polímeros de bloque de EO-PO de este tipo se describen más detalladamente en Davidsohn y Milwidsky; *Synthetic Detergents*, 7ª ed., Longman Scientific and Technical (1987) en las páginas 34-36 y 189-191, y en las patentes US-2.674.619 y US-2.677.700. Se cree también que estos tensioactivos no iónicos de tipo Pluronic funcionan como agentes de suspensión eficaces para el material en forma de partículas que está dispersado en la fase líquida de las composiciones detergentes de la presente invención.

Otro tipo posible de líquido tensioactivo útil en las composiciones de la presente invención comprende tensioactivos de tipo polihidroxiamida de ácido graso. Materiales de este tipo de tensioactivo no iónico son aquellos que se ajustan a la fórmula:



en donde R es un alquilo o alqueno C_{9-17} , p es de 1 a 6 y Z es glicidilo derivado de un azúcar reducido o derivado alcoxilado del mismo. Materiales de este tipo incluyen las N-metil glucamidas $C_{12}-C_{18}$. Ejemplos son N-metil N-1-desoxiglucitol cocoamida y N-metil N-1-desoxiglucitol oleamida. Los procesos para fabricar polihidroxiamidas de ácido graso son conocidos y se pueden encontrar, por ejemplo, en las patentes US-2.965.576, concedida a Wilson, y US-2.703.798, concedida a Schwartz, cuyas descripciones se incorporan como referencia en la presente memoria. Los materiales en sí y su preparación también se describen más detalladamente en la patente US-5.174.937, concedida a Honsa el 26 de diciembre de 1992.

Las composiciones detergentes de la presente invención también pueden contener tipos aniónicos, catiónicos y/o anfóteros. En una realización preferida, en la que la fase líquida es no acuosa, la fase líquida se prepara combinando los diluyentes líquidos orgánicos no acuosos descritos en la presente invención con un tensioactivo que generalmente, aunque no necesariamente, se selecciona para añadir estructura a la fase líquida no acuosa de las composiciones detergentes de la presente invención. Los tensioactivos estructurantes pueden ser de los tipos aniónicos, no iónicos, catiónicos y/o anfóteros. Por lo tanto, los tensioactivos descritos a continuación se pueden añadir por sus atributos surfactantes únicamente o por aquellos atributos y por su capacidad estructurante.

Los tensioactivos preferidos son los tensioactivos aniónicos tales como los alquilsulfatos, los alquilsulfatos polialcoxilados y los alquilbenceno sulfonatos lineales. Otro tipo común de material tensioactivo aniónico que se puede añadir de forma opcional a las composiciones detergentes de la presente invención como estructurante comprende tensioactivos aniónicos de tipo carboxilato. Los tensioactivos aniónicos de tipo carboxilato incluyen los alquilalcoxicarboxilatos $C_{10}-C_{18}$ (especialmente los etoxicarboxilatos EO 1 a 5) y los sarcosinatos $C_{10}-C_{18}$, especialmente oleoil-sarcosinato. Otro tipo común de material tensioactivo aniónico que se puede emplear como estructurante comprende otros tensioactivos aniónicos sulfonados tales como los parafina sulfonatos C_8-C_{18} y los olefina sulfonatos C_8-C_{18} . Los tensioactivos aniónicos estructurantes generalmente comprenderán de aproximadamente 1% a 30% en peso de las composiciones de la presente invención.

ES 2 308 988 T3

Como se ha indicado, un tipo preferido de tensioactivo aniónico estructurante comprende tensioactivos aniónicos de tipo alquilsulfato primario o secundario. Dichos tensioactivos son aquellos producidos por la sulfatación de alcoholes grasos C₈-C₂₀ superiores.

5 Los tensioactivos de tipo alquilsulfato primario convencionales tienen la fórmula general

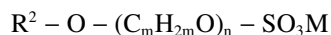


10 en donde R es de forma típica un grupo hidrocarbilo C₈-C₂₀ lineal, que puede ser de cadena lineal o de cadena ramificada, y M es un catión hidrosoluble. Preferiblemente R es un alquilo C₁₀₋₁₄ y M es metal alcalino. Con máxima preferencia R es aproximadamente C₁₂ y M es sodio.

15 También se pueden utilizar alquilsulfatos secundarios convencionales, como se ha descrito anteriormente, como tensioactivo aniónico estructurante para la fase líquida de las composiciones de la presente invención.

De utilizarse, los alquilsulfatos generalmente comprenderán de aproximadamente 1% a 30% en peso de la composición, más preferiblemente de aproximadamente 5% a 25% en peso de la composición. En WO 96/10073, publicada el 4 de abril de 1996 y concedida a Kong-Chan y col., se describen más detalladamente composiciones detergentes 20 líquidas no acuosas que contienen alquilsulfatos, agentes blanqueantes peroxigenados y activadores del blanqueador.

Otro tipo preferido de material tensioactivo aniónico que se puede añadir de forma opcional a las composiciones limpiadoras no acuosas de la presente invención como estructurante comprende los alquilsulfatos polialcoxilados. Los alquilsulfatos polialcoxilados se conocen también como alquilsulfatos alcoxilados o alquiléter sulfatos. Tales 25 materiales son aquellos que se corresponden con la fórmula



30 en donde R² es un grupo alquilo C₁₀-C₂₂, m es de 2 a 4, n es de aproximadamente 1 a 15 y M es un catión formador de sales. Preferiblemente, R² es un alquilo C₁₂-C₁₈, m es 2, n es de aproximadamente 1 a 10 y M es sodio, potasio, amonio, alquilamonio o alcanolamonio. Con máxima preferencia, R² es un C₁₂-C₁₆, m es 2, n es de aproximadamente 1 a 6 y M es sodio. El uso de contraiones de amonio, alquilamonio y alcanolamonio se evita preferiblemente en las composiciones de la presente invención debido a incompatibilidad con agentes blanqueantes peroxigenados.

35 De utilizarse, los alquilsulfatos polialcoxilados generalmente pueden también comprender de aproximadamente 1% a 30% en peso de la composición, más preferiblemente de aproximadamente 5% a 25% en peso de la composición. En la solicitud PCT/US96/04223 de Boutique y col. se describen más detalladamente composiciones detergentes líquidas no acuosas que contienen alquilsulfatos polialcoxilados, junto con polihidroxiamidas de ácido graso.

40 El tipo más preferido de tensioactivo aniónico para usar como estructurante en las composiciones de la presente invención comprende los tensioactivos de tipo alquilbenceno sulfonato lineal (LAS). En particular, tales tensioactivos de tipo LAS se pueden formular en un tipo específico de polvo que contiene tensioactivo aniónico que resulta especialmente útil para su incorporación en las composiciones detergentes líquidas no acuosas de la presente invención. Un 45 polvo de este tipo comprende dos fases distintas. Una de estas fases es insoluble en los diluyentes líquidos orgánicos no acuosos utilizados en las composiciones de la presente invención; la otra fase es soluble en los líquidos orgánicos no acuosos. La fase insoluble de este polvo que contiene tensioactivo aniónico preferido es la que puede dispersarse en la fase líquida no acuosa de las composiciones preferidas de la presente invención y la que forma una red de pequeñas partículas agregadas que permite que el producto final suspenda de forma estable otros materiales sólidos en forma de 50 partículas adicionales en la composición.

Otras descripciones de tensioactivos adecuados, y métodos para preparar tales tensioactivos, se pueden encontrar en la solicitud codependiente de Jay I. Kahn y col. titulada "Preparation of Nonaqueous, Particulate-Containing Liquid Detergent Compositions with Surfactant-Structured Liquid Phase", caso núm. 6150 de P&G que tiene núm. de serie 55 09/202,964, presentada el 23 de diciembre de 1998.

Generalmente, el tensioactivo líquido puede comprender de aproximadamente 25% a 70% de la fase líquida de las composiciones de la presente invención. Más preferiblemente, el tensioactivo líquido comprenderá de aproximadamente 30% a 65% de una fase líquida estructurada. Esto equivale a una concentración de tensioactivo líquido en la 60 composición total de aproximadamente 10% a 70% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 20% a 50% en peso, de la composición. La cantidad de tensioactivo líquido total en la fase líquida no acuosa estructurada con tensioactivo preferida en la presente invención es como se ha descrito anteriormente y será además determinada por el tipo y las cantidades de otros componentes de la composición y por las propiedades de composición deseadas.

65 ii) *Disolventes orgánicos no tensioactivos*: la fase líquida de las composiciones detergentes de la presente invención puede también comprender uno o más disolventes orgánicos no tensioactivos. Tales líquidos no tensioactivos son preferiblemente aquellos de baja polaridad. Para la finalidad de esta invención, líquidos "de baja polaridad" son aquellos que tienen poca, o ninguna, tendencia a disolver uno de los tipos preferidos de material en forma de partículas

utilizado en las composiciones de la presente invención, es decir, los agentes blanqueantes peroxigenados, perborato sódico o percarbonato sódico. Por tanto, los disolventes relativamente polares tales como etanol preferiblemente no se utilizan. Tipos adecuados de disolventes de poca polaridad útiles en las composiciones detergentes líquidas de la presente invención incluyen éteres monoalquílicos inferiores de alquilenglicol, polietilenglicoles de bajo peso molecular, amidas y ésteres metílicos de bajo peso molecular y similares.

Un tipo preferido de disolvente de baja polaridad para usar en las composiciones de la presente invención comprende los alquilenglicoles C₄-C₈ de cadena ramificada o lineal. Materiales de este tipo incluyen hexilenglicol (4-metil-2,4-pentanediol), 1,3-butilenglicol y 1,4-butilenglicol.

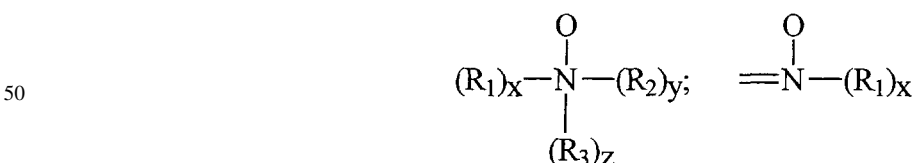
Otro tipo preferido de disolvente de baja polaridad para usar en la presente invención comprende los éteres monoalquílicos C₂-C₆ de monoalquilenglicol, dialquilenglicol, trialquilenglicol o tetraalquilenglicol C₂-C₃. Estos ejemplos específicos de tales compuestos incluyen éter monobutílico de dietilenglicol, éter monobutílico de tetraetilenglicol, éter monoetílico de dipropilenglicol y éter monobutílico de dipropilenglicol. Especialmente preferidos son éter monobutílico de dietilenglicol, éter monobutílico de dipropilenglicol y butoxi-propoxi-propanol (BPP). Los compuestos de este tipo se venden bajo los nombres comerciales Dowanol, Carbitol y Cellosolve.

Otro tipo preferido de disolvente orgánico de baja polaridad útil en la presente invención comprende los polietilenglicoles (PEG) de bajo peso molecular. Materiales de este tipo son aquellos que tienen pesos moleculares de al menos aproximadamente 150. Los más preferidos son los PEG de peso molecular en el intervalo de aproximadamente 200 a 600.

Otro tipo preferido también de disolvente no polar comprende ésteres metílicos de bajo peso molecular. Dichos materiales tienen la fórmula general: R¹-C(O)-OCH₃ en donde R¹ varía de 1 a aproximadamente 18. Ejemplos de ésteres de metilo de bajo peso molecular adecuados incluyen acetato de metilo, propionato de metilo, octanoato de metilo y dodecanoato de metilo.

Los disolventes orgánicos no tensioactivos de baja polaridad generalmente empleados deberían, por supuesto, ser compatibles y no reaccionar con otros componentes de composición, p. ej., blanqueador y/o activadores, utilizados en las composiciones detergentes líquidas de la presente invención. Un componente disolvente de este tipo se utiliza preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 1% a 70% en peso de la fase líquida. Más preferiblemente, un disolvente no tensioactivo de baja polaridad comprenderá de aproximadamente 10% a 60% en peso de una fase líquida estructurada, con máxima preferencia de aproximadamente 20% a 50% en peso, de una fase líquida estructurada de la composición. El uso de disolvente no tensioactivo en estas concentraciones en la fase líquida equivale a una concentración de disolvente no tensioactivo en la composición total de aproximadamente 1% a 50% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 5% a 40% en peso y con máxima preferencia de aproximadamente 10% a 30% en peso, de la composición.

iii) *Mezclas de disolventes tensioactivos y no tensioactivos*: en las realizaciones preferidas que emplean líquidos tensioactivos no acuosos y disolventes no tensioactivos no acuosos, la relación entre líquidos tensioactivo y no tensioactivo, p. ej., la relación entre alcóxido de alcohol y disolvente de baja polaridad, dentro de una fase líquida estructurada que contiene tensioactivo, se puede utilizar para variar las propiedades reológicas de las composiciones detergentes formadas finalmente. Generalmente, la relación de peso entre líquido tensioactivo y disolvente orgánico no tensioactivo estará en el intervalo de aproximadamente 50:1 a 1:50. Más preferiblemente, esta relación estará en el intervalo de aproximadamente 3:1 a 1:3 y con máxima preferencia de aproximadamente 2:1 a 1:2.



55 *Materiales sólidos en forma de partículas*

Además de la fase líquida que contiene tensioactivo, las composiciones detergentes líquidas de la presente invención también comprenden preferiblemente de aproximadamente 1% a 50% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 29% a 44% en peso, de material en forma de partículas de fase sólida adicional que está dispersado y suspendido dentro de la fase líquida. Generalmente, dicho material en forma de partículas tendrá un tamaño en el intervalo de aproximadamente 0,1 a 1.500 micrómetros, más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a 900 micrómetros. Con máxima preferencia, dicho material tendrá un tamaño en el intervalo de aproximadamente 5 a 200 micrómetros.

El material en forma de partículas adicional utilizado en la presente invención puede comprender uno o más tipos de componentes de composición detergente que en forma de partículas son prácticamente insolubles en la fase líquida de la composición. Dichos materiales incluyen agentes blanqueantes peroxigenados, activadores del blanqueador, aditivos reforzantes de la detergencia orgánicos, fuentes de alcalinidad inorgánicas y combinaciones de los mismos. Estos tipos de materiales en forma de partículas que se pueden utilizar se describen detalladamente a continuación; no

obstante, algunos materiales se pueden incluir bien en el componente en forma de partículas o bien en la fase líquida que contiene tensioactivo.

En una realización preferida, el material en forma de partículas comprende el inhibidor de transferencia de colorantes PVNO (véase anteriormente la descripción detallada), un aditivo reforzante de la detergencia de tipo aluminosilicato y otros componentes minoritarios en forma de partículas.

(a) *Agente blanqueante con activadores del blanqueador opcionales*: el tipo más preferido de material en forma de partículas útil en las composiciones detergentes de la presente invención comprende partículas de un agente blanqueante peroxigenado. Estos agentes blanqueadores peroxigenados pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica. Los agentes blanqueadores peroxigenados se utilizan a menudo en combinación con un activador del blanqueador.

Los agentes blanqueadores peroxigenados orgánicos útiles incluyen agentes blanqueadores de tipo ácido percarboxílico y sales del mismo. Entre los ejemplos adecuados de esta clase de agente se encuentra el monoperoxifitalato magnésico hexahidratado, la sal magnésica del ácido metacloroperbenzoico, el ácido 4-nonilamino-4-oxoperoxibutírico y el ácido diperoxidodecanodioico. Este tipo de agentes blanqueadores se describe en la patente US 4.483.781, concedida a Hartman el 20 de noviembre de 1984; la solicitud EP-A-133.354, presentada por Banks y col. y concedida el 20 de febrero de 1985; y la patente US 4.412.934, concedida a Chung y col. el 1 de noviembre de 1983. Agentes blanqueadores altamente preferidos incluyen asimismo el ácido 6-nonilamino-6-oxoperoxicaprico (NAPAA) según se describe en la patente US 4.634.551, concedida el 6 de enero de 1987 a Burns y col.

Asimismo, en las composiciones detergentes de la presente invención pueden usarse agentes blanqueantes peroxigenados inorgánicos en forma de partículas. De hecho se prefieren los agentes blanqueadores inorgánicos. Tales compuestos peroxigenados inorgánicos incluyen materiales de tipo percarbonato y perborato de metal alcalino, más preferiblemente los percarbonatos. Puede usarse, por ejemplo, perborato sódico (por ejemplo, monohidratado o tetrahidratado). Los agentes blanqueadores inorgánicos adecuados pueden incluir también carbonato sódico o potásico peroxihidratado y blanqueantes "percarbonatados" equivalentes, pirofosfato sódico peroxihidratado, urea peroxihidratada y peróxido sódico. Puede usarse también un blanqueador de tipo persulfato (por ejemplo, OXONE, comercializado por DuPont). A menudo, los agentes blanqueadores peroxigenados inorgánicos estarán recubiertos de silicato, borato, sulfato o tensioactivos hidrosolubles. Las partículas de percarbonato recubiertas las comercializan, por ejemplo, diversos distribuidores como FMC, Solvay Interlox, Tokai Denka y Degussa.

Los agentes blanqueadores peroxigenados como, por ejemplo, los perboratos, los percarbonatos, etc., se combinan preferiblemente con activadores del blanqueador, que resultan en la producción *in situ* en solución acuosa (es decir, durante el uso de las composiciones de la presente invención para el lavado/blanqueo de tejidos) del peroxiácido correspondiente al activador del blanqueador. Diferentes ejemplos no limitantes de activadores se describen en la patente US-4.915.854, concedida el 10 de abril de 1990 a Mao y col.; y la patente US-4.412.934, concedida el 1 de noviembre de 1983 a Chung y col. Los activadores típicos son el nonanoiloxibenceno sulfonato (NOBS) y la tetracetililen-diamina (TAED). También pueden usarse mezclas de los mismos. Véase asimismo la patente US 4.634.551, referida anteriormente, para otros blanqueantes y activador típicos útiles en la presente invención.

Otros activadores del blanqueador derivados de amida útiles se describen en la patente US-5.891.838, concedida el 6 de abril de 1999 a Angell y col., y en la solicitud codependiente provisional de Diane Parry titulada "Non-aqueous, Liquid Detergent Compositions Containing Gasified Particulate Matter", caso núm. 7173P de P&G que tiene número de serie 60/088.170, presentada el 5 de junio de 1998.

Si se utilizan agentes blanqueantes peroxigenados como todo o parte del material en forma de partículas adicional, generalmente comprenderán de aproximadamente 1% a 30% en peso de la composición. Más preferiblemente, el agente blanqueante peroxigenado comprenderá de aproximadamente 1% a 20% en peso de la composición. Con máxima preferencia, el agente blanqueante peroxigenado estará presente en una medida de aproximadamente 5% a 20% en peso de la composición. De utilizarse, los activadores del blanqueador pueden comprender de aproximadamente 0,5% a 20%, más preferiblemente de aproximadamente 3% a 10%, en peso de la composición. Frecuentemente, los activadores se emplean de tal manera que la relación molar entre el agente blanqueante y el activador está en el intervalo de aproximadamente 1:1 a 10:1, más preferiblemente de aproximadamente 1,5:1 a 5:1.

(b) *Catalizadores del blanqueador de metal de transición*: otro tipo posible de material en forma de partículas adicional que puede estar suspendido en las composiciones detergentes líquidas de la presente invención comprende catalizadores del blanqueador de metal de transición que fomentan la oxidación catalítica de suciedades y manchas de superficies de tejidos. Tales compuestos están presentes en una cantidad catalíticamente eficaz, preferiblemente de aproximadamente 1 ppb a aproximadamente 99,9%, de forma más típica de aproximadamente 0,001 ppm a aproximadamente 49%, preferiblemente de aproximadamente 0,05 ppm a aproximadamente 500 ppm (en donde "ppb" significa partes por mil millones en peso y "ppm" significa partes por millón en peso), de una composición detergente para lavado de ropa. El catalizador del blanqueador de metal de transición comprende un complejo de un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en Mn(II), Mn(III), Mn(IV), Mn(V), Fe(II), Fe(III), Fe(IV), Co(I), Co(II), Co(III), Ni(I), Ni(II), Ni(III), Cu(I), Cu(II), Cu(III), Cr(II), Cr(III), Cr(IV), Cr(V), Cr(VI), V(III), V(IV), V(V), Mo(IV), Mo(V), Mo(VI), W(IV), W(V), W(VI), Pd(II), Ru(II), Ru(III) y Ru(IV) coordinado con un ligando rígido macropolicíclico, preferiblemente un ligando macropolicíclico unido por puente cruzado, que tiene al menos 4 átomos dadores, al menos dos de los cuales son átomos dadores de cabeza de puente. Estos catalizadores se describen más

específicamente en la solicitud codependiente provisional de Daryle H. Busch y col., titulada “Catalysts and Methods for Catalytic Oxidation”, caso núm. 6524P de P&G que tiene núm. de serie 60/040.629.

(c) *Material reforzante de la detergencia orgánico*: otro tipo posible de material en forma de partículas adicional que puede estar suspendido en las composiciones detergentes líquidas de la presente invención comprende un material reforzante de la detergencia orgánico que sirve para contrarrestar los efectos de la dureza de calcio, o de otro ion, del agua que se producen durante el uso para lavado/blanqueo de las composiciones de la presente invención. Ejemplos de dichos materiales incluyen los citratos, succinatos, malonatos, ácidos grasos, carboximetilsuccinatos, carboxilatos, policarboxilatos y poliácetilcarboxilatos de metal alcalino. Ejemplos específicos incluyen sales de sodio, potasio y litio de ácido oxidisuccínico, ácido melítico, ácidos bencenopolicarboxílicos y ácido cítrico. Otros ejemplos de agentes secuestrantes de tipo fosfonato orgánico tales como los comercializados por Monsanto con el nombre comercial Dequest y alcanohidroxi-fosfonatos. Muy preferidas son las sales citrato.

Otros aditivos reforzantes de la detergencia orgánicos adecuados incluyen los polímeros y copolímeros de elevado peso molecular conocidos por tener propiedades de aditivo reforzante de la detergencia. Por ejemplo, tales materiales incluyen poli(ácido acrílico) adecuado, ácido polimaleico y copolímeros de poli(ácido acrílico)/ácido polimaleico y sus sales, tales como las vendidas por BASF bajo la marca registrada Sokalan que tienen peso molecular en el intervalo de aproximadamente 5.000 a 100.000.

Otro tipo adecuado de aditivo reforzante de la detergencia orgánico comprende las sales solubles en agua de ácidos grasos superiores, es decir, “jabones”. Estos jabones incluyen jabones de metal alcalino tales como sales de sodio, potasio, amonio y alquilamonio de ácidos grasos superiores que contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 24 átomos de carbono y preferiblemente de aproximadamente 12 a aproximadamente 18 átomos de carbono. Los jabones pueden obtenerse mediante saponificación directa de grasas y aceites o mediante neutralización de ácidos grasos libres. Particularmente útiles son las sales de sodio y potasio de las mezclas de ácidos grasos derivadas de aceite de coco y sebo, es decir, sebo de sodio o potasio y jabón de coco.

Si se utilizan como todo o parte del material en forma de partículas adicional, los aditivos reforzantes de la detergencia orgánicos insolubles pueden generalmente comprender de aproximadamente 2% a 20% en peso de las composiciones de la presente invención. Más preferiblemente, tal material reforzante de la detergencia puede comprender de aproximadamente 4% a 10% en peso de la composición.

(d) *Fuentes de alcalinidad inorgánicas*: otro tipo posible de material en forma de partículas adicional que puede estar suspendido en las composiciones detergentes líquidas de la presente invención puede comprender un material que sirva para hacer que las soluciones acuosas de lavado formadas a partir de tales composiciones sean generalmente de naturaleza alcalinas. Tales materiales pueden también actuar o no como aditivos reforzantes de la detergencia, es decir, como materiales que contrarrestan los efectos adversos de la dureza del agua en la capacidad de detergencia.

Ejemplos de fuentes de alcalinidad adecuadas incluyen carbonatos, bicarbonatos, boratos, silicatos y metasilicatos de metal alcalino solubles en agua. Aunque no se prefieren por razones ecológicas, también se pueden utilizar sales fosfato solubles en agua como fuentes de alcalinidad. Estas sales incluyen pirofosfatos, ortofosfatos, polifosfatos y fosfonatos de metal alcalino. De todas estas fuentes de alcalinidad, los carbonatos de metal alcalino tales como carbonato sódico son los más preferidos.

La fuente de alcalinidad, si está en forma de una sal hidratable, también puede servir como desecante en las composiciones detergentes líquidas de la presente invención. La presencia de una fuente de alcalinidad que es también un desecante puede proporcionar ventajas en términos de estabilizar químicamente aquellos componentes de composición tales como agente blanqueante peroxigenado que pueden ser propensos a ser desactivados por agua.

Si se utilizan como todo o parte del componente de material en forma de partículas adicional, la fuente de alcalinidad generalmente comprenderá de aproximadamente 1% a 25% en peso de las composiciones de la presente invención. Más preferiblemente, la fuente de alcalinidad puede comprender de aproximadamente 2% a 15% en peso de la composición. Tales materiales, aunque son solubles en agua, generalmente serán insolubles en las composiciones detergentes no acuosas descritas en la presente invención.

Como se indica a continuación, las composiciones detergentes líquidas acuosas y no acuosas de la presente invención pueden estar en forma de agente blanqueante y/o de otros materiales en forma de partículas como una fase sólida suspendida y dispersa a través de una fase líquida no acuosa, preferiblemente estructurada, que contiene tensioactivo. Generalmente, la fase líquida no acuosa estructurada comprenderá de aproximadamente 49% a 99,95%, más preferiblemente de aproximadamente 52% a 98,5%, en peso de la composición con los materiales sólidos adicionales dispersos que comprenden de aproximadamente 1% a 50%, más preferiblemente de aproximadamente 29% a 44%, en peso de la composición.

Se pueden incorporar muy pequeñas cantidades de agua en las realizaciones no acuosas que contienen partículas de la presente composición detergente líquida. Sin embargo, en tales realizaciones, la cantidad de agua libre no debería ser en ningún caso más de aproximadamente 1% en peso de las composiciones de la presente invención. Más preferiblemente, el contenido de agua de las composiciones detergentes no acuosas de la presente invención comprenderá menos de aproximadamente 1% en peso.

ES 2 308 988 T3

Según se describe en la presente memoria, las composiciones de esta invención también pueden ser utilizadas para formar composiciones detergentes acuosas para lavado de ropa. Componentes adicionales adecuados para usar en una composición detergente líquida acuosa para lavado de ropa se pueden encontrar en las patentes US-5.783.548, concedida a Fredj y col., y US-5.648.327, concedida a Smerznak y col.

Las composiciones detergentes líquidas no acuosas que contienen partículas de la presente invención serán relativamente de viscosidad y fase estables en condiciones de comercialización y uso de tales composiciones. Frecuentemente la viscosidad de las composiciones de la presente invención estará en el intervalo de aproximadamente 0,3 Pa.s (300 cps) a 8 Pa.s (8.000 cps), más preferiblemente de aproximadamente 1 Pa.s (1.000 cps) a 4 Pa.s (4.000 cps). Para la finalidad de esta invención, la viscosidad se mide con un reómetro Carrimed CSL2 a una velocidad de cizallamiento de 20 s^{-1} .

La preparación de composiciones detergentes líquidas no acuosas se trata detalladamente en la solicitud codependiente de Jay I. Kahn y col. titulada "Preparation of Nonaqueous, Particulate-Containing Liquid Detergent Compositions with Surfactant-Structured Liquid Phase", caso núm. 6150 de P&G que tiene número de serie 09/202.964, presentada el 23 de diciembre de 1998.

Una cantidad eficaz de las composiciones detergentes líquidas de la presente invención añadida a agua para formar soluciones acuosas de lavado/blanqueo puede comprender cantidades suficientes para formar de aproximadamente 500 a 10.000 ppm de composición en solución acuosa. Más preferiblemente, de aproximadamente 800 a 8.000 ppm de las composiciones detergentes de la presente invención se proporcionarán en solución acuosa de lavado/blanqueo.

Ingredientes adyuvantes detergentes convencionales opcionales

Además de los componentes de las composiciones de la presente invención descritos anteriormente en la presente memoria, las composiciones detergentes de la presente invención pueden contener, y preferiblemente contendrán, diversos componentes opcionales.

(a) *Aditivos reforzantes de la detergencia inorgánicos*: las composiciones detergentes de la presente invención pueden también contener uno o más tipos de aditivos reforzantes de la detergencia inorgánicos además de los indicados anteriormente en la presente memoria que funcionan también como fuentes de alcalinidad. Tales aditivos reforzantes de la detergencia inorgánicos opcionales pueden incluir, por ejemplo, aluminosilicatos tales como zeolitas. Zeolitas de aluminosilicato, y su uso como aditivos reforzantes de la detergencia, se describen más detalladamente en la patente US-4.605.509, concedida el 12 de agosto de 1986 a Corkill y col. Los silicatos laminares cristalinos, tal como los descritos en la anterior patente US-4.605.509, también son adecuados para usar en las composiciones detergentes de la presente invención. De utilizarse, los aditivos reforzantes de la detergencia inorgánicos opcionales pueden comprender de aproximadamente 2% a 15% en peso de las composiciones de la presente invención.

(b) *Enzimas*: en las formulaciones de la presente invención se pueden incluir enzimas para una amplia variedad de fines de lavado de ropa como, por ejemplo, para eliminar manchas basadas en proteínas, hidratos de carbonos o triglicéridos o para inhibir transferencias de tintes o regenerar los tejidos. Se cree que la adición de los hidrótropos especiales descritos anteriormente mejorará el rendimiento de enzimas existentes en una composición detergente. Esto se debe a que los hidrótropos aumentan la velocidad de disolución de la composición detergente, la velocidad en la que las enzimas entran en contacto con agua y se activan también aumentará y las correspondientes ventajas deterativas proporcionadas por las enzimas activadas también aumentará. Este comportamiento se observa tanto en composiciones detergentes acuosas y no acuosas.

Las enzimas que se incorporan incluyen proteasas, amilasas, lipasas, mananasa, celulasas y peroxidasas, así como mezclas de las mismas. También se pueden incluir otros tipos de enzimas. Éstas pueden ser de cualquier origen apropiado como, p. ej., vegetal, animal, bacteriano, fúngico y de levadura. Sin embargo, su elección viene dictada por varios factores como los valores óptimos de actividad de pH y/o estabilidad, termoestabilidad, estabilidad frente a detergente activos, aditivos reforzantes de la detergencia, etc. A este respecto se prefieren las enzimas bacterianas o fúngicas, tales como las amilasas y proteasas bacterianas y las celulasas fúngicas.

Las enzimas se incorporan normalmente a niveles suficientes como para proporcionar hasta aproximadamente 5 mg en peso, de forma más típica de aproximadamente 0,01 mg a aproximadamente 3 mg, de enzima activa por gramo de la composición. Dicho de otra manera, las composiciones de la presente invención comprenderán de forma típica de aproximadamente 0,001% a aproximadamente 5%, preferiblemente 0,01%-1,0%, en peso de una preparación comercial de enzimas. Las enzimas proteasas están normalmente presentes en dichas preparaciones comerciales a niveles suficientes como para proporcionar de 0,005 a 0,1 unidades Anson (AU; del inglés, Anson unit) de actividad por gramo de composición.

Ejemplos adecuados de proteasas son las subtilisinas que se obtienen de cepas particulares de *Bacillus subtilis* y *Bacillus licheniformis*. Otra proteasa adecuada se obtiene de una cepa de *Bacillus*, que tiene máxima actividad en el intervalo de pH de 8-12, desarrollada y vendida por Novo Industries A/S con el nombre comercial registrado ESPERASE®. La preparación de esta enzima y enzimas análogas se describe en la patente GB-1.243.784 de Novo Industries A/S. Las enzimas proteolíticas adecuadas para eliminar manchas basadas en proteínas disponibles en el

mercado incluyen las ventas bajo los nombres comerciales ALCALASE® y SAVINASE® por Novo Industries A/S (Dinamarca) y MAXATASE® por International Bio-Synthetics, Inc. (Países Bajos). Otras proteasas incluyen la Proteasa A (véase la solicitud EP-130.756, publicada el 9 de enero de 1985) y la Proteasa B (véase la solicitud EP-87303761.8, presentada el 28 de abril de 1987, y la solicitud EP-130.756, Bott y col., publicada el 9 de enero de 1985).

Las amilasas incluyen, por ejemplo, amilasas descritas en la patente GB-1.296.839 (Novo Industries A/S), RAPIDASE® de International Bio-Synthetics, Inc. y TERMAMYL® de Novo Industries A/S.

Las mananasas incluyen las siguientes tres enzimas de degradación de mananos: EC 3.2.1.25 : β -manosidasa, EC 3.2.1.78: endo-1,4- β -manosidasa, denominada en adelante "mananasa" y EC 3.2.1.100 : 1,4- β -manobiosidasa (IUPAC Classification- Enzyme nomenclature, 1992 ISBN 0-12-227165-3 Academic Press).

Más preferiblemente, las composiciones detergentes de la presente invención comprenden una β -1,4-manosidasa (E.C. 3.2.1.78) denominada mananasa. El término "mananasa" o "galactomananasa" representa una enzima mananasa definida según la técnica con el nombre oficial de manano endo-1,4-beta-manosidasa y que tiene los nombres alternativos de beta-mananasa y endo-1,4-mananasa y que cataliza la reacción: hidrólisis aleatoria de uniones 1,4-beta-D-manosídicas en mananos, galactomananos, glucomananos y galactoglucomananos. En particular, las mananasas (EC 3.2.1.78) constituyen un grupo de polisacaridas que degradan mananos y son enzimas capaces de escindir las cadenas de poliosa que contienen unidades de manosa, es decir, que son capaces de escindir enlaces glicosídicos en mananos, glucomananos, galactomananos y galactoglucomananos. Los mananos son polisacáridos que tienen una cadena principal compuesta por β -manosa unida en 1,4; los glucomananos son polisacáridos que tienen una cadena principal o β -manosa y glucosa unidas en 1,4 de forma alternante más o menos regular; los galactomananos y los galactoglucomananos son mananos y glucomananos con ramificaciones laterales de α -galactosa unidas en 1,6. Estos compuestos pueden ser acetilados.

Las enzimas celulasa utilizadas en la composición detergente de la invención se incorporan preferiblemente a niveles suficientes para proporcionar hasta aproximadamente 5 mg en peso, más preferiblemente de aproximadamente 0,01 mg a aproximadamente 3 mg, de enzima activa por gramo de la composición. Dicho de otra manera, las composiciones de la presente invención preferiblemente comprenden de aproximadamente 0,001% a aproximadamente 5%, preferiblemente 0,01%-1,0%, en peso de una preparación de enzimas comercial. La celulasa utilizable en la presente invención incluye celulasa bacteriana o fúngica. Preferiblemente, tendrán un pH óptimo de entre 5 y 9,5. Celulasas adecuadas se describen en la patente US-4.435.307, concedida a Barbesgoard y col. el 6 de marzo de 1984, donde se describe una celulasa fúngica producida a partir de *Humicola insolens* y *Humicola* cepa DSM1800 o un microorganismo que produce celulasa 212 perteneciente al género *Aeromonas* y una celulasa extraída del hepatopáncreas de un molusco marino (*Dolabella Auricula Solander*). Celulasas adecuadas se describen también en GB-A-2.075.028, GB-A-2.095.275 y DE-OS-2.247.832. Además, celulasas especialmente adecuadas para su uso en la presente invención se describen en WO 92-13057 (The Procter & Gamble Company). Con máxima preferencia, las celulasas utilizadas en las composiciones detergentes de la invención se adquieren comercialmente de NOVO Industries A/S bajo los nombres de productos CAREZYME® y CELLUZYME®.

Las enzimas lipasa adecuadas para el uso detergente incluyen las producidas por microorganismos del grupo *Pseudomonas*, como *Pseudomonas stutzeri* ATCC 19.154, como se describe en la patente GB-1.372.034. Véanse también las lipasas en la solicitud de patente JP-53.20487, presentada el 24 de febrero de 1978. Esta lipasa puede adquirirse a Amano Pharmaceutical Co. Ltd., Nagoya, Japón, bajo la marca registrada Lipase P AMANO®, a continuación denominada "Amano-P". Otras lipasas comerciales incluyen AMANO-CES®, lipasas de *Chromobacter viscosum*, p. ej., *Chromobacter viscosum* var. *lipolyticum* NRRLB 3673, comercializadas por Toyo Jozo Co., Tagata, Japón; y otras lipasas de *Chromobacter viscosum* de U.S. Biochemical Corp., EE.UU., y Disoynt Co., Países Bajos, y lipasas de *Pseudomonas gladioli*. La enzima LIPOLASE® derivada de *Humicola lanuginosa* y comercializada por Novo Industries A/S (véase también EPO 341.947) es una lipasa preferida para su uso en la presente invención.

Las enzimas peroxidasa se utilizan junto con fuentes de oxígeno, por ejemplo, percarbonato, perborato, persulfato, peróxido de hidrógeno, etc. Éstas se utilizan para "blanquear la solución", es decir, para evitar la transferencia de colorantes o pigmentos liberados de los sustratos durante las operaciones de lavado a otros sustratos de la solución de lavado. En la técnica se conocen enzimas peroxidasa e incluyen, por ejemplo, peroxidasa de rábano picante, ligninasa y haloperoxidasa tal como cloro-peroxidasa y bromo-peroxidasa. Las composiciones de detergente que contienen peroxidasa se describen, por ejemplo, en la solicitud internacional PCT WO 89/099813, concedida el 19 de octubre de 1989 a O. Kirk y asignada a Novo Industries A/S.

Una amplia gama de materiales enzimáticos y medios para su incorporación a composiciones detergentes sintéticas se describen también en la patente US-3.553.139, concedida el 5 de enero de 1971 a McCarty y col. También se describen enzimas en la patente US-4.101.457, concedida a Place y col. el 18 de julio de 1978, y en la patente US-4.507.219, concedida a Hughes el 26 de marzo de 1985. Materiales enzimáticos útiles para formulaciones detergentes líquidas y para su incorporación en dichas formulaciones se describen en la patente US-4.261.868, concedida a Hora y col. el 14 de abril de 1981. Las enzimas para usar en detergentes pueden estabilizarse mediante diferentes técnicas. Técnicas de estabilización enzimática se describen e ilustran en US-3.600.319, concedida el 17 de agosto de 1971 a Gedge y col., y en la patente EP-0 199 405, solicitud núm. 86200586.5, publicada el 29 de octubre de 1986 de Venegas. Sistemas de estabilización enzimática también se describen, por ejemplo, en la patente US-3.519.570. Las

enzimas añadidas a las composiciones de la presente invención en forma de pellets de enzimas convencionales son especialmente preferidas para su uso en la presente invención. Dichos pellets generalmente tendrán un tamaño en el intervalo de aproximadamente 100 a 1.000 micrómetros, más preferiblemente de aproximadamente 200 a 800 micrómetros, y estarán suspendidos en toda la fase líquida de la composición. Se ha comprobado que los pellets de las composiciones de la presente invención, en comparación con otras formas de enzimas, presentan una estabilidad enzimática especialmente deseable en términos de retención de la actividad enzimática a lo largo del tiempo. Por tanto, las composiciones que utilizan pellets de enzimas no precisan contener estabilizador de enzimas como frecuentemente debe utilizarse cuando se incorporan enzimas en detergentes líquidos acuosos.

(c) *Agentes quelantes*: las composiciones detergentes de la presente invención pueden también contener de forma opcional un agente quelante que sirve para quelar iones de metales, p. ej., hierro y/o manganeso, dentro de las composiciones detergentes de la presente invención. Tales agentes quelantes sirven por tanto para formar complejos con impurezas metálicas de la composición que, de otro modo, tenderían a desactivar componentes de la composición tales como el agente blanqueante peroxigenado. Los agentes quelantes útiles pueden incluir aminocarboxilatos, fosfonatos, amino fosfonatos, agentes quelantes aromáticos polifuncionalmente sustituidos y mezclas de los mismos.

Los amino carboxilatos útiles como agentes quelantes opcionales incluyen etilendiamino-tetraacetatos, N-hidroxi-etiltilen-diamino-triacetatos, nitrilotriacetatos, etilendiamino-tetrapropionatos, trietilen-tetraamino-hexacetatos, dietilen-triamino-pentaacetatos, etilendiamino-disuccinatos y etanoldiglicinas. Se prefieren las sales de metal alcalino de estos materiales.

Los aminofosfonatos son también adecuados para usar como agentes quelantes en las composiciones de la invención cuando en las composiciones detergentes se permiten al menos bajos niveles de fósforo total, e incluyen etilendiamino tetraquis (metilfosfonatos) tales como DEQUEST. Preferiblemente, estos aminofosfonatos no contienen grupos alquilo o alquenilo con más de aproximadamente 6 átomos de carbono.

Agentes quelantes preferidos incluyen ácido hidroxi-etildifosfónico (HEDP), ácido dietilen-triamino-pentaacético (DTPA), ácido etilen-diamino-disuccínico (EDDS) y ácido dipicolínico (DPA) y sales de los mismos. El agente quelante puede, por supuesto, también actuar como aditivo reforzante de la detergencia durante el uso de las composiciones de la presente invención para lavado/blanqueo de tejidos. El agente quelante, de ser empleado, puede comprender de aproximadamente 0,1% a 4% en peso de las composiciones de la presente invención. Más preferiblemente, el agente quelante comprenderá de aproximadamente 0,2% a 2% en peso de las composiciones detergentes de la presente invención.

(d) *Supresores de las jabonaduras*: la supresión de jabonaduras puede ser de particular importancia en la presente invención debido a la alta concentración de la composición detergente. El uso de supresores de las jabonaduras en "procesos de limpieza de alta concentración" se describe más detalladamente en las patentes US-4.489.455 y US-4.489.574.

Como supresores de las jabonaduras puede utilizarse una gran variedad de materiales y los supresores de las jabonaduras son bien conocidos por los expertos en la técnica. Véase, por ejemplo, Encyclopedia of Chemical Technology de Kirk Othmer, 3ª edición, volumen 7, págs. 430-447 (John Wiley y Sons, Inc., 1979). Una categoría de supresores de las jabonaduras de particular interés abarca los ácidos grasos monocarboxílicos y las sales solubles de los mismos. Véase la patente US-2.954.347, concedida el 27 de septiembre de 1960 a Wayne St. John. Los ácidos grasos monocarboxílicos y las sales de los mismos usados como supresores de las jabonaduras tienen de forma típica cadenas hidrocarbónicas de 10 a aproximadamente 24 átomos de carbono, preferiblemente de 12 a 18 átomos de carbono. Las sales adecuadas incluyen las sales de metales alcalinos, tales como las sales de sodio, potasio y litio, y las sales de amonio y de alcanolamonio.

Las presentes composiciones detergentes pueden contener también supresores de las jabonaduras no tensioactivos como, por ejemplo, hidrocarburos de elevado peso molecular, amino triacinas N-alquiladas, fosfatos de monoestearilo, supresores de las jabonaduras de tipo silicona, alcoholes secundarios (p. ej., 2-alquilalcanoles) y mezclas de dichos alcoholes con aceites de silicona. Hidrocarburos supresores de las jabonaduras se describen, por ejemplo, en la patente US-4.265.779, concedida el 5 de mayo de 1981 a Gandolfo y col. Los supresores de las jabonaduras de tipo silicona son bien conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en US-4.265.779, concedida el 5 de mayo de 1981 a Gandolfo y col., y en EP-89307851.9, concedida el 7 de febrero de 1990 a M. S. Starch. Las mezclas de alcoholes y aceites de silicona se describen en las patentes US-4.798.679, US-4.075.118 y EP 150.872

Ejemplos adicionales de todos los supresores de las jabonaduras mencionados anteriormente se pueden encontrar en la solicitud de patente provisional de Pramod K. Reddy titulada "Hydrophilic Index for Aqueous, Liquid Laundry Detergent Compositions containing LAS", presentada como el caso núm. 7332P de P&G en la Patent Cooperation el 6 de noviembre de 1998 y con el número de serie 60/107.477.

El agente controlador de espuma en forma de partículas preferido utilizado en la presente invención contiene un compuesto antiespumante de silicona, un material orgánico y un material de vehículo en el que están depositados el compuesto antiespumante de silicona y el material orgánico. El material de vehículo es preferiblemente una zeolita o almidón natural. El compuesto antiespumante de silicona se selecciona del grupo que consiste en polidiorganosiloxano, sílice sólida y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el material orgánico se selecciona de:

ES 2 308 988 T3

- (a) al menos un ácido graso que tiene una cadena de carbono que contiene de 12 a 20 átomos de carbono, teniendo dicho material orgánico un punto de fusión en el intervalo de 45°C a 80°C y siendo insoluble en agua;
- (b) al menos un alcohol graso que tiene una cadena de carbono que contiene de 12 a 20 átomos de carbono, teniendo dicho material orgánico un punto de fusión en el intervalo de 45°C a 80°C y siendo insoluble en agua;
- (c) una mezcla de al menos un ácido graso y un alcohol graso, teniendo cada uno una cadena de carbono que contiene de 12 a 20 átomos de carbono, teniendo dicho material orgánico un punto de fusión en el intervalo de 45°C a 80°C y siendo insoluble en agua;
- (d) un material orgánico que tiene un punto de fusión en el intervalo de 50°C a 85°C y que comprende un monoéster de glicerol y un ácido graso que tiene una cadena de carbono que contiene de 12 a 20 átomos de carbono; y
- (e) un polímero dispersante; y mezclas de los mismos.

Preferiblemente, el polímero dispersante se selecciona del grupo que consiste en copolímeros de ácido acrílico y ácido maleico, poliacrilatos y mezclas de los mismos.

Los supresores de las jabonaduras de tipo silicona conocidos en la técnica que se pueden utilizar se describen, por ejemplo, en las patentes US-4.265.779, concedida el 5 de mayo de 1981 a Gandolfo y col., y EP-89307851.9, publicada el 7 de febrero de 1990, por Starch, M. S. Desespumantes de tipo silicona y reguladores de las jabonaduras en composiciones detergentes granuladas se describen en las patentes US-3.933.672, concedida a Bartolotta y col., y US-4.652.392, concedida a Baginski y col. el 24 de marzo de 1987. Un supresor de las jabonaduras basado en silicona ilustrativo para su uso en la presente invención es una cantidad supresora de jabonaduras de un controlador de espuma en forma de partículas que esencialmente consiste en:

- (a) polidimetilsiloxano fluido que tiene una viscosidad de aproximadamente 2E-5 m²/s (20 cSt) a aproximadamente 0,0015 m²/s (1.500 cSt) a 25°C.;
- (b) de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 partes, por 100 partes en peso de (i), de resina de siloxano compuesta de unidades de (CH₃)₃ SiO_{1/2} y unidades de SiO₂ en una relación de unidades de (CH₃)₃ SiO_{1/2} de aproximadamente 0,6:1 a aproximadamente 1,2:1; y
- (c) de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 partes, por 100 partes en peso de (i), de un gel de sílice sólido.

Supresores de las jabonaduras adicionales adecuados para usar en la presente invención se describen más detalladamente en la patente US-5.762.647, concedida el 9 de junio de 1998 a Brown y col.

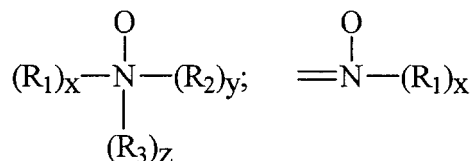
(e) *Agentes inhibidores de la transferencia de colorantes y otros componentes para el cuidado de tejidos*: las composiciones de la presente invención pueden incluir también uno o más materiales eficaces para inhibir la transferencia de colorantes de un tejido a otro durante el proceso de limpieza. Estos agentes se pueden incluir en la fase líquida que contiene tensioactivo no acuosa o en el material sólido en forma de partículas.

Generalmente, dichos agentes inhibidores de la transferencia de colorantes incluyen polímeros de polivinilpirrolidona, polímeros de N-óxido de poliamina, copolímeros de N-vinilpirrolidona y N-vinilimidazol, ftalocianina de manganeso, peroxidasas y mezclas de los mismos. Estos agentes comprenden de forma típica de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 10% en peso de la composición, preferiblemente de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 5% y más preferiblemente de aproximadamente 0,05% a aproximadamente 2%.

Más específicamente, los polímeros de poli(N-óxido de amina) preferidos de uso en la presente invención contienen unidades con la fórmula estructural siguiente: R-A_x-P, en la que P es una unidad polimerizable a la que puede unirse un grupo N-O o el grupo N-O puede formar parte de la unidad polimerizable o el grupo N-O puede estar unido a ambas unidades; A es una de las estructuras siguientes: -NC(O)-, -C(O)O-, -S-, -O-, y -N=; x es 0 ó 1; y R es grupos alifáticos, alifáticos etoxilados, aromáticos, heterocíclicos o alicíclicos o cualquier combinación de los mismos a los que puede unirse el nitrógeno del grupo N-O o el grupo N-O es parte de estos grupos. Los poli(N-óxidos de amina) preferidos son aquellos en que R es un grupo heterocíclico tal como piridina, pirrol, imidazol, pirrolidina, piperidina y derivados de los mismos.

ES 2 308 988 T3

El grupo N-O puede estar representado por las estructuras generales siguientes:



en las que R_1 , R_2 y R_3 son grupos alifáticos, aromáticos, heterocíclicos o alicíclicos o combinaciones de los mismos, x , y , z son 0 ó 1, y el nitrógeno del grupo N-O puede estar unido o formar parte de cualquiera de dichos grupos. La unidad óxido de amina de los N-óxidos de poliamina tiene un $\text{pKa} < 10$, preferiblemente $\text{pKa} < 7$ y más preferiblemente $\text{pKa} < 6$.

Puede usarse cualquier cadena principal polimérica siempre que el polímero de óxido de amina formado sea hidrosoluble y tenga propiedades inhibitorias de la transferencia de colorantes. Ejemplos de cadenas principales poliméricas adecuadas son los polivinilos, polialquilenos, poliésteres, poliéteres, poliamidas, poliimidas, poliacrilatos, y mezclas de los mismos. Estos polímeros incluyen copolímeros aleatorios o de bloque en los que un tipo de monómero es un N-óxido de amina y el otro tipo de monómero es un N-óxido. Los polímeros de N-óxido de amina tienen de forma típica una proporción de amina:N-óxido de amina de 10:1 a 1:1.000.000. Sin embargo, es posible modificar el número de grupos óxido de amina presentes en el polímero de óxido de poliamina mediante una copolimerización apropiada o mediante un grado apropiado de N-oxidación. Los óxidos de poliamina pueden ser obtenidos con casi cualquier grado de polimerización. De forma típica, el peso molecular medio ponderal está en el intervalo de 500 a 1.000.000; más preferiblemente de 1.000 a 500.000 y con máxima preferencia de 5.000 a 100.000.

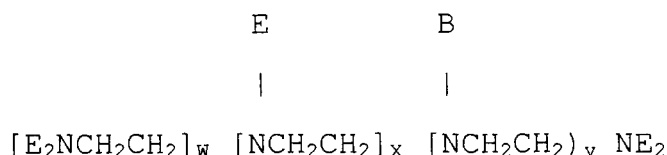
El poli(N-óxido de amina) más preferido útil en las composiciones detergentes de la presente invención es el poli (N-óxido de 4-vinilpiridina) que tiene un peso molecular medio ponderal de aproximadamente 50.000 y una proporción amina:N-óxido de amina de 1:4. Esta clase preferida de material se denomina "PVNO".

Otros inhibidores de transferencia de colorantes adecuados se pueden encontrar en la patente US-5.466.802, concedida el 14 de noviembre de 1995 a Panandiker y col.

Además de los inhibidores de transferencia de colorantes, la presente invención comprende además agentes adicionales para proporcionar ventajas de cuidado de tejidos. Como se ha descrito anteriormente, estos agentes adicionales pueden ser necesarios porque las elevadas concentraciones de concentración de detergente en las soluciones de lavado acuosas utilizadas en la presente invención pueden dañar las prendas de vestir y los tejidos que están en contacto con las soluciones de lavado acuosas.

Por tanto, la presente invención puede también incluir materiales que podrían ser añadidos a productos de lavado de ropa que se asociarían con las fibras de los tejidos y textiles lavados utilizando tales productos y, por tanto, reducirían o minimizarían la tendencia al deterioro del aspecto de los tejidos/textiles lavados. Cualquier material aditivo de productos detergentes de este tipo debería, por supuesto, ser capaz de mejorar el aspecto y la integridad de los tejidos sin interferir indebidamente en la capacidad del producto de lavado de ropa para ejecutar su función prevista. Estas ventajas en cuanto al aspecto de los tejidos pueden incluir, por ejemplo, un aspecto general mejorado de los tejidos lavados, la reducción de la formación de bolitas y pelusa, la protección contra la decoloración, una mayor resistencia a la abrasión, etc.

Un agente para cuidado de tejidos de este tipo que actúa específicamente para evitar que las tintas migren de la superficie de una prenda de vestir a la solución acuosa de lavado y que además proporciona otras ventajas de cuidado de tejidos es polietilenimina 30, PEI 600 E20, que tiene la fórmula general:



en donde B es una continuación por ramificación de la cadena principal de la polietilenimina. E es una unidad de etilenoxi que tiene la fórmula:



en donde m tiene un valor promedio de aproximadamente 20. En la presente memoria, un valor promedio de 20 quiere decir que un óxido de etileno u otro reactivo adecuado suficiente reacciona con el material inicial de tipo

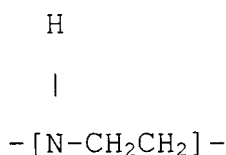
ES 2 308 988 T3

polietilenimina para etoxilar totalmente cada unidad N-H a un grado de 20 etoxilaciones. No obstante, el experto en la técnica comprenderá que algunos átomos de hidrógeno de unidades N-H serán reemplazados por menos de 20 unidades etoxi y otros serán reemplazados por más de 20 unidades etoxi, por lo que el promedio del número de etoxilaciones es 20.

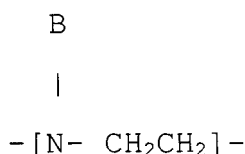
Las unidades que conforman las cadenas principales de poliaquilenimina son unidades de amina primaria que tienen la fórmula:



que terminan la cadena principal y cualquier cadena de ramificación, y las unidades de amina secundaria que tienen la fórmula:



y que, tras la modificación, tienen su átomo de hidrógeno sustituido por un promedio de 20 unidades etilenoxi, y unidades de amina terciaria que tienen la fórmula:

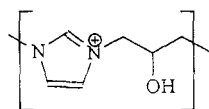


las cuales son los puntos de ramificación de las cadenas principales y secundarias, representando B una continuación de la estructura de la cadena por ramificación. Las unidades terciarias no tienen un átomo de hidrógeno sustituible y, por consiguiente, no están modificadas por sustitución con unidades alquilenoxi. Durante la formación de las cadenas principales de poliamina se puede producir ciclización y, por lo tanto, una cantidad de poliamina cíclica puede estar presente en la mezcla de cadena principal de polialquilenimina precursora. Cada unidad amina primaria y secundaria de las alquileniminas cíclicas sufre modificación mediante la adición de unidades alquilenoxi de la misma manera que las poliaquileniminas lineales y ramificadas.

Los índices w, x e y tienen valores tales que el peso molecular promedio de la cadena principal de polietilenimina antes de la modificación es aproximadamente 9,96E-22 g (600 daltons). Además, el experto en la técnica reconocerá que cada cadena ramificada debe terminar en una unidad amina primaria, por lo que el valor de 2 es y + 1 en el caso de que no esté presente ninguna cadena principal de amina cíclica. El peso molecular promedio de cada unidad de cadena principal de etileno, -NCH₂CH₂-, es aproximadamente 7,2E-23 g (43 daltons).

Las poliaminas de la presente invención se pueden preparar, por ejemplo, polimerizando etilenimina en presencia de un catalizador tal como dióxido de carbono, bisulfito de sodio, ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno, ácido clorhídrico, ácido acético, etc. Métodos específicos para preparar estas cadenas principales de poliamina se describen en las patentes US-2.182.306, concedida a Ulrich y col. el 5 de diciembre de 1939, US-3.033.746, concedida a Mayle y col. el 8 de mayo de 1962, US-2.208.095, concedida a Esselmann y col. el 16 de julio de 1940, US-2.806.839, concedida a Crowther el 17 de septiembre de 1957, y US-2.553.696, concedida a Wilson el 21 de mayo de 1951.

Otros agentes para cuidado de tejidos adecuados para usar en las presentes composiciones detergentes incluyen polímeros de mantenimiento de colorantes. Un ejemplo de tales polímeros es el aducto de imidazol-epiclorhidrina:



(estructura idealizada)

Este aducto tiene una relación imidazol:epiclorhidrina de 1,36:1. Otros polímeros de mantenimiento de colorantes, así como el ensayo de parámetros de mantenimiento de colorantes, se describen en la solicitud provisional codependiente de Rajan K. Panandiker y col. titulada "Laundry Detergent Compositions with a Cationically Charged Dye".

ES 2 308 988 T3

Maintenance Polymer", caso núm 7488P de P&G que tiene número de serie 60/126.074, presentada el 25 de marzo de 1999. Como se ha descrito anteriormente, estos polímeros de mantenimiento de colorantes proporcionan ventajas de cuidado de tejidos generales además de protección de cuidado de colores.

- 5 (f) *Agentes espesantes, de control de viscosidad y/o dispersantes*: las composiciones detergentes de la presente invención pueden también contener de forma opcional un material polimérico que sirve para mejorar la capacidad de la composición para mantener sus componentes en forma de partículas sólidas en suspensión. Tales materiales pueden así actuar como espesantes, agentes controladores de la viscosidad y/o agentes dispersantes. Dichos mate-
10 riales son frecuentemente policarboxilatos poliméricos pero pueden incluir otros materiales poliméricos tales como polivinilpirrolidona (PVP) o resinas de poliamida.

Productos de tipo policarboxilato poliméricos que pueden prepararse polimerizando o copolimerizando monó-
meros insaturados adecuados, preferiblemente en su forma ácida. Ácidos monoméricos insaturados que se pueden
15 polimerizar para formar policarboxilatos poliméricos adecuados incluyen ácido acrílico, ácido maleico (o anhídrido maleico), ácido fumárico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácido mesacónico, ácido citracónico y ácido metilenma-
lónico. La presencia en los policarboxilatos poliméricos de la presente invención de segmentos monoméricos que
contienen radicales que no son del tipo carboxilato, tales como vinilmetil éter, estireno, etileno, etc., resulta adecuada
siempre que dichos segmentos no constituyan más de aproximadamente 40% en peso del polímero.

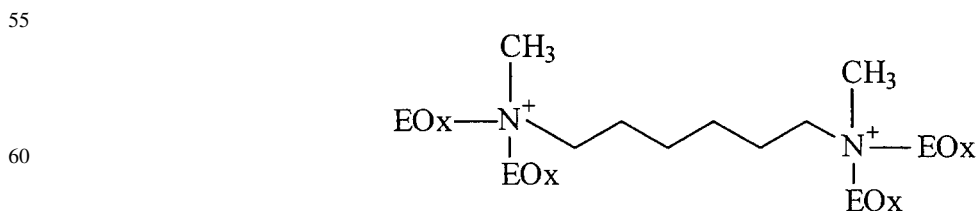
20 Policarboxilatos poliméricos particularmente adecuados se pueden derivar del ácido acrílico. Polímeros basados en
ácido acrílico de este tipo, que son útiles en esta invención, son las sales hidrosolubles del ácido acrílico polimerizado.
El peso molecular promedio de estos polímeros en su forma ácida oscila preferiblemente en el intervalo de aproxi-
madamente 2.000 a 100.000, más preferiblemente de aproximadamente 2.000 a 10.000, aún más preferiblemente de
25 aproximadamente 4.000 a 7.000 y con máxima preferencia de aproximadamente 4.000 a 5.000. Las sales solubles
en agua de tales polímeros de ácido acrílico pueden incluir, por ejemplo, las sales de metales alcalinos. Polímeros
solubles de este tipo son materiales conocidos. El uso de poliácrilatos de este tipo en composiciones detergentes se ha
descrito, por ejemplo, en la patente US-3.308.067, concedida a Diehl el 7 de marzo de 1967. Estos materiales pueden
también realizar una función de aditivo reforzante de la detergencia.

30 Otros materiales poliméricos adecuados para usar como agentes espesantes, controladores de la viscosidad y/o
dispersantes incluyen polímeros de: derivados de aceite de ricino, derivados de poliuretano y polietilenglicol.

De utilizarse, los agentes espesantes, controladores de la viscosidad y/o dispersantes opcionales deberán estar
presentes en las composiciones de la presente invención en una medida de aproximadamente 0,1% a 4% en peso. Más
35 preferiblemente, tales materiales pueden comprender de aproximadamente 0,1% a 2% en peso de las composiciones
detergentes de la presente invención.

(g) *Agentes para eliminar suciedad de arcilla/antirredeposición*: las composiciones de la presente invención pue-
den también contener de forma opcional aminas etoxiladas solubles en agua que tienen propiedades para eliminar
40 suciedad de arcilla y antirredeposición. De utilizarse, los materiales para la suciedad pueden contener de aproximada-
mente 0,01% a aproximadamente 5% en peso de las composiciones de la presente invención.

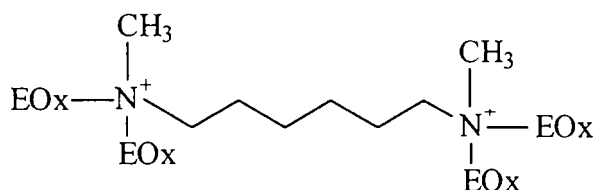
El agente de liberación de manchas y de inhibición de la redeposición más preferido es la tetraetilenpentaamina
etoxilada. Aminas etoxiladas ilustrativas se describen más detalladamente en la patente US-4.597.898, concedida a
45 VanderMeer el 1 de julio de 1986. Otro grupo de agentes para eliminar suciedad de arcilla/antirredeposición prefe-
ridos son los compuestos catiónicos descritos en la solicitud de patente EP-111.965, concedida a Oh y Gosselink y
publicada el 27 de junio de 1984. Otros agentes para eliminar suciedad de arcilla/antirredeposición que se pueden
utilizar incluyen los polímeros de amina etoxilada descritos en la solicitud de patente EP-111.984, concedida a Gosse-
link y publicada el 27 de junio de 1984; los polímeros de ion híbrido descritos en la solicitud de patente EP-112.592,
50 concedida a Gosselink y publicada el 4 de julio de 1984, y los óxidos de amina descritos en la patente US-4.548.744,
concedida a Connor el 22 de octubre de 1985. Los compuestos eliminadores de arcilla preferidos incluyen aminas
cuaternizadas etoxiladas. Materiales de tipo amina cuaternizada etoxilada preferidos se seleccionan del grupo que
consiste en compuestos que tienen la fórmula general:



65 en donde cada x es independientemente menos de aproximadamente 16, preferiblemente de aproximadamente 6 a
aproximadamente 13, más preferiblemente de aproximadamente 6 a aproximadamente 8, o en donde cada x es inde-
pendientemente más de aproximadamente 35. Materiales adecuados para usar en la presente invención, tales como los
definidos anteriormente, se pueden adquirir de BASF Corporation en Alemania y de Witco Chemical Company.

ES 2 308 988 T3

Se ha determinado que el grado de etoxilación es importante para la viscosidad de las composiciones detergentes finales descritas en la presente memoria. Específicamente, para la estructura general:



cuando x es inferior a aproximadamente 13 los materiales de arcilla de amina cuaternizada etoxilada se pueden añadir a las presentes composiciones detergentes líquidas de limpieza intensiva como líquidos sin causar espesamiento no deseado a bajas temperaturas. Del mismo modo, cuando el grado de etoxilación para la misma estructura es superior a aproximadamente 35, es decir, cuando x es superior a aproximadamente 35, estos materiales etoxilados superiores se pueden añadir a las formulaciones como sólido estable sin que se funda a altas temperaturas y sin causar espesamiento del producto a bajas temperaturas.

Lógicamente, en las presentes composiciones también pueden utilizarse opcionalmente otros tipos de compuestos abrillantadores ópticos convencionales para obtener las ventajas convencionales de “brillo” de los tejidos en lugar de un verdadero efecto inhibidor de la transferencia de colorantes. Dicha utilización es convencional y bien conocida en las formulaciones detergentes.

Otros agentes eliminadores de suciedad de arcilla y/o agentes antirredeposición conocidos en la técnica también pueden ser utilizados en las composiciones de la presente invención. Otro tipo de agente antirredeposición preferido incluye los materiales de carboximetilcelulosa (CMC). Estos materiales son bien conocidos en la técnica.

(h) *Activadores del blanqueador líquidos*: las composiciones detergentes de la presente invención pueden también contener de forma opcional activadores del blanqueador que son líquidos a temperatura ambiente y que se pueden añadir como líquidos a la fase líquida de las composiciones detergentes de la presente invención. Un activador del blanqueador líquido de este tipo es triacetato de glicerol, que sirve como disolvente en la composición durante el almacenamiento pero que cuando se libera en la solución del agua de lavado se peroxida y funciona como activador del blanqueador. Otros ejemplos de activadores del blanqueador incluyen acetil trietilcitrate (ATC) y nonanoil valerolactama. Los activadores del blanqueador líquidos se pueden disolver en la fase líquida de las composiciones de la presente invención.

(i) *Abrillantadores, tintas y/o perfumes*: las composiciones detergentes de la presente invención pueden también contener de forma opcional abrillantadores, catalizadores del blanqueador, tintas y/o materiales de perfume convencionales. Tales abrillantadores, aceites de silicona, catalizadores del blanqueador, tintas y perfumes deben, por supuesto, ser compatibles y no reaccionar con los demás componentes de composición en el entorno líquido acuoso y no acuoso. De estar presentes, los abrillantadores, tintas y/o perfumes comprenderán de forma típica de aproximadamente 0,0001% a 2% en peso de las composiciones de la presente invención.

(j) *Agentes elastificantes de estructuras*: las composiciones detergentes líquidas de la presente invención pueden también contener de aproximadamente 0,1% a 5%, preferiblemente de aproximadamente 0,1% a 2%, en peso de un material en forma de partículas sólidas dividido finamente que puede incluir sílice, p. ej., sílice de pirólisis, dióxido de titanio, carbonatos insolubles, carbono dividido finamente, Bentone SD-3, arcillas o combinaciones de estos materiales. Las arcillas son bien conocidas por el experto en la técnica y son comercializadas por compañías tales como Rheox. El material en forma de partículas finas de este tipo funciona como agente elastificante de estructuras en los productos de esta invención. Dicho material tiene un tamaño de partículas promedio en el intervalo de aproximadamente 7 a 40 nanómetros, más preferiblemente de aproximadamente 7 a 15 nanómetros. Dicho material tiene también un área superficial específica que está en el intervalo de aproximadamente 40 a 400 m²/g.

El material de agente elastificante dividido finamente puede mejorar la estabilidad durante el transporte de los productos detergentes líquidos de la presente invención al aumentar la elasticidad de la fase líquida estructurada con tensioactivo sin aumentar la viscosidad del producto. Esto permite que tales productos soporten la vibración de alta frecuencia que puede ocurrir durante el transporte sin sufrir ruptura de estructura no deseable que podría ocasionar sedimentación en el producto.

En el caso de dióxido de titanio, el uso de este material también transmite blancura a la suspensión de material en forma de partículas dentro de las composiciones detergentes de la presente invención. Este efecto mejora el aspecto global del producto.

(k) *Microesferas*: en la presente invención se pueden utilizar microesferas. Se pueden elaborar microesferas adecuadas de uno o más materiales insolubles en agua seleccionados del grupo que consiste en: polímeros, materiales silíceos, materiales cerámicos y mezclas de los mismos. Para más detalles sobre microesferas, véase “Microencapsu-

lation” en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3ª edición, volumen 16, páginas 628-651 (John Wiley & Sons, Inc., 1979), incorporada como referencia en la presente memoria.

Las microesferas de polímeros de la presente invención se hacen preferiblemente de un material insoluble en agua seleccionado del grupo que consiste en: termoplásticos, acilonitrilo, metacrilonitrilo, polimetacrilonitrilo y mezclas de los mismos. Las microesferas silíceas de la presente invención se hacen preferiblemente de uno o más materiales silíceos seleccionados del grupo que consiste en vidrio. El vidrio de borosilicato es especialmente preferido.

Microesferas comerciales son comercializadas por Akzo-Nobel de Suecia bajo la marca registrada EXPANCEL®; PQ Corp. bajo las marcas registradas PM 6545, PM 6550, PM 7220, PM 7228, EXTENDOSPHERES®, LUXSIL®, Q-CEL®, SPHERICEL®, y Malinkrodt bajo la marca registrada ALBUMEX®.

Ejemplos adecuados de microesferas y una descripción más detallada de detergentes líquidos que contienen microesferas se pueden encontrar en la solicitud de patente codependiente provisional de Broeckx y col. titulada “Stable Non-aqueous Liquid Laundry Detergents Comprising Low Density Particles”, caso número 7417P de P&G que tiene el número de serie provisional 60/119.555, presentada el 10 de febrero de 1999.

Además de los tipos de microesferas indicados anteriormente, microesferas adecuadas para usar en la presente invención pueden elaborarse también a partir de biomateriales solubles en agua de lavado (tales como almidones y proteínas) que se describen más detalladamente en la solicitud de patente codependiente provisional de Sadlowski y col. titulada “Nonaqueous Liquid Detergent with Wash-water soluble Low-Density Filler Particles”, caso número 7707P de P&G, presentada el 10 de agosto de 1999.

Asimismo, las microesferas utilizadas en la presente invención se pueden utilizar como el núcleo de una partícula que se forma encapsulando prácticamente el núcleo con componentes detergentes. Un listado no excluyente de tales componentes incluye material reforzante de la detergencia orgánico e inorgánico, material de fuente de alcalinidad y otros componentes de recubrimiento. Estas microesferas recubiertas se describen más específicamente en la solicitud de patente codependiente provisional de Aouad y col. titulada “Nonaqueous Liquid Detergent with Wash-water soluble Low-Density Filler Particles”, caso número 7708P de P&G, presentada el 10 de agosto de 1999. También se describen microesferas recubiertas en la solicitud provisional codependiente de Sadlowski y col, caso número 7707P de P&G.

(i) *Agente efervescente*: en otra realización preferida de la presente invención las pastillas comprenden además un agente efervescente.

La efervescencia, según se define en la presente memoria, indica el desprendimiento de burbujas de gas en un líquido como resultado de una reacción química entre una fuente de ácido soluble y un carbonato de metal alcalino, con producción de dióxido de carbono gaseoso,



Otros ejemplos de fuentes de ácido y carbonato y otros sistemas efervescentes se pueden encontrar en Pharmaceutical Dosage Forms: Tablets, vol. 1, págs. 287-291).

Además de los componentes detergentes, a la mezcla de la pastilla se puede añadir un efervescente. La adición de este agente efervescente a la pastilla de detergente mejora el tiempo de disgregación de la pastilla. La cantidad será preferiblemente de 5% a 20% y con máxima preferencia de 10% a 20% en peso de la pastilla. Preferiblemente el agente efervescente debería añadirse en forma de aglomerado de las diferentes partículas o como un material compacto y no en forma de partículas separadas.

Debido al gas producido por la efervescencia en la pastilla, la pastilla puede tener una DFS superior y seguir presentando el mismo tiempo de disgregación que una pastilla sin efervescencia. Cuando la DFS de la pastilla con efervescencia se mantiene igual que la de una pastilla sin efervescencia, la disgregación de la pastilla con efervescencia será más rápida.

Mediante la utilización de compuestos, tales como acetato sódico o urea, se podría proporcionar un medio para mejorar la dispersión. Una lista de coadyuvantes de la dispersión se puede encontrar también en Pharmaceutical Dosage Forms: Tablets, volumen 1, 2ª edición, editado por H.A. Lieberman y col. ISBN 0-8247-8044-2.

El sistema efervescente puede comprender un ácido y una base, tal como ácido cítrico y bicarbonato sódico, y/o el sistema efervescente puede comprender una enzima, tal como catalasa y/o peroxidasa, y una fuente de peróxido, tal como peróxido de hidrógeno.

(m) *Aglutinantes*: se pueden integrar aglutinantes no gelificantes a las partículas que conforman la pastilla con el fin de facilitar de manera adicional la dispersión.

Si se utilizan aglutinantes no gelificantes, los aglutinantes no gelificantes adecuados incluyen polímeros sintéticos orgánicos como los polietilenglicoles, polivinilpirrolidonas, poliacrilatos y copolímeros de acrilato hidrosolubles. En el Handbook of Pharmaceutical Excipients, 2ª ed., se ofrece la siguiente clasificación de aglutinantes: goma arábiga,

ES 2 308 988 T3

ácido alginico, carbomer, carboximetilcelulosa sódica, dextrina, etilcelulosa, gelatina, goma guar, aceite vegetal hidrogenado tipo I, hidroxietilcelulosa, hidroxipropil metilcelulosa, glucosa líquida, silicato de aluminio y magnesio, maltodextrina, metilcelulosa, polimetacrilatos, povidona, alginato sódico, almidón y zeína. Los aglutinantes más preferidos tienen también una función limpiadora activa en el lavado de ropa como los polímeros catiónicos, por ejemplo, los compuestos cuaternarios de hexametilendiamina etoxilada, bishexameten triaminas u otros como las pentaaminas, las polietilenaminas etoxiladas y los polímeros acrílico/maleico.

Los materiales aglutinantes no gelificantes preferiblemente son pulverizados y tienen, por tanto, una temperatura de punto de fusión inferior a 90°C, preferiblemente inferior a 70°C y aún más preferiblemente inferior a 50°C, para no dañar o degradar los demás ingredientes activos de la matriz. Los aglutinantes más preferidos son los aglutinantes líquidos no acuosos (es decir, que no están en solución acuosa) que se pueden pulverizar en forma fundida. Sin embargo, también pueden incorporarse a la matriz aglutinantes sólidos mediante adición en seco pero que tienen propiedades aglutinantes dentro de la pastilla.

Los materiales aglutinantes no gelificantes se usan preferiblemente en una cantidad en el intervalo de 0,1% a 15% de la composición, más preferiblemente por debajo del 5% y, especialmente si es un material activo no para lavado de ropa, en una cantidad inferior al 2% en peso de la pastilla.

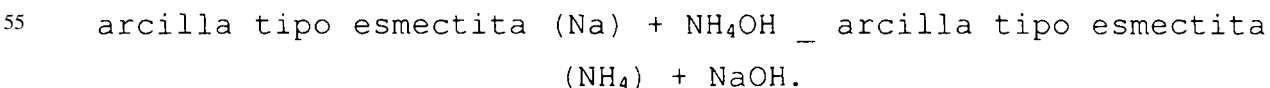
Se prefieren evitar los aglutinantes gelificantes, como los tensioactivos no iónicos, en forma líquida o fundida. Los tensioactivos no iónicos y otros aglutinantes gelificantes no se excluyen de las composiciones, pero se prefiere procesarlos en las pastillas de detergente como componentes de materiales en forma de partículas y no como líquidos.

(n) *Arcillas*: los minerales de arcilla utilizados para proporcionar las propiedades suavizantes de las composiciones de la invención se pueden describir como arcillas expandibles de tres capas, es decir, aluminosilicatos y silicatos de magnesio, que tienen una capacidad de intercambio iónico de al menos 50 meq/100 g de arcilla. El término “expandible” utilizado para describir las arcillas se refiere a la capacidad de la estructura laminar de la arcilla de hincharse o expandirse cuando entra en contacto con agua. Las arcillas expandibles de tres capas utilizadas en la presente invención son los productos clasificados geológicamente como esmectitas.

Existen dos clases distintas de arcillas de tipo esmectita; en la primera, en la red cristalina del silicato está presente óxido de aluminio; en la segunda clase de esmectitas, en la red cristalina del silicato está presente óxido de magnesio. Las fórmulas generales de estas esmectitas son $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ y $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ para la arcilla de tipo óxido de aluminio o de tipo óxido de magnesio, respectivamente. También debe reconocerse que el intervalo del agua de hidratación en las fórmulas anteriores puede variar en función del procesamiento al cual se haya sometido a la arcilla. Esto resulta irrelevante para el uso de las arcillas tipo esmectita de la presente invención ya que las características de expandibilidad de las arcillas hidratadas dependen de la estructura reticular del silicato. Además, puede producirse la sustitución de un átomo por hierro o magnesio dentro de la red cristalina de las esmectitas, al tiempo que los cationes metálicos, como Na^+ , Ca^{++} , así como H^+ , pueden estar presentes al mismo tiempo en el agua de hidratación para neutralizar la carga eléctrica. Salvo lo señalado a continuación, dichas sustituciones de cationes son irrelevantes para el uso de las arcillas de la presente invención puesto que las propiedades físicas deseables de las arcillas no se ven prácticamente alteradas por dichas sustituciones.

Los aluminosilicatos expandibles de tres capas útiles en la presente invención se caracterizan además por tener una red cristalina dioctahédrica, mientras que los silicatos de magnesio expandibles de tres capas tienen una red cristalina trioctahédrica.

Como se ha señalado antes en la presente memoria, las arcillas empleadas en las composiciones de la presente invención contienen contraiones catiónicos como protones, iones de sodio, iones de potasio, ion calcio, ion magnesio y similares. Tradicionalmente se distinguen las arcillas en función del catión que es predominantemente o exclusivamente absorbido. Por ejemplo, una arcilla de sodio es aquella en la cual el catión absorbido es predominantemente sodio. Dichos cationes absorbidos pueden verse implicados en reacciones de intercambio con cationes presente en soluciones acuosas. Una reacción de intercambio iónico típica en la que interviene una arcilla de tipo esmectita se expresa por la siguiente ecuación:



Dado que en la anterior reacción de equilibrio, un peso equivalente de ion amonio sustituye a un peso equivalente de sodio, es habitual medir la capacidad de intercambio catiónico (a veces denominada “capacidad de intercambio básica”) en términos de miliequivalentes por 100 g de arcilla (meq./100 g). La capacidad de intercambio catiónico de las arcillas puede medirse de varias formas, incluyendo electrodiálisis, intercambio con ion amonio seguido de titulación o mediante el procedimiento con azul de metileno, todos ellos descritos en su totalidad en “The Chemistry and Physics of Clays” de Grimshaw, págs. 264-265, Interscience (1971). La capacidad de intercambio catiónico de un mineral arcilloso está relacionada con factores tales como las propiedades expandibles de la arcilla o la carga de la arcilla, la cual a su vez está determinada al menos en parte por la estructura reticular, y similares. La capacidad de intercambio iónico de la arcilla varía ampliamente en el intervalo de aproximadamente 2 meq/100 g, en el caso de

ES 2 308 988 T3

las caolinitas, a aproximadamente 150 meq/100 g y superior, en el caso de ciertas arcillas tipo montmorilonita. Las arcillas tipo illita tienen una capacidad de intercambio iónico en la parte inferior del intervalo, es decir, de alrededor de 26 meq/100 g, en el caso de una arcilla tipo illita media.

5 Las arcillas illita y caolinita con una capacidad de intercambio iónico relativamente baja preferiblemente no se utilizan en las presentes composiciones. De hecho, dichas arcillas tipo illita y tipo caolinita son un componente principal de las manchas arcillosas y, como se ha señalado anteriormente, se eliminan de las superficies de los tejidos mediante las composiciones de la presente invención. Sin embargo, se ha descubierto que las esmectitas, como la nontonita, que tienen una capacidad de intercambio iónico de aproximadamente 70 meq/100 g, y la montmorilonita, que tiene una
10 capacidad de intercambio iónico superior a 70 meq/100 g, son útiles en las presentes composiciones al depositarse sobre los tejidos para proporcionar las ventajas suavizantes deseadas. Por tanto, los minerales de tipo arcilla útiles en la presente invención pueden identificarse como arcillas de tipo esmectita expandibles de tres capas con una capacidad de intercambio iónico de como mínimo aproximadamente 50 meq/100 g.

15 Sin pretender imponer ninguna teoría, parece que se pueden obtener ventajas suavizantes (y de eliminación de tintes, etc.) en las composiciones de la invención atribuibles, al parecer, a las características físicas y a las propiedades de intercambio iónico de las arcillas utilizadas en las mismas. Es decir, los experimentos han demostrado que las arcillas no expandibles, como las caolinitas e illitas, las cuales son clases de arcillas que tienen una capacidad de intercambio iónico inferior a 50 meq/100 g, no proporciona los aspectos beneficiosos de las arcillas empleadas en las
20 presentes composiciones.

Las arcillas tipo esmectita utilizadas en las composiciones de la presente invención son todas ellas comerciales. Estas arcillas incluyen, por ejemplo, la montmorilonita, la volchonscoita, la nontronita, la hectorita, la saponita, la sauconita y la vermiculita. Las arcillas de la presente invención están disponibles bajo diferentes nombres comerciales como, por ejemplo, Thixogel #1 y Gelwhite GP de Georgia Kaolin Co., Elizabeth, Nueva Jersey; Volclay BC y
25 Volclay #325 de American Colloid Co., Skokie, Illinois; Black Hills Bentonite BH450 de International Minerals and Chemicals, y Veegum Pro y Veegum F de R.T. Vanderbilt. Debe destacarse que estos minerales tipo esmectita comercializados con las marcas registradas anteriores pueden comprender mezclas de los diferentes productos minerales. Estas mezclas de los minerales tipo esmectita resultan adecuadas para usar en la presente invención.

30 Aunque cualquier arcilla tipo esmectita con una capacidad de intercambio catiónico de al menos aproximadamente 50 meq/100 g resulta útil en la presente invención, se prefieren ciertas arcillas. Por ejemplo, Gelwhite GP es una forma extremadamente blanca de arcilla tipo esmectita y, por consiguiente, se prefiere cuando se formulan composiciones detergentes granuladas blancas. Volclay BC, que es un mineral arcilloso de tipo esmectita que contiene al menos 3%
35 de hierro (expresado como Fe_2O_3) en la red cristalina y que tiene una capacidad de intercambio iónico muy elevada, es una de las arcillas más eficientes y eficaces para usar en las composiciones de lavado de ropa y es preferida desde el punto de vista del rendimiento del producto.

Los minerales de tipo arcilla adecuados para su uso en la presente invención se pueden seleccionar basándose en el
40 hecho de que las esmectitas presentan un verdadero patrón de difracción de rayos X de 14 Å. Este patrón característico, junto con las mediciones de la capacidad de intercambio realizadas de la forma señalada más arriba, proporciona una base para seleccionar minerales de tipo esmectita particulares para uso en las composiciones detergentes granuladas descritas en la presente memoria.

45 Preferiblemente la arcilla está principalmente en forma de gránulos, con al menos 50% (y preferiblemente al menos 75% o al menos 90%) en forma de gránulos que tienen un tamaño de al menos 100 μm hasta 1.800 μm , preferiblemente hasta 1.180 μm y preferiblemente 150-850 μm . Preferiblemente, la cantidad de arcilla en los gránulos es de al menos 50%, normalmente de al menos 70% o 90%, del peso de los gránulos.

50 (o) *Floculantes*: la mayoría de los polímeros floculantes de arcilla son polímeros y copolímeros de cadena bastante larga derivados de monómeros tales como óxido de etileno, acrilamida, ácido acrílico, dimetilamino etil metacrilato, alcohol vinílico, vinilpirrolidona y etilenimina. Las gomas, como la goma guar, también son adecuadas.

55 Son preferidos los polímeros de óxido de etileno, acrilamida o ácido acrílico. Estos polímeros mejoran de forma muy considerable la deposición de una arcilla suavizante de tejidos si sus pesos moleculares están en el intervalo de 100.000 a 10 millones. Se prefieren los polímeros que tienen un peso molecular promedio en peso de 150.000 a 5 millones.

60 El polímero más preferido es el poli (óxido de etileno). Las distribuciones de los pesos moleculares se pueden determinar fácilmente mediante cromatografía de permeación en gel frente a patrones de poli(óxido de etileno) con distribuciones de peso molecular estrechas.

La cantidad de floculante es preferiblemente de 0,5-10% en peso de la pastilla y con máxima preferencia de
65 aproximadamente 2% a 6%.

Preferiblemente el floculante está principalmente en forma de gránulos, con al menos 50% en peso (preferiblemente al menos 75% y con máxima preferencia al menos 90%) en forma de gránulos que tienen un tamaño de al menos 100

ES 2 308 988 T3

mm hasta 1.800 mm, preferiblemente hasta 1.180 mm y con máxima preferencia 150-850 mm. Preferiblemente la cantidad de floculante en los gránulos es al menos 50%, generalmente al menos 70% o 90%, del peso de los gránulos.

5 Otros componentes utilizados comúnmente en composiciones detergentes y que pueden incorporarse a las pastillas de detergente de la presente invención incluyen agentes quelantes, agentes para liberar la suciedad, agentes antirre-deposición de suciedad, dispersantes, abrillantadores, supresores de las jabonaduras, suavizantes de tejidos, agentes inhibidores de transferencia de colorantes y perfumes.

10 Debe tenerse en cuenta que cuando un material de arcilla se comprime antes de su incorporación a una pastilla o a una composición limpiadora, se consigue una disgregación o dosificación mejorada. Por ejemplo, las pastillas que comprenden arcilla comprimida antes de su incorporación a la pastilla, se disgregan más rápidamente que las pastillas que comprenden el mismo material de arcilla que no se ha comprimido antes de su incorporación a la pastilla. En particular, la cantidad de presión utilizada para la compresión de la arcilla es importante para obtener partículas de arcilla que mejoren la disgregación o la dispensación.

15 Además, cuando las arcillas suavizantes se comprimen y, a continuación, se incorporan a composiciones limpiadoras o pastillas, no solo se obtiene una disgregación o dosificación mejorada, sino también un buen suavizado de los tejidos. Preferiblemente, el componente de arcilla se obtiene mediante compresión de un material de arcilla.

20 Un proceso preferido comprende las etapas de someter el material de arcilla a una presión de al menos 10 MPa, o incluso al menos 20 MPa o incluso 40 MPa. Esto se puede realizar, por ejemplo, mediante compresión o compactación con rodillo de un material de arcilla, de manera opcional junto con uno o más de los demás ingredientes, para formar una pastilla o lámina de arcilla, preferiblemente seguida de reducción del tamaño, por ejemplo mediante trituración, de la lámina o pastilla de arcilla comprimida para formar partículas de arcilla comprimidas. Las partículas se pueden 25 incorporar a una pastilla o composición limpiadora.

Los métodos de compresión y los métodos de compactación con rodillo son muy conocidos en la técnica. Por ejemplo, la compresión de la arcilla se puede realizar con una prensa de pastillas Lloyd 50K o con un equipo de compactación con rodillo Chilsonator, de Fitzpatrick Company.

30 Para ilustrar mejor la presente invención se incluye el siguiente ejemplo a título únicamente ilustrativo y sin ánimo de limitar el ámbito de la invención.

Los siguientes ejemplos se presentan solamente a título ilustrativo y no deben considerarse de ninguna manera 35 como limitativos del ámbito de las reivindicaciones adjuntas.

Abreviaturas utilizadas en los ejemplos

40 En las composiciones detergentes, las identificaciones abreviadas de los componentes tienen los significados siguientes:

LAS	: Alquil C11-13 bencenosulfonato sódico lineal
TAS	: Seboalquilsulfato sódico
45 C45AS	: Alquilsulfato C14-C15 sódico
C45E3S	: Alquilsulfato C14-C15 sódico condensado con 3 moles de óxido de etileno
50 QAS	: R ₂ .N+(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₄ OH) con R ₂ = C ₁₂ -C ₁₄
Jabón	: Alquilcarboxilato sódico lineal derivado de una mezcla 80/20 de sebo y ácidos grasos de coco
55 Zeolita A	: Aluminosilicato sódico hidratado de fórmula Na ₁₂ (AlO ₂ SiO ₂) ₁₂ .27H ₂ O con un tamaño de partículas primario en el intervalo de 0,1 micrómetros a 10 micrómetros (peso expresado con respecto a la sustancia anhidra)
60 NaSKS-6	: Silicato laminar cristalino de fórmula d- Na ₂ Si ₂ O ₅
Ácido cítrico	: Ácido cítrico anhidro
Carbonato	: Carbonato sódico anhidro con un tamaño de partículas entre 200 μm y 900 μm
65 Bicarbonato	: Bicarbonato sódico anhidro con una distribución de tamaño de partículas de 400 μm a 1200 μm

ES 2 308 988 T3

	Silicato	: Silicato sódico amorfo ($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 2,0:1$)
	Sulfato	: Sulfato sódico anhidro
5	Sulfato de magnesio	: Sulfato de magnesio anhidro
	Citrato	: Citrato trisódico dihidratado con una actividad de 86,4% y una distribución de tamaño de partículas de $425\ \mu\text{m}$ a $850\ \mu\text{m}$
10	MA/AA	: Copolímero 1:4 de ácidos maleico/acrílico con un peso molecular promedio de aproximadamente 70.000
	AA	: Polímero de poliacrilato sódico con un peso molecular promedio 4.500
15	CMC	: Carboximetilcelulosa sódica
	Proteasa	: Enzima proteolítica con un 4% en peso de enzima activa, como se describe en el documento WO 95/10591, comercializada por Genencor Int. Inc.
20	Celulasa	: Enzima celulítica con un 0,23% en peso de enzima activa, comercializada por NOVO Industries A/S con el nombre comercial Carezyme
	Amilasa	: Enzima amilolítica con un 1,6% en peso de enzima activa, comercializada por NOVO Industries A/S con el nombre comercial Termamyl 120T
25	Lipasa	: Enzima lipolítica con un 2,0% en peso de enzima activa, comercializada por NOVO Industries A/S con el nombre comercial Lipolase
	Perborato	: Perborato sódico
30	Percarbonato	: Percarbonato sódico
	NOBS	: Nonanoiloxibencenosulfonato en forma de sal sódica
35	NAC-OBS	: (6-nonamidocaproil) oxibenceno sulfonato
	TAED	: Tetraacetiltilen-diamina
40	DTPA	: Ácido dietilen-triamino-pentaacético
	EDDS	: Ácido etilendiamino-N,N'-disuccínico, isómero (S,S) en forma de su sal sódica.
45	Fotoactivado	: Ftalocianina sulfonada de cinc encapsulada en polímero soluble de dextrina de blanqueante (1)
	CHDM	: 1,4 ciclohexano dimetanol
50	Abrillantador	: 4,4'-Bis(4-anilino-6-morfolino-1.3.5-triacin-2-il)amino) estilben-2,2'-disulfonato disódico
	HEDP	: Ácido 1,1-hidroxietano-difosfónico
	PEGx	: Polietilenglicol, con un peso molecular de x (de forma típica 4.000)
55	QEA	: $\text{bis}((\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n)(\text{CH}_3) -\text{N}+-\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{N}+-(\text{CH}_3) \text{ bis}((\text{C}_2\text{H}_5\text{O})-(\text{C}_2\text{H}_4 \text{ O}))_n$, en donde n = de 20 a 30
	SRP	: Polímero de bloque corto poli(1,2-propilen-tereftalato) dietoxilado
60	Silicona	: Controlador de espuma de tipo polidimetilsiloxano con copolímero antiespumante de siloxano-oxialquileo como agente dispersante con una relación entre dicho controlador de espuma y dicho agente dispersante de 10:1 a 100:1

65 En los ejemplos siguientes, todas las concentraciones se expresan como % en peso de la composición.

ES 2 308 988 T3

Ejemplos de formulación de productos líquidos

Ejemplo I

- 5 Se prepararon composiciones detergentes líquidas no acuosas que comprenden una fase líquida rica en tensioactivo y una fase sólida del siguiente modo:

		<u>% , en peso</u>	
		Composición A	Composición B
10	Tensioactivo no iónico	21,27	20,14
	Disolvente BPP	18,30	17,33
15	Tensioactivo LAS	15,83	14,99
	Material de arcilla de amina cuaternizada etoxilada	1,29	1,22
	Hidrótropo	4,80	0,00
20	Citrato de Na dihidratado	6,73	6,37
	Carbonato de Na	9,89	9,37
	Activador del blanqueador	5,94	5,62
25	Perborato sódico	11,87	11,24
	EDDS	1,17	1,11
	Enzima Duramyl	0,79	0,87
	Enzima Carezyme	0,03	0,03
30	Enzima proteasa	0,79	0,75
	Agentes antiespumantes	0,61	0,85
	Microesferas de plástico	0,51	0,49
35	Dióxido de titanio	0,50	0,47
	Abrillantador	0,20	0,19
	PEG 8000	0,40	0,38
40	Perfume	1,72	1,63
	Miscelánea	2,16	2,15

- 45 La composición detergente líquida A se prepara según la presente invención y, por tanto, contiene el hidrótropo preferido 1,4 ciclohexano dimetanol. Como se puede observar, la composición detergente líquida B es casi idéntica a la composición A, excepto en que la composición B no contiene ninguno de los hidrótropos y sus demás componentes han sido ligeramente reequilibrados.

- 50 Las ventajas de los hidrótropos tratados en la presente memoria se pueden ver fácilmente mediante una prueba experimental que mide la velocidad de disolución de una composición detergente líquida en agua.

Ensayo de velocidad de disolución de producto detergente líquido en agua

1. Llenar un vaso de precipitados de vidrio con 3 litros de agua desionizada a aproximadamente 25°C.
- 55 2. Insertar una varilla de agitación magnética de 5 cm y un electrodo de conductividad en el agua. Comenzar a mezclar el agua a una velocidad de 41,9 rad/s (400 rpm) y mantener esta velocidad constante a lo largo del experimento.
- 60 3. Colocar una taza de tamiz con capacidad para 85 ml con una malla de 60 sobre la superficie del agua y en el centro del vaso de precipitados de manera que la parte superior de la taza quede justo encima del agua y no pueda salir nada de agua por el lado superior, solamente por el tamiz.
4. Añadir muy lentamente 1 ml del producto detergente líquido (con una jeringa) en el medio de la taza de tamiz. Esto es T₀. Medir la conductividad en T₀.
- 65 5. Repetir la medición de la conductividad eléctrica de la mezcla de agua y producto detergente a intervalos regulares, tal como después de 0,5, 1, 2, 4, 6 y 10 minutos.

ES 2 308 988 T3

6. Después de una cantidad adecuada de tiempo (p. ej., 10 minutos) el producto detergente líquido que queda en el interior de la taza de tamiz se añade a la mezcla de agua y producto mediante inmersión de la taza en la mezcla y se aumenta la velocidad de agitación.
7. Cuando se ha disuelto todo el producto y la conductividad ha alcanzado un valor estacionario, se registra dicho valor.

Se ensayaron ambas composiciones utilizando el "Ensayo de velocidad de disolución de producto detergente líquido en agua" descrito detalladamente anteriormente. Se midió la conductividad mediante el electrodo sumergido en el agua al principio de la solución de composición detergente de ensayo y el % de disolución y se convirtió. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Tiempo	Composición A		Composición B	
	Conductividad	% de disolución	Conductividad	% de disolución
0 s (T_c)	0	0	0	0
30 s	28	19	12	7
60 s	40	27	17	10
120 s	54	37	23	14
180 s	62	42	31	18
240 s	68	47	39	23
360 s	78	53	44	26
600 s	81	55	49	29
660 s	91	62	51	30

Transcurridos 11 minutos, se forzó la disolución completa de la composición detergente mediante elevada agitación y se midió la conductividad:

Disolución Completa	100	100	146	100
---------------------	-----	-----	-----	-----

Los valores de disolución se obtuvieron dividiendo la conductividad medida en cada intervalo individual de tiempo entre la conductividad medida a la completa disolución y multiplicando por 100.

Ejemplo II

Se prepara una composición detergente líquida acuosa según la presente invención del siguiente modo:

Componente	Composición C % en peso
Alquil C_{12-15} éter (2,5) sulfato	18,0
Alquil C_{12-13} etoxilato (9,0)	2,00
C_{12-14} glucosamida	3,50
Ácido cítrico	3,00
Ácido graso C_{12-14}	2,00
CHDM	5,00
MEA	hasta pH 8
Etanol	3,0
Propanodiol	6,0
Tinte, perfume, abrillantadores, enzimas, conservantes, supresor de las jabonaduras, otros componentes minoritarios, agua	Resto 100%

ES 2 308 988 T3

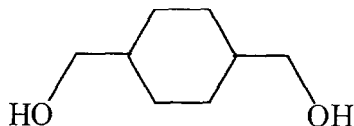
Ejemplo III

Se prepararon composiciones detergentes líquidas no acuosas que comprenden una fase líquida rica en tensioactivo y una fase sólida del siguiente modo:

		<u>%, en peso</u>				
		Composición	Composición	Composición	Composición	Composición
		A	B	C	D	E
10	NaLAS	14,6	14,9	13,9	13,0	14,9
	HLAS	0,0	0,0	1,0	1,9	0,0
15	Tensioactivo no iónico	20,6	20,7	20,7	20,7	20,7
	Citrato de Na dihidratado	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
20	Copolímero de ácido acrílico y ácido maleico	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
	EDDS	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
25	Material de arcilla de amina cuaternizada etoxilada	1,3	1,3	1,2	1,3	1,3
30	Perborato sódico	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5
	Activador del blanqueador	2,9	5,8	2,9	2,9	2,9
35	Triacetina	12,5	0,0	12,5	12,5	8,7
	Carbonato de Na	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6
	Disolvente BPP	9,1	17,8	9,1	9,1	12,0
	Hidrótropo	3,8	4,8	3,8	3,8	4,8
40	Ácido acético	0,2	0,0	0,1	0,0	0,0
	Enzima proteasa	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
	Enzima Duramyl	0,8	0,4	0,4	0,4	0,4
45	Enzima mananasa	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	Enzima Carezyme	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
	Abrillantador	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
50	Dióxido de titanio	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	PEG 8000	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
55	Perfume	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
	Silicona	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
	Tensioactivo de tipo silicona DC 3225	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
60	Sal sódica de un ácido graso C16-18 hidrogenado	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
65	Otros	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto

REIVINDICACIONES

1. Una composición detergente líquida no acuosa para lavado de ropa que comprende un hidrótrópico, en donde dicha composición además comprende un tensioactivo detergente y en donde el hidrótrópico es el 1,4 ciclohexano dimetanol:



2. Una composición detergente para lavado de ropa según la reivindicación 1, en la que la composición detergente está **caracterizada** además por un ingrediente seleccionado del grupo que consiste en: aditivos orgánicos de tipo tensioactivos no iónicos seleccionados del grupo que consiste en triacetato de glicerol, acetil trietilcitrate o mezclas del mismo, enzimas, materiales de tipo amina cuaternizada etoxilada y mezclas de los mismos.

3. Una composición detergente de lavado de ropa según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en la que la composición es una composición no acuosa **caracterizada** por:

- A) de 49% a 99,95% en peso de la composición de una fase líquida no acuosa que contiene tensioactivo; y
- B) de 1% a 50% en peso de la composición de un material en forma de partículas que es prácticamente insoluble en dicha fase líquida y que está **caracterizado** por materiales seleccionados del grupo que consiste en agentes blanqueantes peroxigenados, activadores del blanqueador, aditivos reforzantes de la detergencia orgánicos, fuentes de alcalinidad inorgánicas, enzimas, abrillantadores, polímeros y mezclas de los mismos;
- C) un hidrótrópico según la reivindicación 1.

4. Una composición detergente líquida no acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la composición detergente incluye de 0,01% a 10% de un agente para cuidado de tejidos, seleccionado del grupo de agentes inhibidores de la transferencia de colorantes y polímeros de mantenimiento de colorantes.

5. Una composición detergente líquida no acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la fase líquida no acuosa que contiene tensioactivo tiene una densidad de 0,6 a 1,4 g/cc.

6. Una composición detergente líquida no acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el material en forma de partículas tiene un tamaño de partículas de 0,1 a 1.500 micrómetros.

7. Una composición detergente líquida no acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada** además por microesferas que tienen un tamaño de partículas medio de 10 μm a 150 μm .

8. Una composición detergente líquida no acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada** además por microesferas que tienen una densidad promedio de 0,1 g/ml a 1,8 g/ml.

9. Un método para lavar tejidos manchados, **caracterizado** por las etapas de poner dicho tejido en una solución acuosa de lavado en contacto con una composición detergente líquida no acuosa preparada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

10. Un método para lavar tejidos manchados **caracterizado** por las etapas de poner dichos tejidos en una solución acuosa de lavado en contacto con una composición detergente para lavado de ropa preparada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.