



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 797**

51 Int. Cl.:

C11D 1/65 (2006.01)

C11D 1/86 (2006.01)

C11D 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08749624 .6**

96 Fecha de presentación : **21.04.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2139978**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.01.2010**

54

Título: **Mejoras relacionadas con composiciones de limpieza para lavado.**

30

Prioridad: **24.04.2007 GB 0707849**
29.06.2007 GB 0712673

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.04.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.04.2011

73

Titular/es: **UNILEVER plc.**
Unilever House 100 Victoria Embankment
London EC4Y 0DY, GB
UNILEVER N.V.

72

Inventor/es: **Coen, Jeremy, Jonathan, Francis;**
Metcalf, Kenneth y
O'Keeffe, Joanne, Clare

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 356 797 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Campo Técnico

La presente invención se refiere a composiciones de limpieza para lavado que comprenden tensioactivos catiónicos.

5 Antecedentes de la Invención

Los productos detergentes para lavado se caracterizan por la presencia de uno o más de adyuvante, enzima, emisor de fluorescencia, perfume, polímero anti-redeposición, polímero de liberación de manchas, fuente de alcalinidad, agentes quelantes distintos de aquellos para iones de dureza y blanqueante, o precursores de los mismos.

10 Dichas composiciones también contienen tensioactivos. Los tensioactivos típicos, de uso general, incluyen tensioactivos tanto aniónicos como no iónicos. Los tensioactivos aniónicos son generalmente materiales sulfatados o sulfonatados. Los alquil benceno sulfonatos lineales (LAS), por ejemplo, son un tipo de tensioactivos aniónicos ampliamente usados. Los tensioactivos no iónicos son generalmente materiales etoxilados. Ha habido un uso algo menor de otros tipos de tensioactivo. El papel de estos tensioactivos es ayudar en la retirada de manchas de artículos textiles, y mantener la mancha en suspensión, de manera que pueda separarse de los artículos por enjuagado.

15 Una de las principales preocupaciones del consumidor, respecto a la formulación de productos de lavado, es el mal olor. Una posible fuente de mal olor es la actividad bacteriana (aunque hay algunas otras más). Se cree que la tendencia hacia menores temperaturas de lavado, el aumento del uso de detergentes sin blanqueante (por ejemplo, detergentes en polvo o líquidos para el cuidado del color), reducen el uso de agua, y los tiempos de lavado más cortos conducen a números mucho mayores de bacterias que sobreviven al procedimiento de lavado que en las condiciones de 'lavado con agua caliente' habituales previamente.

20 Los tensioactivos catiónicos son un amplio grupo de tensioactivos que se usan como ablandadores de tejido, acondicionadores del cabello, biocidas, agentes antiestáticos, inhibidores de corrosión y emulsionantes. Los materiales biocidas catiónicos se han propuesto para su uso en composiciones de detergente como un medio para reducir el mal olor. Estos son típicamente compuestos de amonio cuaternario, con una mezcla de alquilo de cadena corta y larga, y pueden contener grupos arilo o alcarilo. Un ejemplo bien conocidos de esta clase de materiales es cloruro de benzalconio (cloruro de alquil dimetil bencil amonio) El cloruro de benzalconio es una mezcla de cloruros de alquilbencil dimetilamonio de diversas longitudes de la cadena de alquilo. Se cree que la mayor actividad antimicrobiana está asociada con los derivados de alquilo C12-C14. Desde hace tiempo, se ha creído que la actividad biocida de los tensioactivos catiónicos se produce mediante un mecanismo complejo, que incluye las etapas de (i) adsorción sobre la superficie de la célula bacteriana; (ii) difusión a través de la pared celular; (iii) unión con la membrana citoplasmática, (iv) alteración de la membrana citoplasmática; (v) fuga de los constituyentes citoplasmáticos; (vi) lisis celular, que conduce a la muerte de la célula.

35 Los materiales tensioactivos catiónicos se han propuesto también para su uso para mejorar la limpieza en productos detergentes para lavado. Los tensioactivos catiónicos típicos propuestos para dicho uso son sales de dimetil hidroxí etilo graso o trimetil amonio graso. El documento EP 0008829 desvela el uso de un gran conjunto de tensioactivos catiónicos, incluyendo cloruro de alquil C12-14 metil dihidroxietil amonio y cloruro de sebo alquil trimetil amonio. El documento US 2004/058835 desvela sales de metil/dihidroxietil, dimetil/hidroxietil o trimetil amonio cuaternario, en las que la cadena grasa es alquilo C8-18. Los ejemplos adecuados de estos materiales son Praepagen HY™ (un cloruro de alquil dimetil hidroxí-etil amonio graso, de Clariant) y Servamine KAC™ (cloruro de dodecil trimetil amonio, de Condea). Muchos de estos materiales tienen propiedades biocidas menos pronunciadas.

40 El documento WO 00/34423 (Unilever, publicado en 2000) desvela cómo la incorporación de materiales catiónicos puede conducir a dificultades debido a la formación de complejos entre el detergente aniónico y los materiales catiónicos. Los materiales catiónicos propuestos en el documento WO 00/34423 incluyen cloruro de didecil metil bencil amonio, cloruro de didecil dimetil amonio, cloruro de didecil metil propil amonio y otros 'numerosos' compuestos de este tipo. El documento WO 00/34423 indica que los compuestos catiónicos biocidas pueden usarse individualmente o unos junto a los otros.

50 La presente invención se refiere a la incorporación de los materiales catiónicos biocidas en productos detergentes para lavado, sin pérdida del rendimiento global de limpieza.

Breve Descripción de la Invención:

5 Los inventores han determinado que cuando se usan mezclas específicas de tensioactivos catiónicos, estructuralmente diferentes, junto con sistemas de tensioactivo aniónico/no iónico, puede conseguirse una actividad biocida eficaz contra microbios implicados en la producción del mal olor al tiempo que se mantiene un rendimiento de limpieza aceptable.

Por consiguiente, la presente invención proporciona una composición de limpieza para lavado que comprende:

10 a) al menos uno de adyuvante, enzima, emisor de fluorescencia, perfume, polímero anti-redeposición, polímero de liberación de manchas, fuente de alcalinidad, agentes quelantes distintos de aquellos para iones de dureza, blanqueante o precursores de los mismos, y,

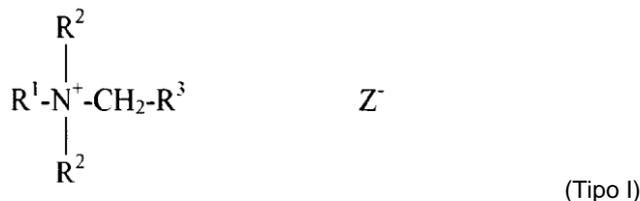
b) un sistema tensioactivo que comprende:

i) al menos el 1 % en peso, respecto al tensioactivo total, de uno o más tensioactivos aniónicos,

ii) opcionalmente, al menos el 1 % en peso, respecto al tensioactivo total, de uno o más tensioactivos no iónicos, y,

15 iii) el 0,5-30 % en peso, respecto al tensioactivo total, de un sistema tensioactivo catiónico mixto, constituido por una proporción en peso 9:1-1:9 de uno o más de un primer tensioactivo catiónico de tipo general (I) y uno o más de un segundo tensioactivo catiónico de tipo general (II), en el que:

los tensioactivos catiónicos de tipo I son compuestos de amonio cuaternario de la fórmula general



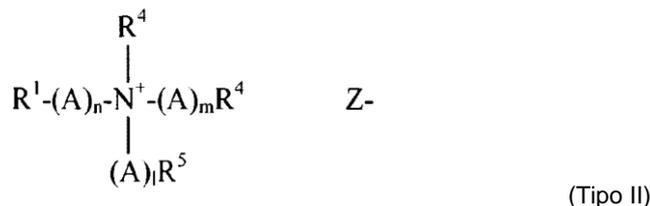
20 en la que:

Z es un contra-ión aniónico,

R¹ es un grupo alquilo o alqueniilo, C₆ a C₂₀, lineal o ramificado,

R² es, independientemente, un grupo alquilo C₁ a C₄,

25 R³ es H, fenilo, bencilo o alquil bencilo C₁ a C₄, y, tensioactivos catiónicos de tipo II, que son compuestos de amonio cuaternario de la fórmula general:



en la que:

Z, R¹ son como se han definido anteriormente,

A es un grupo alcoxi C₁-C₄ igual o diferente y n, m y l son, independientemente, de 0 a 30,

30 R⁴ es, independientemente, R² o un grupo hidroxi-alquilo C₂-C₄, y,

R es R² o H

con la condición de que si la estructura de un tensioactivo catiónico de tipo II es tal que se incluye dentro de la definición de los tensioactivos catiónicos de tipo I, se contará únicamente como un tensioactivo catiónico de tipo I.

5 En general, se cree que los tensioactivos catiónicos de tipo I son biocidas más eficaces que aquellos de tipo II. Se cree que los tensioactivos catiónicos de tipo II son más tolerantes a la precipitación por tensioactivos aniónicos, tales como LAS, que aquellos de tipo I. Se observará que los tensioactivos de tipo II comprenden grupos alcoxi o grupos hidroxil-alquilo. Estas especies que contienen oxígeno están localizadas entre el átomo de nitrógeno cuaternario y el grupo alquilo de cadena relativamente larga, o en parte replazan o amplían los sustituyentes alquilo inferior. Como se ha indicado anteriormente, las composiciones de la invención deben contener siempre tanto un Tipo I catiónico (que se cree que es más biocida) como un Tipo II catiónico (que se cree que ayuda a la limpieza). Si el Tipo II catiónico está presente, lo que cae también dentro de la descripción de un Tipo I catiónico, entonces un Tipo II catiónico adicional debe estar presente, de manera que siempre haya presente algún Tipo II pero no Tipo I catiónico.

15 La proporción en peso preferida tensioactivo de Tipo I a Tipo II está preferentemente en el intervalo de 1:1 a 5:1, más preferentemente de 2:1 a 4:1, siendo la proporción de aproximadamente 3:1 particularmente preferida. Se cree que las combinaciones más preferidas muestran no sólo una reducción significativa en el rendimiento de limpieza sino también un beneficio sinérgico respecto a la muerte microbiana.

20 Puede usarse cualquier contra-ión adecuado en el tensioactivo catiónico. Los contra-iones preferidos para los tensioactivos catiónicos incluyen halógenos (especialmente cloruros), metosulfato, etosulfato, tosilato, fosfato y nitrato. Se prefieren los cloruros. Es preferible que no estén presentes otros tensioactivos catiónicos distintos de hasta el 30 % que forma el sistema catiónico mixto.

Para que la presente invención pueda entenderse adicionalmente, ésta se describe a continuación con referencia a diversas características preferidas.

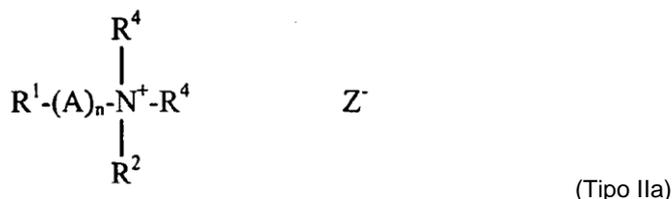
Descripción Detallada de la Invención:

Materiales Catiónicos:

25 En las fórmulas dadas anteriormente, se prefiere que la cadena más larga R^1 sea una cadena no ramificada, lineal. La longitud de cadena preferida de R^1 es C_8 - C_{20} , más preferentemente C_{12} - C_{18} y los enlaces carbono-carbono preferentemente están saturados. La cadena más corta R^2 es preferentemente metilo o etilo. El grupo aromático R^3 es preferentemente fenilo (de manera que el nitrógeno cuaternario se sustituya eficazmente con un grupo bencilo). R^4 es preferentemente metilo, etilo o hidroxil-etilo. Cuando está presente, A es preferentemente etoxi ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$). Cuando un sustituyente, por ejemplo, aparece más de una vez en una fórmula, no es necesario que los dos o más grupos sustituidos sean iguales.

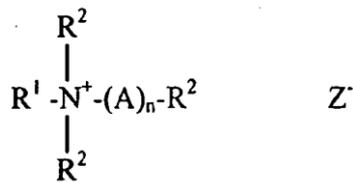
35 Una clase preferida de tensioactivo de Tipo I tiene un R^1 como alquilo (preferentemente C_{12} - C_{18}) graso. Se cree que esto da propiedades biocidas óptimas. Preferentemente, R^2 es metilo y R^3 es fenilo. Un tensioactivo de Tipo I particularmente preferido es cloruro de benzalconio (que es un cloruro de alquil (C_{10} - C_{18}) dimetil bencil amonio graso), estando disponibles diversas calidades de este material, y se prefieren los que son ricos en los restos C_{12} - C_{16} grasos. Otros tensioactivos de Tipo I previstos para su uso en la presente invención incluyen cloruro de cetil trimetil amonio (CTAC).

Una clase preferida de tensioactivo de Tipo II es:



40 en la que: Z^- , R^1 , R^2 y R^4 son como se han definido anteriormente, A es un alcoxi C_1 - C_4 y n es un número entero de 0 a 20. Se prefiere particularmente que A sea un grupo etoxi ($\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$). El número de moles equivalentes de óxido de alquileo presentes ('n') puede ser cero, con la condición de que al menos uno de los grupos R^4 sea un hidroxil alquilo. Praepagen HY™ (cloruro de alquil dimetil hidroxil-etil amonio graso, de Clariant) es un ejemplo en el que R^1 es un resto graso, n = 0, R^2 es metilo y los grupos R^4 consisten en un metilo y un hidroxil-etilo.

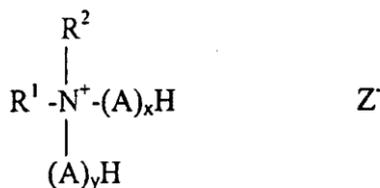
Una clase preferida adicional de tensioactivo de tipo II es:



(Tipo IIb)

- 5 en la que: Z^- , R^1 y R^2 son como se definen en la reivindicación 1, A es un grupo alcoxi C_1 - C_4 (preferentemente un grupo etoxi) y n es un número entero de 2 a 30, Más preferentemente, R^1 es un grupo alquilo C_8 a C_{18} . Más preferentemente, R^2 es un grupo alquilo C_1 a C_3 . Los materiales adecuados de estos tensioactivos de tipo IIb de amonio cuaternario alcoxlado se describen por P&G en los documentos WO9 43364, 43365, 43371, 43387, 43389, 43390, 43391 y 43393A.

Una clase preferida adicional de tensioactivo de tipo II es:



(Tipo IIc)

- 10 en la que: Z^- , R^1 y R^2 son como se definen en la reivindicación 1, A es un grupo alcoxi C_1 - C_4 , cada uno de x e y es de 1 a 8 y x+y es de 2 a 9. Los tensioactivos catiónicos de Tipo IIc de amina etoxilada se han descrito por Colgate Palmolive en el documento US5994285

El tensioactivo de tipo IIa se selecciona preferentemente entre el grupo que comprende cloruro de alquil dimetil hidroxil-etil amonio graso, cloruro de alquil tri-etoxi trimetil amonio graso y mezclas de los mismos.

15 Tensioactivos Aniónicos y No Aniónicos:

En general, los tensioactivos del sistema tensioactivo pueden elegirse entre los tensioactivos descritos en "Surface Active Agents" Vol. 1, de Schwartz & Perry, Interscience 1949, Vol. 2 de Schwartz, Perry & Berch, Interscience 1958, en la edición actual de "McCutcheon's Emulsifiers and Detergents" publicado por Manufacturing Confectioners Company o en "Tenside-Taschenbuch", H. Stache, 2ª Ed., Carl HauserVerlag, 1981.

- 20 Los niveles de tensioactivo total en los productos en polvo y en comprimidos son preferentemente del 5 al 65 % en peso del producto. Se prefieren niveles del 30-60 % en peso. Para productos líquidos, los niveles de tensioactivo total son generalmente entre el 10 y el 50 % en peso. Se prefieren niveles del 28-50 % en peso. En este párrafo, tensioactivo total incluye tensioactivo catiónico y el aniónico y no iónico presentes.

• Tensioactivos Aniónicos:

- 25 Los tensioactivos aniónicos adecuados para los compuestos detergentes que pueden usarse normalmente son sales de metal alcalino solubles en agua de sulfatos y sulfonatos orgánicos, que tienen radicales alquilo que contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, usándose el término alquilo para incluir la parte alquilo de radicales acilo superiores, incluyendo alquil sulfatos, alquil éter sulfatos, alcaril sulfonatos, alcanoil isetionatos, alquil succinatos, alquil sulfosuccinatos, N-alcoil sarcosinatos, alquil fosfatos, alquil éter fosfatos, alquil éter carboxilatos, alfa-olefina sulfonatos y acil metil tauratos, especialmente sus sales de sodio, magnesio amonio y mono-, di- y trietanolamina. Los grupos alquilo y acilo generalmente contienen de 8 a 22 átomos de carbono, preferentemente de 8 a 18 átomos de carbono, aún más preferentemente de 12 a 15 átomos de carbono y pueden estar insaturados. Los alquil éter sulfatos, alquil éter fosfatos y alquil éter carboxilatos pueden contener de una a 10 unidades de óxido de etileno u óxido de propileno por molécula, y preferentemente contienen
- 30 de 1 a 3 unidades de óxido de etileno por molécula.
- 35

Otro grupo preferido de tensioactivos aniónicos son los metil éster sulfonatos (MES o FAES). Éstos tienen

una longitud preferida de la cadena de alquilo de 8-18 carbonos.

Los tensioactivos preferidos para polvos y comprimidos son sales de alquilbenceno sulfonato (LAS) lineal y principalmente alcohol sulfato (PAS) y mezclas de los mismos. Todos estos tienen, típicamente, una longitud preferida de la cadena de alquilo de 8-18 carbonos, y son más preferentemente C12-C16,

5 Los tensioactivos preferidos para líquidos son ácidos grasos, alquilbenceno sulfonato (LAS) lineales, alquil éter sulfatos (AES), metil éster sulfonatos (MES o FAES) y mezclas de los mismos. Todos éstos tienen, típicamente, una longitud preferida de la cadena de alquilo de 8-18 carbonos.

10 Aunque el papel del tensioactivo aniónico es generalmente como un agente limpiador, el tensioactivo aniónico particularmente en forma de ácido graso (jabón), puede estar presente con el objetivo principal de actuar como antiespumante. El ácido graso no se cuenta en el total de tensioactivo aniónico a la hora de determinar los niveles presentes.

• **Tensioactivos No Iónicos:**

15 Los tensioactivos detergentes no iónicos se conocen bien en la técnica. Normalmente, consisten en poli-alcoxileno o en un grupo mono- o di-alcanolamida de solubilización en agua, en combinación química con un grupo hidrófobo orgánico derivado, por ejemplo, de alquilfenoles, en los que el grupo alquilo contiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 12 átomos de carbono, dialquilfenoles tales como alcoholes alifáticos primarios, secundarios o terciarios (o derivados terminados en alquilo de los mismos), que preferentemente tienen de 8 a 20 átomos de carbono, ácidos monocarboxílicos que tienen de 10 a aproximadamente 24 átomos de carbono en el grupo alquilo y polioxipropileno. Son también comunes las mono- y dialcanolamidas de ácido graso, en las que el grupo alquilo del radical ácido graso contiene de 10 a aproximadamente 20 átomos de carbono y el grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono. En cualquiera de los derivados mono- y di-alcanolamida, opcionalmente, puede haber un resto polioxialquileno que une los últimos grupos y la parte hidrófoba de la molécula. En todos los tensioactivos que contienen polialcoxileno, el resto polialcoxileno preferentemente consiste en 2 a 20 grupos óxido de etileno u óxido de etileno y grupos óxido de propileno. Entre esta última clase, son particularmente preferidos aquellos descritos en la memoria descriptiva europea EP-A-225.654.

20 Se prefieren también los etoxilados no iónicos, que son los productos de condensación de alcoholes grasos con 9 a 18 átomos de carbono, condensados con 1 a 35, preferentemente de 3 a 11 moles de óxido de etileno. Los ejemplos de éstos son los productos de condensación de alcoholes C9-18, con un promedio de 3 a 9 moles de óxido de etileno.

30 Preferentemente, el tensioactivo no iónico de la presente invención es un alcohol C - etoxilado, que comprende de 3 a 9 unidades de óxido de etileno por molécula. Son más preferidos los alcoholes etoxilados C₁₂₋₁₅ primarios, lineales, con un promedio de 5 a 9 grupos óxido de etileno, más preferentemente un promedio de 7 grupos óxido de etileno. Neodol™ 25-7, un etoxilado de alcohol C12-C15 (con 7 moles de etoxilación) es un tensioactivo no iónico adecuado.

35 Los tensioactivos de alquil poli-glucósido pueden reemplazar a algunos o todos los tensioactivos no iónicos.

40 Aunque se prefiere que esté presente algún tensioactivo no iónico de nivel relativamente bajo, puede omitirse completamente para ahorrar costes. Sin embargo, la presencia de tensioactivos no iónicos mejora la limpieza de las manchas oleosas, y se cree que ayuda en la solubilización de los tensioactivos catiónicos en la mezcla. Se cree que esto mejora la eficacia de los catiónicos antimicrobianos y/o la estabilidad global del producto.

Otros tensioactivos:

45 Además del tensioactivo no iónico, aniónico y catiónico presente en las composiciones de la invención, la composición puede comprender cantidades relativamente pequeñas (preferentemente menos del 10 % en peso del producto, más preferentemente menos del 5 % en peso) de tensioactivos zwitteriónicos y/o anfóteros. Los zwitteriónicos adecuados incluyen carbobetainas y los anfóteros adecuados incluyen óxidos de amina. Estos tensioactivos adicionales generalmente están presentes como promotores de la formación de espuma y/o detergencia.

Otros Materiales:

5 Como se ha indicado anteriormente, las composiciones de la invención están destinadas para su uso en el lavado de ropa y, en consecuencia, comprenderán uno o más de: adyuvante, enzima, emisor de fluorescencia, perfume, polímero anti-redeposición, polímero de liberación de manchas, fuente de alcalinidad, agentes quelantes distintos de aquellos para iones de dureza, blanqueante o precursores de los mismos. Las composiciones preferidas comprenden adyuvante y perfume, y estarán libres de blanqueantes o precursores de los mismos.

Adyuvantes y Sales:

10 Los materiales adyuvantes pueden seleccionarse entre 1) materiales secuestrantes de calcio, 2) materiales de precipitación de calcio, 3) materiales de intercambio de iones calcio y 4) mezclas de los mismos. Los ejemplos de materiales adyuvantes secuestrantes de calcio usados habitualmente incluyen polifosfatos de metal alcalino, tales como tripolifosfato sódico y secuestrantes orgánicos, tales como ácido etilendiamina tetra-acético. Los ejemplos de materiales adyuvantes de precipitación usados habitualmente incluyen orto-fosfato sódico, carbonato sódico y jabones sódicos. Los ejemplos de materiales adyuvantes de intercambio de iones calcio usados habitualmente incluyen los diversos tipos de aluminosilicatos cristalinos o amorfos, insolubles en agua, de los cuales las zeolitas son los mejores representantes, por ejemplo zeolita A, zeolita B (conocida también como zeolita P), zeolita C, zeolita X, zeolita Y y también la zeolita tipo P, como se describe en el documento EP-A-0.384.070.

15 La composición puede contener también el 0-65 % de un adyuvante o agente complejante, tal como ácido etilendiaminatetraacético, ácido dietilentriamina-pentaacético, ácido alquil- o alquenilsuccínico, ácido nitrilotriacético o los otros adyuvantes mencionados más adelante. Muchos adyuvantes son también agentes de estabilización del blanqueante gracias a su capacidad de complejarse con iones metálicos.

20 Preferentemente, el adyuvante está presente en una cantidad de 0 a menos del 60 % en peso, basado en el peso de la composición total. Más preferentemente, la cantidad de adyuvante es del 0 al 25 % en peso, aunque para adyuvantes de carbonato pueden usarse niveles mayores.

• Adyuvantes de Fosfato:

25 Como alternativa, o adicionalmente, pueden usarse adyuvantes de fosfato. En esta técnica, el término 'fosfato' abarca especies difosfato, trifosfato, y fosfonato. El adyuvante de fosfato (si estuviera presente) puede seleccionarse, por ejemplo, entre pirofosfato, ortofosfato y tripolifosfato (STP) de metal alcalino, preferentemente sodio, y mezclas de los mismos.

• Adyuvantes de Carbonato:

30 Para formulaciones de bajo coste puede usarse carbonato (incluyendo bicarbonato y sesquicarbonato) y/o citrato, como adyuvantes. Estos adyuvantes tienen también beneficios medioambientales en comparación con los fosfatos. Una clase particularmente importante de adyuvantes no fosforosos son los carbonatos de metal alcalino, por ejemplo carbonato sódico. Estos carbonatos contrarrestan la dureza del agua debida al calcio, reaccionando con los iones calcio para formar carbonato de calcio insoluble. Desafortunadamente, los depósitos de carbonato de calcio tienden a adherirse a las telas en las aguas de lavado, provocando el fenómeno bien conocido de "adherencia".

35 Es posible evitar la adherencia incluyendo una sustancia cristalina de siembra, tal como calcita, para que el carbonato de calcio precipitado se desarrolle. La calcita es una forma cristalina particular del carbonato de calcio. Los cristales de siembra con una capa desarrollada de carbonato de calcio permanecen fácilmente dispersados en las aguas de lavado.

40 También es posible reducir el impacto de la adherencia usando una combinación de carbonato y un bajo nivel de STP.

45 El carbonato sódico puede estar presente en una forma densa o ligera. El carbonato sódico puede estar presente, adecuadamente, en cantidades que varían del 1 al 60 % en peso, preferentemente del 10 al 50 % en peso, más preferentemente del 20 al 40 % en peso, basado en el peso de la composición total. Estas cantidades son más pertinentes cuando se usa un procedimiento de secado por pulverización para preparar la formulación. Si se usa una ruta de procesamiento sin torre para preparar la formulación, el carbonato sódico puede estar presente en una cantidad del 30 al 80 % en peso, preferentemente del 40 al 70 % en peso, basado en el peso de la composición total. Sin embargo, las composiciones que contienen poco o nada de carbonato sódico también están dentro del alcance de la invención.

• Adyuvantes de Aluminosilicato:

El aluminosilicato (si estuviera presente) puede seleccionarse, por ejemplo, entre uno o más aluminosilicatos cristalinos y amorfos, por ejemplo zeolitas, como se desvela en el documento GB 1 473 201 (Henkel), aluminosilicatos amorfos, por ejemplo, como se desvela en el documento GB 1 473 202 (Henkel) y aluminosilicatos cristalinos/amorfos mixtos, por ejemplo, como se desvela en el documento GB 1 470 250 (Procter & Gamble); y silicatos estratificados, por ejemplo, como se desvela en el documento EP 164 514B (Hoechst).

Los aluminosilicatos preferidos tienen la fórmula general: $0,8-1,5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,8-6 \text{ SiO}_2$. Estos materiales contienen algo de agua unida, y se requiere que tengan una capacidad de intercambio de iones calcio de al menos 50 mg CaO/g. Los aluminosilicatos sódicos preferidos contienen 1,5-3,5 unidades SiO_2 (en la fórmula anterior). Los materiales tanto amorfos como cristalinos pueden prepararse fácilmente por reacción entre silicato sódico y aluminato sódico, como se describe ampliamente en la bibliografía. La proporción de tensioactivos a aluminosilicato (cuando están presentes) es preferentemente mayor de 5:2, más preferentemente mayor de 3:1. Los adyuvantes de detergencia por intercambio de iones de aluminosilicato sódico adecuados se describen, por ejemplo, en el documento GB 1 429 143 (Procter & Gamble). Los aluminosilicatos sódicos preferidos de este tipo son las zeolitas A y X, bien conocidas y disponibles en el mercado, y mezclas de las mismas.

La zeolita puede ser la zeolita 4A, disponible en el mercado, usada ahora ampliamente en polvos detergente para lavado. Sin embargo, de acuerdo con una realización preferida de la invención, el adyuvante de zeolita incorporado en las composiciones de la invención es zeolita de aluminio máximo P (zeolita MAP), como se describe y reivindica en el documento EP 384 070A (Unilever). La zeolita MAP se define como un aluminosilicato de metal alcalino de la zeolita tipo P, que tiene una proporción de silicio a aluminio que no supera 1,33, preferentemente dentro del intervalo de 0,90 a 1,33, y más preferentemente dentro del intervalo de 0,90 a 1,20. Adecuadamente, puede usarse la zeolita MAP, que tiene una proporción de silicio a aluminio que no supera 1,07, más preferentemente de aproximadamente 1,00. La capacidad de unión a calcio de la zeolita MAP generalmente es de al menos 150 mg de CaO por g de material anhidro.

Otras formas de adyuvante incluyen silicatos, tales como silicatos solubles, metasilicatos, silicatos estratificados (por ejemplo, SKS-6 de Hoechst).

Las composiciones de la invención pueden contener del 0 al 85 % en peso de una sal inorgánica, preferentemente del 1 al 80 % en peso, más preferentemente del 10 al 75 % en peso, aún más preferentemente del 20 al 65 % en peso, basado en el peso de la composición total. La sal inorgánica puede estar presente en una cantidad de del 0 al 60 % en peso, preferentemente del 1 al 40 % en peso, basado en el peso de la composición total.

Las sales inorgánicas adecuadas incluyen agentes alcalinos tales como carbonatos, sulfatos, silicatos, metasilicatos de metal alcalino, preferentemente de sodio, como sales independientes o como sales dobles, etc. Preferentemente, la sal inorgánica se selecciona entre el grupo constituido por carbonato sódico, bicarbonato sódico, sulfato sódico, burkeíta, silicato sódico y mezclas de los mismos. Un carbonato de metal alcalino preferido es carbonato sódico.

El sulfato sódico puede estar presente, adecuadamente, en una cantidad del 10 al 50 % en peso, preferentemente del 15 al 40 % en peso, basado en el peso de la composición total. Las composiciones que contienen poco o nada de sulfato sódico sólido independiente también están dentro del alcance de la invención. La composición de acuerdo con la invención puede comprender, preferentemente, carbonato sódico y sulfato sódico, en el que la cantidad total de carbonato sódico y sulfato sódico es del 40 al 80 % en peso, y preferentemente, del 60 al 70 % en peso, basado en el peso de la composición total.

La composición de acuerdo con la invención puede comprender una proporción de carbonato sódico a sulfato sódico dentro del intervalo de 0,1:1 a 5:1, preferentemente de 0,5:1 a 1,5:1, aún más preferentemente de 1:1. La burkeíta puede estar presente, adecuadamente, en una cantidad del 40 al 80 % en peso, preferentemente del 60 al 70 % en peso, basado en el peso de la composición total. Las composiciones que contienen burkeíta como la única sal no adyuvante están dentro del alcance de la invención, al igual que las composiciones que contienen poco o nada de burkeíta. La burkeíta es de fórmula $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$, y esto es diferente del carbonato sódico y el sulfato sódico como se ha descrito previamente, puesto que es una sal doble compuesta por la combinación de carbonato sódico y sulfato sódico.

Además de las sales inorgánicas enumeradas anteriormente, la composición de detergente de acuerdo con la invención puede comprender adicionalmente silicato sódico, el silicato sódico puede estar presente a niveles

del 0 al 20 % en peso, preferentemente del 1 al 10 % en peso, basado en el peso de la composición total. Preferentemente, la cantidad total de carbonato sódico, sulfato sódico, burkeíta y silicato sódico es del 50 al 85 % en peso, más preferentemente del 65 al 80 % en peso, basado en el peso de la composición total.

- 5 Las sales inorgánicas solubles, cuando están presentes, se cree que mejoran adicionalmente la actividad biocida de las composiciones de la presente invención aumentando la tensión sobre los microbios presentes en las aguas de lavado, de manera que se prefiere el uso de composiciones de carbonato acumulado o fosfato acumulado.

Enzimas:

Una o más de las enzimas pueden estar presentes en una composición de la invención.

- 10 Se contemplan especialmente enzimas que incluyen proteasas, alfa-amilasas, celulasas, lipasas, peroxidadas, oxidasas, pectato liasas, y mananasas, o mezclas de las mismas. Las proteasas adecuadas incluyen aquellas de origen animal, vegetal o microbiano. Se prefiere el origen microbiano. Se incluyen mutantes modificados químicamente o modificados genéticamente con proteínas. La proteasa puede ser una serina proteasa o una metaloproteasa, preferentemente una proteasa microbiana alcalina o una proteasa similar a tripsina. Las enzimas proteasa preferidas, disponibles en el mercado, incluyen Alcalase™, Savinase™, Primase™, Duralase™, Dyrazym™, Esperase™, Everlase™, Polarzyme™, y Kannase™, (Novozymes A/S), Maxatase™, Maxacal™, Maxapem™, Properase™, Purafect™, Purafect OxP™, FN2™, y FN3™ (Genencor Internacional Inc.).

- 15 Las amilasas adecuadas (alfa y/o beta) incluyen aquellas de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen mutantes modificados químicamente o modificados genéticamente con proteínas. Las amilasas incluyen, por ejemplo, alfa-amilasas obtenidas de Bacillus, por ejemplo una cepa especial de B. licheniformis, descrita con más detalle en el documento GB 1.296.839, o las cepas Bacillus sp. desveladas en el documento WO 95/026397 o WO 00/060060. Las amilasas disponibles en el mercado son Duramil™, Termamil™, Termamil Ultra™, Natalase™, Stainzyme™, Fungamil™ y BAN™ (Novozymes A/S), Rapidase™ y Purastar™ (de Genencor Internacional Inc.).

- 20 Las celulasas adecuadas incluyen aquellas de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen mutantes modificados químicamente o modificados genéticamente con proteínas. Las celulasas adecuadas incluyen celulasas de los géneros Bacillus, Pseudomonas, Humicola, Fusarium, Thielavia, Acremonium, por ejemplo las celulasas fúngicas producidas a partir de Humicola insolens, Thielavia terrestris, Myceliophthora thermophila, y Fusarium oxisporum desveladas en los documentos US 4.435.307, US 5.648.263, US 5.691.178, US 5.776.757, WO 89/09259, WO 96/029397, y WO 98/012307. Las celulasas disponibles en el mercado incluyen Celluzyme™, Carezyme™, Endolase™, Renozyme™ (Novozymes A/S), Clazinas™ y Puradax HA™ (Genencor Internacional Inc.), y KAC-500 (B)™ (Kao Corporation).

- 25 Las lipasas adecuadas incluyen aquellas de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen mutantes modificados químicamente o modificados genéticamente con proteínas. Los ejemplos de lipasas útiles incluyen lipasas de Humicola (sinónimo Thermomyces), por ejemplo de H. lanuginosa (T. lanuginosus) como se describe en los documentos EP 258 068 y EP 305 216 o de H. insolens como se describe en el documento WO 96/13580, una Pseudomonas lipasa, por ejemplo de P. alcaligenes o P. pseudoalcaligenes (EP 218 272), P. cepacia (EP 331 376), P. stutzeri (GB 1,372,034), P. fluorescens, Pseudomonas sp. cepa SD 705 (WO 95/06720 y WO 96/27002), P. wisconsinensis (WO 96/12012), una lipasa Bacillus, por ejemplo de B. subtilis (Dartois et al. (1993), Biochemica et Biophysica Acta, 1131, 253-360), B. stearothermophilus (JP 64/744992) o B. pumilus (WO 91/16422).

- 30 Otros ejemplos son variantes de lipasa, tales como los descritos en los documentos WO 92/05249, WO 94/01541, EP 407 225, EP 260 105, WO 95/35381, WO 96/00292, WO 95/30744, WO 94/25578, WO 95/14783, WO 95/22615, WO 97/04079 y WO 97/07202.

- 35 Las enzimas lipasa preferidas, disponibles en el mercado, incluyen Lipolase™ y Lipolase Ultra™, Lipex™ (Novozymes A/S). Las peroxidadas/oxidasas adecuadas incluyen aquellas de origen vegetal, bacteriano o fúngico. Se incluyen mutantes modificados químicamente o modificados genéticamente con proteínas. Los ejemplos de peroxidadas útiles incluyen peroxidadas de Coprinus, por ejemplo de C. cinereus, y variantes de las mismas tales como las descritas en los documentos WO 93/24618, WO 95/10602, y WO 98/15257. Las peroxidadas disponibles en el mercado incluyen Guardzyme™ y Novozym™ 51004 (Novozymes A/S).

- 40 La composición puede comprender una fosfolipasa clasificada como EC 3.1.1.4 y/o EC 3.1.1.32 y/o una cutinasa clasificada en EC 3.1.1.74.

5 Cualquier enzima presente en la composición puede estabilizarse usando agentes de estabilización convencionales, por ejemplo, un poliol tal como propilenglicol o glicerol, un azúcar o alcohol de azúcar, ácido láctico, ácido bórico, o un derivado de ácido bórico, por ejemplo, un éster de borato aromático, o un derivado de ácido fenil bórico tal como ácido 4-formilfenil bórico, y la composición puede formularse como se describe, por ejemplo, en los documentos WO 92/19709 y WO 92/19708.

La presencia de enzimas permite usar menos tensioactivo para la limpieza, y se cree que esto puede ayudar en el beneficio antimicrobiano de la invención, puesto que se cree que algunos microbios metabolizan tensioactivos residuales.

Emisores de fluorescencia:

10 Para mejorar adicionalmente la blancura, la composición preferentemente comprende un agente fluorescente (abrillantador óptico).

Los agentes fluorescentes son bien conocidos, y muchos de estos agentes fluorescentes están disponibles en el mercado. Normalmente, estos agentes fluorescentes se suministran y se usan en forma de sus sales de metal alcalino, por ejemplo, las sales sódicas.

15 La cantidad total del agente o agentes fluorescente usados en la composición es generalmente del 0,005 al 2 % en peso, más preferentemente del 0,01 al 0,1 % en peso.

Las clases preferidas de emisor de fluorescencia son: compuestos de di-estiril bifenilo, por ejemplo Tinopal (Marca Comercial) CBS-X, compuestos de ácido di-amina estilbeno di-sulfónico, por ejemplo Tinopal DMS pure Xtra y Blankofor (Marca Comercial) HRH, y compuestos de pirazolina, por ejemplo Blankofor SN.

20 Los emisores de fluorescencia preferidos son: 2 (4-estiril-3-sulfofenil)-2H-naftol[1,2-d]trazol sódico, 4,4'-bis{[(4-anilino-6-(N metil-N-2 hidroxietil) amino 1,3,5-triazin-2-il)]amino}estilbeno-2-2' disulfonato disódico, 4,4'-bis{[(4-anilino-6-morfolino-1,3,5-triazin-2-il)] amino} estilbeno-2-2' disulfonato disódico, y 4,4'-bis(2-sulfoestiril)bifenilo disódico.

Perfumes:

25 Las composiciones de acuerdo con la presente invención comprenderán, preferentemente, perfume. Los componentes útiles del perfume incluyen materiales de origen tanto natural como sintético. Éstos incluyen compuestos individuales y mezclas. Los ejemplos específicos de dichos componentes pueden encontrarse en la bibliografía actual, por ejemplo, en Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients, 1975, CRC Press; Synthetic Food Adjuncts, 1947 de M. B. Jacobs, editado por Van Nostrand; o Perfume and Flavor Chemicals de S. Arctander 1969, Montclair, N.J. (USA). Es habitual que una pluralidad de componentes de perfume estén presentes en una formulación. En las composiciones de la presente invención se prevé que haya cuatro o más, preferentemente cinco o más, más preferentemente seis o más o incluso siete o más componentes de perfume diferentes.

35 Algunos o todos los perfumes pueden estar encapsulados, incluyendo los componentes de perfume que es ventajoso encapsular, aquellos con un punto de ebullición relativamente bajo, preferentemente aquellos con un punto de ebullición de menos de 300, preferentemente de 100-250 grados centígrados, y pro-fragancias que pueden producir dichos componentes.

Polímeros:

40 La composición puede comprender uno o más polímeros. Éstos pueden estar presentes por numerosas razones, tales como inhibición de transferencia de colorante (DTI), dispersantes de manchas, liberación de manchas, anti-redeposición, inhibición del crecimiento de cristales o estabilización física de la forma del producto. Son ejemplos carboximetilcelulosa, poli(vinilpirrolidona), poli(etilenglicol), alcohol (polivinílico), poli(vinilpiridina-N-óxido), poli(vinilimidazol), policarboxilatos tales como poliacrilatos, copolímeros de ácido maleico/acrílico y copolímeros de ácido lauril metacrilato/acrílico.

45 Las composiciones de detergente modernas, típicamente, usan polímeros como los denominados 'inhibidores de transferencia de colorante'. Éstos evitan la migración de los colorantes, especialmente durante tiempos de remojo largos. Puede usarse cualquier agente de inhibición de transferencia de colorante adecuado, de acuerdo con la presente invención. Generalmente, dichos agentes de inhibición de transferencia de colorante incluyen polímeros de polivinil pirrolidona, polímeros de N-óxido de poliamina, copolímeros de N-vinilpirrolidona y N-

5 vinilimidazol, ftalocianina de manganeso, peroxidasas, y mezclas de los mismos. Se prefieren los polímeros DTI, de unión a colorante, que contienen nitrógeno. De estos polímeros y co-polímeros, se prefieren aminas cíclicas tales como vinil pirrolidona, y/o vinil imidazol. Se prefieren también copolímeros de N-vinilpirrolidona y polímeros de N-vinilimidazol (como una clase, denominada "PVPVI"). Preferentemente, la PVPVI tiene un peso molecular promedio que varía de 5.000 a 1.000.000, más preferentemente de 5.000 a 200.000, y aún más preferentemente de 10.000 a 20.000, como se determina por dispersión luminosa, como se describe en Barth, et al., Chemical Analysis, Vol. 113, "Modern Methods of Polymer Characterization". Los copolímeros de PVPVI preferidos típicamente tienen una proporción molar de N-vinilimidazol a N-vinilpirrolidona de 1:1 a 0,2:1, más preferentemente de 0,8:1 a 0,3:1, aún más preferentemente de 0,6: 1 a 0,4:1. Estos copolímeros pueden ser lineales o ramificados. Los polímeros de PVPVI adecuados incluyen Sokalan^(TM) HP56, disponible en el mercado en BASF, Ludwigshafen, Alemania. Como los agentes de inhibición de transferencia de colorante se prefieren también polímeros de polivinilpirrolidona ("PVP") que tienen un peso molecular promedio de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 400.000, preferentemente de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 2.000.000, y más preferentemente de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 50.000. Las PVP se desvelan, por ejemplo, en los documentos EP-A-262.897 y EP-A-256.696. Los polímeros de PVP adecuados incluyen Sokalan^(TM) HP50, disponible en el mercado en BASF. Las composiciones que contienen PVP pueden contener también polietilenglicol ("PEG"), que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 500 a aproximadamente 100.000, preferentemente de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 10.000. Preferentemente, la proporción de PEG a PVP en una base de ppm suministrado en soluciones de lavado es de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 50:1, y más preferentemente de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 10:1. La cantidad de agente de inhibición de transferencia de colorante en la composición de acuerdo con la presente invención será del 0,01 al 10 %, preferentemente del 0,02 al 5 %, más preferentemente del 0,03 al 2 %, en peso de la composición. Se apreciará que los agentes de inhibición de transferencia de colorante ayudarán en la conservación de la blancura, evitando la migración de los colorantes de los artículos coloreados a los blancos.

25 Otros polímeros usados en las composiciones para lavado incluyen polímeros de liberación de manchas y anti-redeposición, así como polímeros que mejoran las propiedades del polvo.

Los agentes de dispersión poliméricos pueden usarse, ventajosamente, en las composiciones del presente documento, especialmente en presencia de adyuvantes de silicato estratificado. Los agentes de dispersión poliméricos adecuados incluyen policarboxilatos y polietilenglicoles, aunque pueden usarse también otros conocidos en la técnica. Se cree también que los agentes de dispersión poliméricos potencian el rendimiento global del adyuvante de detergente, cuando se usan junto con otros adyuvantes (incluyendo policarboxilatos de menor peso molecular) por inhibición del crecimiento de cristales, liberación de manchas en forma de partículas, peptización, y anti-redeposición.

35 Cualquier agente de liberación de manchas polimérico, conocido por los especialistas en la técnica, puede usarse opcionalmente en composiciones de acuerdo con la invención. Los agentes de liberación de manchas poliméricos se caracterizan por tener segmentos tanto hidrófilos, para hidrofilar la superficie de las fibras hidrófobas, tales como poliéster y nylon, como segmentos hidrófobos, para depositarse sobre las fibras hidrófobas y permanecer adheridos a las mismas hasta que finalicen los ciclos de lavado y enjuagado y, de esta manera, sirven como un anclaje para los segmentos hidrófilos. Esto puede posibilitar que las manchas que ocurren después del tratamiento con el agente de liberación de manchas se limpien más fácilmente en procedimientos de lavado posteriores. Generalmente, los polímeros de liberación de manchas comprenderán polímeros de ácidos dicarboxílicos aromáticos y alquilenglicoles (incluyendo polímeros que contienen polialquilenglicoles), por ejemplo polímeros de PET/POET sulfonatados y no sulfonatados, tanto con protección terminal como sin ella, y copolímeros de injerto de polietilenglicol/alcohol polivinílico, tales como Sokalan (Marca Comercial) HP22. Los polímeros de liberación de manchas especialmente preferidos son los poliésteres sulfonatados sin protección terminal, descritos y reivindicados en el documento WO 95 32997A (Rhodia Chimie).

Otros Agentes Quelantes:

También puede estar presente un secuestrante de metal pesado. Los estabilizadores de blanqueante adecuados incluyen etilendiamina tetraacetato (EDTA) y los polifosfonatos, tales como Dequest (Marca Comercial), EDTMP.

Se sabe que los secuestrantes de metal pesado impiden el crecimiento microbiano, reduciendo los niveles de iones metálicos disponibles para algunos procedimientos enzimáticos.

Blanqueantes:

Las composiciones de detergente de acuerdo con la invención pueden comprender un sistema blanqueante. El sistema blanqueante está basado, preferentemente, en compuestos blanqueantes de peroxi, por ejemplo, persales inorgánicas o peroxiácidos orgánicos, capaces de producir peróxido de hidrógeno en solución acuosa. Los compuestos blanqueantes de peroxi adecuados incluyen peróxidos orgánicos tales como peróxido de urea, y persales inorgánicas tales como los perboratos, percarbonatos, perfosfatos, persilicatos y persulfatos de metal alcalino. Las persales inorgánicas preferidas son perborato sódico monohidrato y tetrahidrato, y percarbonato sódico.

Es especialmente preferido el percarbonato sódico, que tiene un revestimiento protector contra la desestabilización por humedad. El percarbonato sódico que tiene un revestimiento protector que comprende metaborato sódico y silicato sódico se describe en el desvela GB 2 123 044B (Kao).

El compuesto blanqueante de peroxi está presente, adecuadamente, en una cantidad del 5 al 35 % en peso, preferentemente del 10 al 25 % en peso. El compuesto blanqueante de peroxi puede usarse junto con un activador del blanqueante (precursor de blanqueante) para mejorar la acción de blanqueo a bajas temperaturas de lavado. El precursor de blanqueante está presente, adecuadamente, en una cantidad del 1 al 8 % en peso, preferentemente del 2 al 5 % en peso. Los precursores de blanqueante preferidos son precursores de ácido peroxicarboxílico, más especialmente precursores de ácido peracético y precursores de ácido peroxibenzoico; y precursores de ácido peroxicarbónico. Un precursor de blanqueante especialmente preferido, adecuado para su uso en la presente invención, es N,N,N',N'-tetraacetil etilendiamina (TAED). También son de interés los precursores de ácido peroxibenzoico, en particular, N,N,N-trimetilamonio toluoiloxi benceno sulfonato.

Como alternativa, la presente invención puede usarse en una formulación que se usa para blanquear por aire, o en un sistema catalítico de blanqueo. Respecto a esto, la composición de blanqueo está sustancialmente desprovista de un blanqueante de peroxígeno o un sistema blanqueante basado en peroxi o de generación de peroxilo. Las moléculas orgánicas adecuadas (ligandos) para formar complejos, y los complejos de las mismas, se encuentran, por ejemplo, en los documentos: WO-A-98/39098; WO-A-98/39406, WO 9748787, WO 0029537; WO 0052124, y WO0060045, incluyéndose sus precursores de complejos y moléculas orgánicas (ligandos) en el presente documento por referencia. Un ejemplo de un catalizador preferido es un complejo de metal de transición del ligando MeN4Py (N,N-bis(piridin-2-il-metil)-1-,1-bis(piridin-2-il)-1-aminoetano).

Pueden usarse también fotoblanqueantes. En el contexto de la presente invención, un "foto-blanqueante" es cualquier especie química que forme una especie blanqueante reactiva, tras exposición a la luz del sol y, preferentemente, no se consume permanentemente en la reacción. Los foto-blanqueantes preferidos incluyen foto-blanqueantes de oxígeno singlete y foto-blanqueantes radicálicos. Los foto-blanqueantes de oxígeno singlete pueden seleccionarse entre compuestos de ftalocianina solubles en agua, particularmente compuestos de ftalocianina metalizados, en los que el metal es Zn o Al-Z1, en la que Z1 es un ión haluro, sulfato, nitrato, carboxilato, alcanolato o hidroxilo. Preferentemente, la ftalocianina tiene 1-4 grupos SO₃X unidos covalentemente a la misma, en la que X es un ión de metal alcalino o de amonio. Dichos compuestos se describen en el documento WO2005/014769 (Ciba).

Los blanqueantes, cuando están presentes, se cree que ayudan a la eficacia antimicrobiana de las formulaciones de la presente invención.

Otros Componentes, Forma y Fabricación:

Otros materiales que pueden estar presentes en las composiciones de detergente de la invención son agentes de control de formación de espuma o promotores de la formación de espuma, según sea apropiado; colorantes y polímeros de desacoplamiento. Como se ha indicado anteriormente, el agente de control de espuma (antiespumante) puede comprender un ácido graso. Prifac 5908 es un ácido graso adecuado. Como también se ha indicado anteriormente, los promotores de la formación de espuma adecuados para su uso en la presente invención incluyen cocamidopropil betaína (CAPB), cocomonoetanolamida (CMEA) y óxidos de amina.

El flujo del polvo puede mejorarse mediante la incorporación de una pequeña cantidad de un estructurante de polvo, por ejemplo, un ácido graso (o un jabón de ácido graso), un azúcar, un acrilato o un copolímero de acrilato/maleato, o silicato sódico. Un estructurante de polvo preferido es jabón de ácido graso, adecuadamente presente en una cantidad del 1 al 5 % en peso, basado en el peso de la composición total.

Los colorantes de matizado pueden usarse para contrarrestar la tendencia del tono de las telas a alejarse

del blanco. Los colorantes preferidos son violeta o azul. Se prefieren los colorantes violeta directo y azul directo. Los colorantes particularmente preferidos son como se describe en los documentos WO 2005/003274 (Unilever) y WO 2005/003277 (Unilever). Los colorantes de matizado más preferidos son colorantes bis azo directos, particularmente aquellos del tipo violeta directo 9, 35 y 99 y colorantes de azina ácida tales como violeta ácido 50 y azul ácido 98.

5 Las composiciones de la invención puede ser de cualquier forma física adecuada, por ejemplo, particulados (polvos, gránulos, comprimidos), líquidos, pastas, geles o barras. De acuerdo con una realización especialmente preferida de la invención, la composición de detergente está en forma de partículas, preferentemente en forma de polvo. La composición puede formularse para su uso como detergente para lavar a mano o para lavar a máquina. Las composiciones de la invención pueden prepararse por cualquier procedimiento adecuado. Los polvos de densidad volumétrica baja a moderada pueden prepararse secando por pulverización una suspensión y, opcionalmente, dosificando posteriormente otros ingredientes (mezcla seca). Pueden prepararse polvos "concentrados" o "compactos" por procedimientos de mezcla y granulación, por ejemplo, usando una mezcladora/granulador de alta velocidad, u otros procedimientos sin torre. Los comprimidos pueden prepararse compactando los polvos, especialmente polvos "concentrados".

15 La composición de limpieza para lavado sólida preferida de acuerdo con la invención comprende:

a) al menos el 20 % en peso de un adyuvante de aluminosilicato, fosfato o carbonato o mezclas de los mismos,

b) al menos el 10 % en peso de un sistema tensioactivo que comprende:

i) 2-24 partes en peso de AOS, LAS, PAS, jabón y mezclas de los mismos

20 ii) 1 -3 partes en peso de alcohol etoxilado 3-7EO.

Preferentemente, estas composiciones comprenden:

a) menos del 40 % en peso de un adyuvante de aluminosilicato, fosfato o carbonato o mezclas de los mismos,

b) menos del 20 % en peso de un sistema tensioactivo que comprende:

25 i) 2-4 partes en peso de LAS, PAS, jabón y mezclas de los mismos

ii) 1-3 partes en peso de alcohol etoxilado 3-7EO.

Las composiciones de detergente líquidas pueden prepararse mezclando los ingredientes básicos y opcionales en cualquier orden deseado, proporcionando composiciones que contienen los ingredientes en las concentraciones requeridas.

30 La composición de limpieza para lavado líquidas preferidas de acuerdo con la invención comprenden:

a) opcionalmente ácido cítrico y/o jabón, y

b) un sistema tensioactivo que comprende al menos el 12 % en peso (del producto):

i) 2-10 partes en peso de MES, AES, LAS, PAS, y mezclas de los mismos, y

ii) 1 -3 partes en peso de alcohol etoxilado

35 La elección de la ruta de procesado puede estar dictada, en parte, por la estabilidad o sensibilidad al calor de los tensioactivos implicados, y la forma en la que están disponibles.

En todos los casos, los ingredientes tales como enzimas, ingredientes blanqueantes, secuestrantes, polímeros y perfumes, pueden añadirse por separado.

40 Para que la invención pueda entenderse mejor, se explicará además con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

EJEMPLOS:

Metodología de Evaluación

El procedimiento usado es un ensayo de suspensión en micro-placa para la eficacia bactericida, correspondiente a las condiciones de la norma británica/europea BS EN 1040. Se usa para evaluar la eficacia de los desinfectantes contra las bacterias en suspensión. Las bacterias usadas son aislados cutáneos de Staphylococcus y Corynebacteria o una cepa convencional de Escherichia Coli (ATCC10536).

- 5 Se deja a las formulaciones durante un periodo de contacto con las células bacterianas, después se neutralizan químicamente. Las supervivientes se enumeran por dilución en serie y recuento de viables en un medio líquido. Los datos se usan después para calcular la reducción logarítmica de la población bacteriana suscitada por el desinfectante de ensayo.

EJEMPLO 1

- 10 Se evaluaron formulaciones líquidas a 4 g/l de tensioactivo en agua de 40 °FH a 40 °C, con un contacto de 30 minutos. Las composiciones se fabricaron como se muestra en la tabla 1 a continuación. Los ejemplos de la invención (con ambos tipos de tensioactivo catiónico presentes) se muestran en negrita.

Tabla 1

| | A | B | C | D | E | F |
|---|----------------|--------|---------------|---------------|---------------|--------|
| Neodol 25-7 (de Shell) | 13 % | 11,7 % | 11,7 % | 11,7 % | 11,7 % | 11,7 % |
| Prifac 5908 (de Uniqema) | 3 % | 3 % | 3 % | 3 % | 3 % | 3 % |
| Praepagen HY (de Clariant) | 0 % | 1,6 % | 1,2 % | 0,8 % | 0,4 % | 0,0 % |
| TIPO II catiónico | | | | | | |
| Cloruro de Benzalconio (de Riedel-de-Haen) TIPO I catiónico | 0 % | 0,0 % | 0,4 % | 0,8 % | 1,2 % | 1,6 % |
| NaOH (de Fisher Chemicals) | 0,25 % | | | | | |
| NaCl (de Fisher Chemicals) | 0,25 % | | | | | |
| Agua | Hasta el 100 % | | | | | |

- 15 Rendimiento de las formulaciones comparativas

| | Formulación | | | | | |
|----------------------------------|-------------|-----|------------|------------|------------|-----|
| | A | B | C | D | E | F |
| LOG (Reducción de Bacterias) | | | | | | |
| Staphylococcus (Aislado Cutáneo) | 0 | 2,6 | 3,4 | 4,8 | 4,8 | 5 |
| Escherichia coli (ATCC 10536) | 0,2 | 0 | 0,8 | 2 | 2,4 | 1,3 |

EJEMPLO 2

- 20 Se usó UK Persil Colour en polvo a 8 g/l en agua de 6 °FH a 25 °C, con un contacto de 30 minutos. En los ejemplos H a L la concentración del polvo se ajusta para permitir la adición de tensioactivos catiónicos a los niveles mostrados en la tabla. Los ejemplos de la invención, de nuevo, se muestran en negrita.

| | G | H | I | J | K | L |
|---------------------------|-------|--------|---------------|---------------|---------------|--------|
| UK Persil Colour en polvo | 100 % | 98,7 % | 98,7 % | 98,7 % | 98,7 % | 98,7 % |

| | | | | | | |
|---|--------|--------|---------------|---------------|---------------|--------|
| Praepagen HY TIPO II catiónico | 0,00 % | 1,30 % | 0,98 % | 0,65 % | 0,33 % | 0,00 % |
| Cloruro de Benzalconio TIPO I catiónico | 0,00 % | 0,00 % | 0,33 % | 0,65 % | 0,98 % | 1,30 % |

Rendimiento de las formulaciones en polvo comparativas

| | | | | | | |
|----------------------------------|---|-----|------------|------------|------------|-----|
| LOG (Reducción de Bacterias) | G | H | I | J | K | L |
| Staphylococcus (Aislado Cutáneo) | 1 | 0,6 | 0,4 | 1,6 | 2,4 | 1,3 |

EJEMPLO 3

5 Se evaluaron formulaciones líquidas a 8 g/l en agua de 12 °FH a 40 °C, con un contacto de 30 minutos. Los ejemplos de la invención se muestran en negrita.

| | | | | | |
|---|----------------|---------------|---------------|---------------|--------|
| | M | N | O | P | Q |
| Alquilbenceno Sulfonato Na Lineal (Petrelab 550 de Petresa) | 11,7 % | 11,7 % | 11,7 % | 11,7 % | 11,7 % |
| Neodol 25-7 (de Shell) | 5,8 % | 5,8 % | 5,8 % | 5,8 % | 5,8 % |
| Praepagen HY (de Clariant) TIPO II catiónico | 1,5 % | 1,1 % | 0,7 % | 0,4 % | 0,0 % |
| Cloruro de Benzalconio (de Riedel de Haen) TIPO I catiónico | 0,0 % | 0,4 % | 0,7 % | 1,1 % | 1,5 % |
| NaCl (de Fisher Chemicals) | 0,25 % | | | | |
| Agua, | Hasta el 100 % | | | | |

Rendimiento de las formulaciones líquidas comparativas

| | | | | | | | |
|-------------------------------------|-----|------------|------------|------------|-----|------------------------|--------------------------|
| LOG (Reducción de Bacterias) | M | N | O | P | Q | Persil Bio Liquigel | Ariel Bio Liquid (UK) |
| Corynebacterium (NCIMB 40928) | 1,0 | 0,3 | 1,0 | 3,4 | 3,0 | 0,6 | 0,9 |
| Staphylococcus (Aislado Cutáneo) | 2,3 | 2,0 | 3,0 | 1,5 | 3,0 | 0,7 | 2,4 |

EJEMPLO 4

Se evaluaron formulaciones líquidas a 8 g/l en agua de 12 °FH 40 °C, con un contacto de 30 minutos. Los ejemplos de la invención se muestran en negrita.

| | | | | | |
|--|---|---|---|---|---|
| | R | S | T | U | V |
|--|---|---|---|---|---|

| | | | | | |
|---|----------------|---------------|---------------|---------------|--------|
| Alquilbenceno Sulfonato Na Lineal (Petrelab 550 de Petresa) | 2,9 % | 2,9 % | 2,9 % | 2,9 % | 2,9 % |
| Neodol 25-7 (de Shell) | 14,6 % | 14,6 % | 14,6 % | 14,6 % | 14,6 % |
| Praepagen HY (de Clariant) TIPO II catiónico | 1,5 % | 1,1 % | 0,7 % | 0,4 % | 0,0 % |
| Cloruro de Benzalconio (de Riedel de Haen) TIPO I catiónico | 0,0 % | 0,4 % | 0,7 % | 1,1 % | 1,5 % |
| NaCl (de Fisher Chemicals) | 0,25 % | | | | |
| Agua | Hasta el 100 % | | | | |

Rendimiento de las formulaciones líquidas comparativas

| LOG (Reducción de Bacterias) | R | S | T | U | V | Persil Bio Liquigel | Ariel Bio Liquid (UK) |
|----------------------------------|-----|------------|------------|------------|-----|------------------------|--------------------------|
| Corynebacterium (NCIMB 40928) | 1,0 | 0,7 | 2,0 | 1,7 | 0,4 | 0,6 | 0,9 |

5 **EJEMPLO 5**

Los ejemplos de la presente invención se muestran en negrita.

| | W | X | Y | Z | AA | AB | AC | AD | AE |
|---|----------|-------------|------------|-------------|-----------|-------------|------------|-------------|-----------|
| LAS Na (Petrelab 550 de Petresa) | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| Coco PAS Na Emal 10 (de Kao Corporation) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Neodol 25-7EO (de Shell) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| tri-etoxi C ₁₂₋₁₆ TAC (GVS-Nr. 12320 de Clariant) TIPO II catiónico | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0,75 | 0,5 | 0,25 | 0 |
| Praepagen HY (de Clariant) TIPO II catiónico | 1 | 0,75 | 0,5 | 0,25 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| BKC (de Riedel de Haen) TIPO I catiónico | 0 | 0,25 | 0,5 | 0,75 | 0 | 0,25 | 0,5 | 0,75 | 1 |
| STP | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Carbonato Na (de Fisher) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Sulfato Na (de Fischer) | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 |

| | |
|------|----------------|
| Agua | Hasta el 100 % |
|------|----------------|

Las composiciones en el Ejemplo 5 se evaluaron usando concentraciones de producto de 5 g/l en agua de 12 °FH a 25 °C, con un tiempo de contacto de 60 minutos. El rendimiento resultante se resumen en la siguiente tabla:

| LOG (Reducción de Bacterias) | W | X | Y | Z | AA | AB | AC | AD | AE |
|--------------------------------------|-----|------------|------------|------------|-----|------------|------------|------------|-----|
| <i>Corynebacterium</i> (NCIMB 40928) | 2,7 | 3,0 | 3,3 | 4,0 | 3,0 | 4,0 | 4,3 | 4,0 | 3,7 |

EJEMPLO 6

Los ejemplos de la presente invención se muestran en negrita.

| | AF | AG | AH | AI | AJ | AK |
|------------------------------|----------------|-----|------------|------------|------------|-----|
| Neodol 25-7EO (de Shell) | 20 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 |
| Ácido Láurico (Uniquema) | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| Praepagen HY (de Clariant) | 0 | 2 | 1,5 | 1 | 0,5 | 0 |
| TIPO II catiónico | | | | | | |
| BKC (de Riedel de Haen) | 0 | 0 | 0,5 | 1 | 1,5 | 2 |
| TIPO I catiónico | | | | | | |
| Tripolifosfato Sódico | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Zeolita 4A | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| Carbonato Sódico (de Fisher) | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 |
| Sulfato Sódico (de Fisher) | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| Agua | Hasta el 100 % | | | | | |

10

Las composiciones en el Ejemplo 6 se evaluaron usando concentraciones de producto de 5 g/l en agua de 12 °FH a 25 °C, con un tiempo de contacto de 60 minutos. El rendimiento resultante se resumen en la siguiente tabla:

| LOG (Reducción de Bacterias) | AF | AG | AH | AI | AJ | AK |
|--------------------------------------|-----|-----|------------|------------|------------|-----|
| <i>Corynebacterium</i> (NCIMB 40928) | 0,0 | 2,7 | 3,0 | 3,3 | 4,0 | 3,7 |

15

EJEMPLO 7:

Los ejemplos de la presente invención se muestran en negrita.

| | AL | AM | AN | AO | AP |
|----------------------------------|----|-----------|-----------|-----------|----|
| LAS Na (Petrelab 550 de Petresa) | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 |

| | | | | | |
|---|----|------------|-----------|------------|-----|
| Coco PAS Na (Emal 10 de Kao Corporation) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| tri-etoxi C ₁₂₋₁₆ TAC (GVS-Nr. 12320 de Clariant) TIPO II catiónico | 0 | 0,5 | 1 | 1,5 | 2,0 |
| BKC (de Riedel de Haen) TIPO I catiónico | 2 | 1,5 | 1 | 0,5 | 0 |
| STP | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Carbonato Sódico (de Fisher) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Sulfato Sódico (de Fischer) | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 |
| Agua y comp. minoritarios hasta el 100 % | | | | | |

Las composiciones en el Ejemplo 7 se evaluaron usando concentraciones de producto de 5 g/l en agua de 12 °FH a 25 °C, con un tiempo de contacto de 60 minutos. El rendimiento resultante se resumen en la siguiente tabla:

| LOG (Reducción de Bacterias) | AL | AM | AN | AO | AP |
|--------------------------------------|-----|------------|------------|------------|-----|
| <i>Corynebacterium (NCIMB 40928)</i> | 4,0 | 4,7 | 3,7 | 2,7 | 2,7 |

REIVINDICACIONES

1. Una composición de limpieza para lavado que comprende:

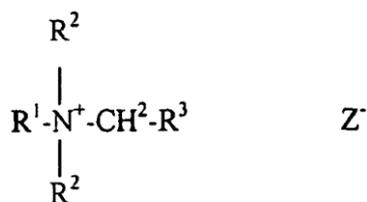
a) al menos uno de adyuvante, enzima, emisor de fluorescencia, perfume, polímero anti-redeposición, polímero de liberación de manchas, fuente de alcalinidad, agentes quelantes distintos de aquellos para iones de dureza, blanqueante o precursor de los mismos, y,

b) un sistema tensioactivo que comprende:

i) al menos el 1 % en peso, respecto al tensioactivo total, de uno o más tensioactivos aniónicos,

ii) opcionalmente, al menos el 1 % en peso, respecto al tensioactivo total, de uno o más tensioactivos no iónicos, y,

iii) el 0,5-30 % en peso, respecto al tensioactivo total, de un sistema tensioactivo catiónico mixto, constituido por una proporción en peso de 9:1 - 1:9 de uno o más de un primer tensioactivo catiónico de tipo general (I) y uno o más de un segundo tensioactivo catiónico de tipo general (II), en el que: los tensioactivos catiónicos de tipo I son compuestos de amonio cuaternario de la fórmula general



(Tipo I)

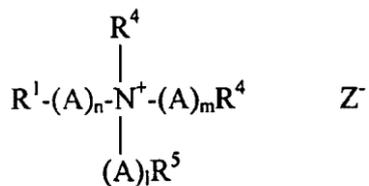
en la que:

Z⁻ es un contra-ión aniónico,

R¹ es un grupo alquilo o alqueno C₆ a C₂₀, lineal o ramificado,

R² es, independientemente, un grupo alquilo C₁ a C₄, R³ es H, fenilo, bencilo o (alquil C₁ a C₂₀)-bencilo, y,

tensioactivos catiónicos de tipo II que son compuestos de amonio cuaternario de la fórmula general :



(Tipo II)

en la que:

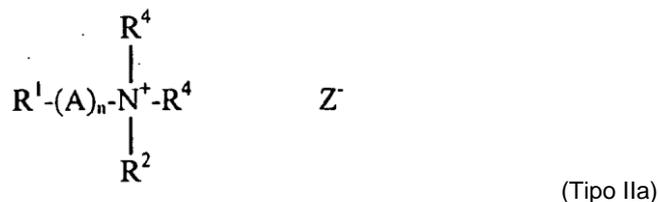
Z, R¹ son como se han definido anteriormente,

A es un grupo alcoxi C₁-C₄ igual o diferente y n, m y 1 son, independientemente, de 0 a 30,

R⁴ es, independientemente, R² o un grupo hidroxi-alquilo C₂-C₄, y,

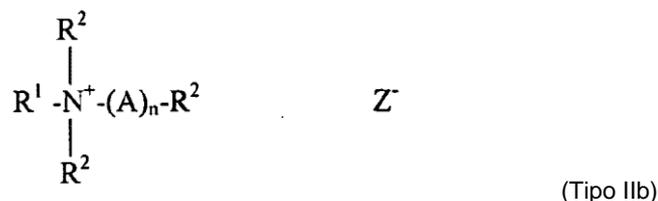
R⁵ es R² o H con la condición de que si la estructura de un tensioactivo catiónico de tipo II es tal que se incluye dentro de la definición de los tensioactivos catiónicos de tipo I, se contará únicamente como un tensioactivo catiónico de tipo I.

2. Una composición de limpieza para lavado de acuerdo con la reivindicación 1, en la que parte o la totalidad del tensioactivo de tipo II es:



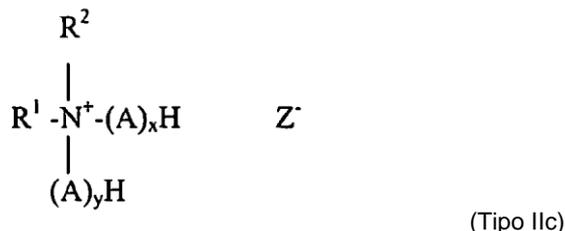
en la que: Z⁻, R¹, R² y R⁴ son como se definen en la reivindicación 1, A es un grupo alcoxi C₁-C₄ y n es un número entero de 0 a 20.

- 5 3. Una composición de limpieza para lavado de acuerdo con la reivindicación 1, en la que parte o la totalidad del tensioactivo de tipo II es:



en la que: Z⁻, R¹ y R² son como se definen en la reivindicación 1, A es un grupo alcoxi C₁-C₄ y n es un número entero de 2 a 30.

- 10 4. Una composición de limpieza para lavado de acuerdo con la reivindicación 1, en la que parte o la totalidad del tensioactivo de tipo II es:



en la que: Z⁻, R¹ y R² son como se definen en la reivindicación 1, A es un grupo alcoxi C₁-C₄, cada uno de x e y es de 1 a 8 y x+y es de 2 a 9.

- 15 5. Una composición de limpieza para lavado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4 en la que la proporción de tensioactivo de tipo I a tipo II está en el intervalo de 1:1-5:1, preferentemente de 2:1-4:1.

6. Una composición de limpieza para lavado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5 en la que el tensioactivo de tipo I es cloruro de benzalconio.

- 20 7. Una composición de limpieza para lavado de acuerdo con la reivindicación 2 en la que el tensioactivo de tipo IIa se selecciona entre el grupo que comprende cloruro de alquil dimetil hidroxi-etil amonio graso, cloruro de monoalquil tri-etoxi trimetil amonio graso y mezclas de los mismos.

8. Una composición de limpieza para lavado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que es un sólido, y que comprende:

- a) al menos el 20 % en peso de un adyuvante de aluminosilicato, fosfato o carbonato o mezclas de los mismos,
- 25 b) al menos el 10 % en peso de un sistema tensioactivo que comprende:
- i) 2-24 partes en peso de AOS, LAS, PAS, jabón y mezclas de los mismos
 - ii) 1-3 partes en peso de alcohol etoxilado 3-7EO.

9. Una composición de acuerdo con la reivindicación 8 que comprende:
- a) menos del 40 % en peso de un adyuvante de aluminosilicato, fosfato o carbonato o mezclas de los mismos,
 - b) menos del 20 % en peso de un sistema tensioactivo que comprende:
- 5
- i) 2-4 partes en peso de LAS, PAS, jabón y mezclas de los mismos
 - ii) 1-3 partes en peso de alcohol etoxilado 3-7EO.
10. Una composición de limpieza para lavado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que es un líquido, y que comprende:
- a) opcionalmente, ácido cítrico y/o jabón, y
- 10
- b) un sistema tensioactivo que comprende al menos el 12 % en peso referido al producto:
 - i) 2-10 partes en peso de MES, AES, LAS, PAS, y mezclas de los mismos
 - ii) 1-3 partes en peso de alcohol etoxilado