



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 361 413**

⑤1 Int. Cl.:
D06F 35/00 (2006.01)

①2

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑨6 Número de solicitud europea: **04797964 .6**

⑨6 Fecha de presentación : **17.11.2004**

⑨7 Número de publicación de la solicitud: **1697573**

⑨7 Fecha de publicación de la solicitud: **06.09.2006**

⑤4 Título: **Método de lavado de colada.**

③0 Prioridad: **11.12.2003 EP 03078921**
08.10.2004 EP 04077790

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2011

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2011

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

⑦2 Inventor/es: **Birker, Paul, J., M., W., L.;**
Van der Hoeven, Philippus, C.;
Van Kralingen, Cornelis G. y
Van der Weg, Pieter, B.

⑦4 Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 361 413 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

Método de lavado de colada

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método de lavado de colada en una máquina lavadora, en el que cambia la concentración de uno o más ingredientes durante un ciclo de lavado.

10 **Antecedentes de la invención**

Las máquinas lavadoras funcionan comúnmente sobre la base de un programa cíclico. Por ejemplo, un lavado típico comprenderá un ciclo de lavado, un ciclo de aclarado y un ciclo de centrifugado en los que las coladas son respectivamente lavadas, aclaradas y secadas por centrifugado. Normalmente hay un desecho de líquido entre estos ciclos respectivos. Es conocido proporcionar un ciclo de prelavado antes del ciclo de lavado principal, cuando se desea limpiar artículos fuertemente ensuciados. Nuevamente, hay normalmente un desecho del líquido de prelavado antes de la dosificación del líquido del lavado principal y la ejecución del ciclo de lavado.

20 En el prelavado, normalmente es usado el mismo producto limpiador de coladas que en el lavado principal. Sin embargo, es conocido también proporcionar composiciones de prelavado para ser usadas en el ciclo de prelavado solamente o en combinación con parte de la composición de lavado principal. Estos productos de prelavado o aditivos son formulados a menudo de forma que ataquen particularmente tipos difíciles de suciedad. Cuando no se usa un ciclo de prelavado, las manchas pueden ser previamente tratadas, por ejemplo, aplicando una composición detergente sin diluir a la zona ensuciada antes de lavar la carga de colada en el ciclo de lavado principal. Sin embargo, el uso de un ciclo de prelavado o pretratamiento requiere un tiempo y energía extras. Por lo tanto, hay todavía una necesidad de un método de limpieza de colada eficaz en cuanto a la energía, que optimice la capacidad limpiadora de los productos limpiadores económicos.

30 El documento WO 03/080916 describe un método de lavado en una máquina lavadora, en el que la carga de colada es mojada de forma eficaz y conveniente. El método de lavado descrito en este documento incluye las etapas de (1) introducir la carga de colada en la cámara de lavado de la máquina lavadora, (2) suministrar al tambor agua de lavado de forma que el nivel de agua aumente de una etapa a otra y (3) mojar repetidamente la carga de colada. Además de ello, el documento US-A-4.555.019 describe un método para lavar una carga de colada en un líquido de lavado en una máquina lavadora, en el que se distribuye un primer líquido de lavado acuoso concentrado sobre la carga de colada y posteriormente se añade el líquido de aclarado (por ejemplo, agua de nueva aportación). Se puede apreciar que en estos dos métodos de la técnica anterior, la concentración de material detergente en el agua de lavado en la cámara de lavado se reduce significativamente.

40 Por otra parte, el documento US-2003/0182732 describe un dispositivo portátil auto-incluido para dosificar y/o suministrar una composición detergente en un dispositivo para tratar telas. Además de ello, los documentos JP-6079092 y JP-5123489 describen métodos para refinar agua usando electrolisis. Además puede ser mencionado el documento UDS-A-5.965.505, documento que describe una composición detergente que contiene un secuestrante de iones de metales pesados y un sistema blanqueante de peroxiaci-

do orgánico, medio que es proporcionado para retrasar la liberación a un sistema de lavado de dicho sistema blanqueador.

Además de ello, el documento GB 2.313.603 A describe una composición detergente para ser usada en métodos de lavado de coladas y lavado de vajillas, en el que se proporcionan métodos para retrasar la liberación de un sistema de alcalinidad con relación a la liberación de un tensioactivo de ésteres catiónicos.

Se ha descubierto ahora que en un ciclo de lavado único, un cambio en el contenido del líquido de lavado puede optimizar la capacidad limpiadora del líquido de lavado.

La presente invención consiste en cambiar la fuerza iónica del líquido de lavado durante el ciclo de lavado, con lo que la concentración de material tensioactivo en el líquido de lavado es mantenida sustancialmente constante durante el ciclo de lavado.

Aunque no se desean vinculaciones teóricas, se supone que esto ejerce una influencia sobre la interacción entre la mancha y el tensioactivo (o una mezcla de los mismos) haciendo posible la supresión de una amplia diversidad de manchas.

Definición de la invención

Consecuentemente, la presente invención proporciona un método para lavar una carga de colada en un líquido de lavado en una máquina lavadora, conteniendo dicho líquido un material tensioactivo, en el que durante un ciclo de lavado único, no más de un 10% en peso del líquido de lavado es desechado de la máquina lavadora, y en que la concentración del material tensioactivo en el líquido de lavado es constante durante el ciclo de lavado y en que dicho método comprende la etapa de cambiar la fuerza iónica del líquido de lavado mediante la adición de uno o más ingredientes iónicos al mismo durante el ciclo de lavado.

En relación con la presente invención, la máquina lavadora en la que se lleva a cabo el método de la invención está previsto que sea una máquina lavadora europea común para cargas de colada.

Descripción detallada de la invención

El ciclo de lavado

De forma contraria a cuando se tienen ciclos separados de prelavado y lavado, en el contexto de la presente invención, "un ciclo de lavado único" es un régimen de lavado durante el cual se retiene una cantidad sustancial de líquido de lavado, es decir, no es desechado. Preferentemente, esto se efectúa usando dos fases de tiempo separadas, respectivamente, durante las cuales la fuerza iónica es diferente una de otra. Durante el ciclo de lavado completo, particularmente durante el cambio de la primera fase a la segunda fase en ese ciclo de lavado, una parte del líquido puede ser desechada pero no será más de un 10%, preferentemente no más de un 1% en peso del líquido de lavado y, lo más preferentemente, no se desechará al exterior sustancialmente ningún líquido de lavado.

La fuerza iónica del líquido de lavado puede ser cambiada gradualmente durante la totalidad o parte del

ciclo de lavado o puede cambiar más abruptamente entre al menos una primera fase y una segunda fase del ciclo. El cambio de la fuerza iónica se efectúa deliberadamente mediante una dosificación controlada de materiales adicionales. Debido a la naturaleza de este procedimiento para cambiar la fuerza iónica, un cambio “abrupto” puede tener lugar realmente en algún momento, pero la pendiente de la curva de la concentración iónica frente al tiempo preferentemente será mayor que en un período de cambio gradual, como se indicó anteriormente.

La fuerza iónica del líquido es diferente en la primera fase respecto a la segunda fase. Una forma en la que se puede efectuar esto, como se describe más en detalle con posterioridad en la presente memoria descriptiva puede ser mediante el uso de una formulación de liberación retardada. Sin embargo, en la parte inicial de cualquier ciclo de lavado, hay una primera disolución y/o dispersión de la composición limpiadora de coladas hasta que se alcanza una concentración de equilibrio. Este período de constitución va a ser obviado y la fuerza iónica del líquido de lavado durante la primera fase es la que hay después de la dispersión/ disolución inicial y de consecución de un equilibrio. Seguidamente se inicia la segunda fase mediante un cambio funcional mediante la adición de uno o más ingredientes iónicos, con dispersión/disolución de cualquiera de estos aditivos para alcanzar una nueva fuerza iónica de equilibrio.

La adición de este ingrediente o ingredientes para cambiar la fuerza iónica con el fin de alcanzar una segunda fase se puede efectuar dosificando desde un dispositivo dosificador anejo a máquina, reciclando al menos parte del líquido de lavado a través de un dispositivo dosificador externo y haciéndolo volver a la máquina o mediante el uso de una formulación de liberación retardada (por ejemplo, una formulación de liberación retardada sensible a la temperatura con lo que un aumento o disminución controlado de la temperatura del líquido inicia la liberación de (o de los) ingrediente(s) aditivo(s)). Preferentemente, se usa una formulación de liberación retardada para cambiar la fuerza iónica.

Como consecuencia de la adición de uno o más ingredientes iónicos, la fuerza iónica en el líquido de lavado en la segunda fase es mayor que en la primera fase. La primera fase podría ser considerada como un comienzo para el tiempo de alcanzar un equilibrio sustancial de las especies iónicas en el líquido y para terminar con la acción de iniciar un cambio de la fuerza iónica durante la segunda fase. La segunda fase comienza en el momento en que se alcanza un nuevo equilibrio sustancial de la fuerza iónica y termina con el inicio de un cambio adicional para alterar nuevamente la fuerza iónica o bien para desechar el líquido de lavado antes de un ciclo de aclarado. Si se utilizan más de dos fases, su inicio y terminación está indicado como para la segunda fase. En cualquier caso, cualquier fase independientemente tiene una duración preferentemente de 2 a 60 minutos, más preferentemente de 2 a 30 minutos, incluso más preferentemente de 3 a 20 minutos y lo más preferentemente de 4 a 15 minutos. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, la presente invención no incluye necesariamente el uso de fases discretas y son posibles también cambios graduales de la fuerza iónica.

La fuerza iónica del líquido de lavado depende de la cantidad y tipos de sal(es) soluble(s) en agua en el producto detergente aplicado y disuelto en el líquido. El uso de una concentración variable de sales, solo y opcionalmente en combinación con cambios de la temperatura se ha encontrado que mejora la supresión, o incluso reduce la necesidad de temperaturas superiores. Por lo tanto, contribuye a un ahorro global de energía en el procedimiento de lavado.

Aunque en principio la presente invención puede ser efectuada a cualquier temperatura deseada, lo más preferentemente el líquido de lavado durante la variación de la fuerza iónica está en el intervalo de tempe-

raturas, durante la mayor parte del tiempo de 5°C a 100°C, más preferentemente de 5°C a 60°C, todavía más preferentemente de 5°C a 38°C y lo más preferentemente de 10°C a 30°C. Sin embargo, como se indicó anteriormente, las fases separadas se pueden efectuar en principio generalmente a temperaturas diferentes unas de otras.

5

Un ion es un átomo o grupo de átomos que no es eléctricamente neutro, sino que en lugar de ello porta una carga positiva o negativa, como consecuencia de la pérdida o ganancia de un electrón. En solución, la concentración total de iones se define como:

10
$$\text{Fuerza iónica (en moles por litro o M)} = IS = \frac{1}{2} \times (m_1 Z_1^2 + m_2 Z_2^2 + m_3 Z_3^2 + \dots),$$

en la que $m_1, m_2, m_3, \dots$ representan la concentración en moles de diversos iones en la solución y $Z_1, Z_2, Z_3, \dots$ son sus respectivas cargas.

15 Por ejemplo, usando esto, la IS de una solución 0,1 M de nitrato de potasio (KNO_3) se calcula como sigue:

$$m_{\text{K}^+} \text{ y } m_{\text{NO}_3^-} = 0,1. \text{ Por tanto, } IS = \frac{1}{2} \times (0,1 \times 1^2 + 0,1 \times 1^2) = 0,1 \text{ M.}$$

20 Análogamente, la de una solución 0,1 M de sulfato de sodio (Na_2SO_4) se calcula mediante: $m_{\text{Na}^+} = 0,2$ y $m_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,1$. Por tanto, $IS = \frac{1}{2} \times (0,2 \times 1^2 + 0,1 \times 2^2) = 0,3 \text{ M.}$

25 La fuerza iónica se mide mediante la medición de la conductividad de una concentración diluida de iones y teniendo en cuenta los respectivos coeficientes de actividad, es decir, 0,9 o más para la mayoría de las sales mencionadas aplicadas a los productos detergentes en el intervalo de concentraciones de 0,001 M a 0,01 M de concentración. El coeficiente de actividad disminuye gradualmente a concentraciones superiores.

30 Las sales normales comprenden sales de sodio, potasio o amonio de sulfato, trifosfato, fosfato, cloruro, citrato, carbonato, percarbonato, perborato, silicato, jabones naturales, acetatos, aluminosilicatos (incluidas zeolitas), nitrilo triacetatos, alquil-sulfonatos (incluidos alquilbenceno-sulfonato) o alquil-sulfatos (incluidos alquiletoxi- o alquilpropoxi-sulfatos) y sus mezclas. Muchos de estos materiales son ingredientes normales en composiciones de lavado de cargas de colada, como se describirá en detalle con posterioridad. En casos especiales pueden ser usadas también sales de magnesio de estos materiales.

35 Una lista preferida de sales comprende las sales de sodio o magnesio de sulfato, carbonato, citrato, percarbonato, perborato, silicato, jabones naturales y zeolita. Sin embargo, la fuerza iónica del líquido de lavado está determinada principalmente por las sales que son fácilmente solubles en agua a la temperatura relevante del líquido de lavado.

40 Las fuerzas iónicas de las soluciones de los líquidos de lavado convencionales dependen de la composición del producto en cuestión y de sus proporciones de dosificación. Adicionalmente, las diferentes formas de los productos de baja densidad aparente, polvos concentrados o de densidad aparente elevada, pastillas, líquidos, etc.) así como el tipo particular en un formato (por ejemplo, para líquidos de lavado de acción enérgica o dedicados o coloreados) tienen diferentes composiciones de sales disociables y, por lo tanto, representan una amplia gama de fuerzas iónicas en los líquidos de lavado en la práctica. Hablando
45 de forma aproximada, los líquidos de lavado para líquidos isotrópicos de fase única para materiales deli-

cados, así como las barras de detergente no jabonoso (NSD) suministran una baja fuerza iónica (por ejemplo, 0,001 M a 0,03 M), los modernos polvos de mejoradores de la detergencia de zeolitas de elevada densidad aparente suministran una fuerza iónica moderada (por ejemplo, 0,02 M a 0,1 M) y los polvos mejoradores de la detergencia de fosfatos de baja densidad suministran una elevada fuerza iónica (por ejemplo, 0,06 M a 0,2 M). La dosificación de producto por lavado varía también y esto contribuye al intervalo de fuerzas iónicas que resultan de diferentes tipos de productos. Las fuerzas iónicas moderadas de los polvos de elevada densidad aparente constituyen una causa significativa de su inconveniencia en la supresión de manchas específicas en comparación con los polvos tradicionales de densidad aparente inferior que tienen fuerzas iónicas muy superiores. Además de ello, estos últimos son convencionalmente dosificados a proporciones superiores.

La fuerza iónica en la primera fase es preferentemente de 0,001 a 0,06, más preferentemente de 0,002 a 0,04, todavía más preferentemente de 0,003 a 0,3, y, lo más preferentemente, de 0,005 a 0,02 M. En el caso de la segunda fase en la que el líquido de lavado tiene una fuerza iónica relativamente superior, su fuerza iónica es preferentemente de 0,01 a 0,5, más preferentemente de 0,02 a 0,03, todavía más preferentemente de 0,03 a 0,2 y, lo más preferentemente de 0,04 a 0,15 M. Se apreciará, que en algunos casos, los respectivos intervalos para las dos fases se superponen. Sin embargo, es un requisito que los valores reales sean diferentes entre las dos fases durante la totalidad o, al menos, parte de los respectivos períodos de tiempo de esas fases.

El líquido de lavado

El líquido de lavado contiene un material tensioactivo cuya concentración es sustancialmente constante durante el ciclo de lavado. Esto significa que el cambio de dicha concentración durante el ciclo de lavado es menor que 10%, preferentemente menor que 5%.

Tensioactivos aniónicos

Preferentemente, el líquido de lavado comprende al menos un tensioactivo aniónico. Preferentemente, en cualquiera o en las dos fases, su concentración es de 0,1 g/l a 10 g/l, más preferentemente de 0,3 g/l a 4 g/l, incluso más preferentemente de 0,4 a 2 g/l. Se puede seleccionar, por ejemplo, entre uno o más alquilbenceno-sulfonatos, alquil-sulfonatos, alquil-sulfatos primarios y secundarios (en forma de ácidos libres y/o sales). La cantidad total de tensioactivo aniónico puede ser de 0,001% a 75% en peso de la composición añadida.

Una composición según la presente invención puede contener, por ejemplo, de 0,1% a 70%, preferentemente de 1% a 40%, más preferentemente de 2% a 30%, especialmente de 3% a 20% de tensioactivo de ácido alquilbenceno-sulfónico (en forma de ácido libre y/o sal) o un tensioactivo de alcohol primario-sulfato o una mezcla de estos dos en cualquier relación.

Cuando se desee aumentar la tolerancia al calcio, entonces cualquier tensioactivo aniónico en la composición puede comprender (preferentemente a un nivel de 70% p o más del tensioactivo aniónico total) o consistir solamente en uno o más tensioactivos aniónicos no jabonosos tolerantes al calcio.

Como se cita en la presente memoria descriptiva, un tensioactivo aniónica "tolerante al calcio" es uno que no precipite a una concentración de tensioactivo de 0,4 g/l (y a una fuerza iónica de una solución de sal

1:1 0,040 M) con una concentración de calcio de hasta 20° FH (grados de dureza francesa) es decir, 200 ppm de carbonato de calcio.

5 Una clase adicional preferida de tensioactivos aniónicos tolerantes al calcio no jabonosos para ser usados en las composiciones de la presente invención comprende el alfa-olefina-sulfonato.

10 Otra clase preferida de tensioactivos aniónicos tolerantes al calcio comprende los materiales ramificados de cadena media descritos en los documentos WO-A-97/39087, WO-A-97/39088, WO-A-97/39089, WO-A-97/39090, WO-A-98/23712, WO-A-99/19428, WO-A-99/19430, WO-A-99/19436, WO-A-99/19437, WO-A-99/19455, WO-A-99/20722, WO-A-99/05082, WO-A-99/05084, WO-A-99/05241, WO-A-99/05242, WO-A-99/05243, WO-A-99/05244 y WO-A-99/07656.

15 Todavía, otra clase de tensioactivos aniónicos tolerantes al calcio comprende los alquil-éter-sulfatos (es decir, los alquil-sulfatos (poli)alcoxilados).

Otros tensioactivos aniónicos tolerantes al calcio adecuados para ser usados en combinación comprenden alfa-olefina-sulfonato y alquil-éter-sulfato en una relación en peso de 5:1 a 1:15.

20 Otros tensioactivos aniónicos tolerantes al calcio que pueden ser usados son tensioactivos de alquil-etoxi-carboxilato (por ejemplo, Neodox (marca registrada) de la empresa Shell), sulfonatos de ésteres de ácidos grasos (por ejemplo, FAES MC-48 y ML-40 de la empresa Stepan), alquil-xileno- o tolueno-sulfonatos, dialquil-sulfosuccinatos, alquil-amindo-sulfatos, sorfolípidos, alquil-glicósido-sulfatos y sales de metales alcalinos (por ejemplo, sodio) de ácidos grasos saturados o insaturados.

25 Todavía, son conocidos por los expertos en la técnica otros tensioactivos aniónicos adecuados además de los componentes aniónicos tolerantes al calcio. Ejemplos incluyen alquil-sulfatos primarios y secundarios, particularmente alquil C₈-C₁₅-sulfatos primarios y dialquil-sulfosuccinatos. Generalmente son preferidas las sales de sodio.

30 **Jabones**

35 Opcionalmente, puede estar presente también un jabón en cualquiera o en las dos fases en el líquido de lavado. Preferentemente, la concentración es de 0,01 g/l a 10 g/l, más preferentemente de 0,03 g/l a 4 g/l y lo más preferentemente de 0,05 g/l a 2 g/l. Los jabones adecuados incluyen los que tienen una longitud que varía en el intervalo de C12 a C20, principalmente saturados y que contienen opcionalmente niveles limitados de 1 ó 2 enlaces insaturados y derivados de aceites y grasas naturales como, por ejemplo: sebo (hidrogenado o no hidrogenado), coco o semilla de palmiste.

40 En una formulación sólida, la cantidad de jabón opcional es preferentemente de 0,1% a 10%, más preferentemente de 0,1% a 5% en peso de la composición. En composiciones líquidas, el nivel de jabón opcional es preferentemente de 0,1% a 20%, más preferentemente de 5% a 15% en peso de la composición.

Otros tensioactivos opcionales

45 Otros tensioactivos opcionales incluyen tensioactivos no iónicos, tensioactivos catiónicos (para la mejora de la detergencia y/o la suavidad de las telas), tensioactivos anfóteros y de iones híbridos.

Si se desea, el tensioactivo no iónico puede estar incluido también en cualquiera y no en las dos fases. Preferentemente, la concentración será de 0,1 g/l a 10 g/l, más preferentemente de 0,3 g/l a 4 g/l y lo más preferentemente de 0,4 g/l a 2 g/l. La cantidad de estos materiales, en total, es preferentemente de 0,01% a 50%, preferentemente de 0,1% a 35%, más preferentemente de 0,5% a 25%, todavía más preferentemente de 0,7% a 20%, incluso más preferentemente de 0,8% a 15%, especialmente de 1% a 10% e incluso más especialmente de 1% a 7% en peso de la composición.

Los tensioactivos no iónicos preferidos son alcoholes alifáticos etoxilados que tienen un grado medio de etoxilación de 2 a 12, más preferentemente de 3 a 10. Preferentemente, los alcoholes alifáticos son de C₈-C₁₆, más preferentemente C₁₀-C₁₅.

Los componentes no iónicos hidrófobos ramificados de cadena media descritos en el documento WO-A-98/23712 son otra clase de tensioactivos no iónicos adecuados.

Otros tensioactivos no iónicos y no etoxilados adecuados incluyen alquil-poliglicósidos, glicerol-monoéteres y polihidroxiamidas (glucamida).

Opcionalmente, una composición según la presente invención puede comprender de 0,05% a 10%, preferentemente de 0,1% a 5%, más preferentemente de 0,25% a 2,5%, especialmente de 0,5% a 1% en peso de un tensioactivo catiónico.

Los compuestos suavizantes de telas catiónicos adecuados son materiales de amonio cuaternario sustancialmente insolubles en agua que comprenden una única cadena larga de alquilo o alquenilo que tiene una longitud media de cadena mayor o igual a C₂₀ o, más preferentemente, compuestos que comprenden un grupo de cabeza polar y dos cadenas de alquilo o alquenilo que tienen una longitud media de la cadena mayor o igual a C₁₄. Preferentemente, los compuestos suavizantes de telas tienen dos cadenas de alquilo o alquenilo de cadena larga que tienen cada una longitud media de cadena mayor o igual a C₁₆. Lo más preferentemente, al menos un 50% de los grupos alquilo o alquenilo de cadena larga tienen una longitud de cadena de C₁₈ o más. Es preferido que los grupos alquilo o alquenilo de cadena larga del compuesto suavizante de telas sean predominantemente lineales.

Los compuestos de amonio cuaternario que tienen dos grupos alifáticos de cadena larga, por ejemplo, cloruro de diestearildimetil-amonio y cloruro de di(alquilo de sebo hidrogenado)-dimetil-amonio, son ampliamente usados en composiciones acondicionadoras del aclarado disponibles comercialmente. Otros ejemplos de estos compuestos catiónicos se pueden encontrar en la publicación "Surfactants Science Series" volumen 34 ed. Richmond 1990, volumen 37 ed. Rubingh 1991 y volumen 53 eds. Cross and Singer 1994, Marcel Dekker Inc. New York.

Es posible también incluir ciertos tensioactivos catiónicos de mono-alquilo que pueden ser usados por su detergencia. Los tensioactivos catiónicos que pueden ser usados para estos fines incluyen sales de amonio cuaternario de fórmula general R₁R₂R₃R₄N⁺ X⁻ en la que los grupos R son cadenas hidrocarbonadas largas o cortas, normalmente grupos alquilo, hidroxialquilo o alquilo etoxilado y X es un contraión (por ejemplo, compuestos en los que R₁ es un grupo alquilo de C₈-C₂₂, preferentemente un grupo alquilo de C₈-C₁₀ o C₁₂-C₁₄, R₂ es un grupo metilo y R₃ y R₄, que pueden ser iguales o diferentes son grupos metilo o hidroxietilo); y ésteres catiónicos (por ejemplo, ésteres de colina).

Mejoradores de la detergencia

En cualquiera o en las dos fases, el líquido de lavado contiene también muy a menudo uno o más mejoradores de la detergencia. Los mejoradores de la detergencia se puede considerar que se dividen en dos clases, a saber, los que son relativamente solubles a la(s) temperatura(s) relevante(s) del líquido de lavado como carbonatos, fosfatos (incluidos ortofosfatos y trifosfatos, siendo un término común para uno de estos últimos el "tripolifosfato de sodio"), citratos, bicarbonatos, etc. que pueden contribuir significativamente a la fuerza iónica del líquido de lavado. Por otra parte, la segunda clase comprende los mejoradores de la detergencia relativamente insolubles que no contribuyen mucho en absoluto a la fuerza iónica, por ejemplo, los aluminosilicatos (zeolitas), silicatos, etc.

Para los tipos solubles en agua, la cantidad total puede ser deducida de los intervalos preferidos anteriormente citados para las fuerzas iónicas que surgen de las sales solubles en agua.

La concentración de mejoradores de la detergencia insolubles en agua será preferentemente de 0,01 g/l a 10 g/l, más preferentemente de 0,1 g/l a 4 g/l y lo más preferentemente de 0,5 g/l a 2 g/l. La cantidad total de mejorador de la detergencia en las composiciones variará normalmente en el intervalo de 1% a 80% p, preferentemente de 2% a 60% p, más preferentemente de 4% a 30% en peso de la composición total.

Los mejoradores de la detergencia inorgánicos que pueden estar presentes incluyen los mejoradores de la detergencia solubles como carbonato de sodio, si se desea en combinación con una semilla de cristalización para carbonato de calcio, como se describe en el documento GB-A- 1.437.950 y bicarbonato de sodio; los aluminosilicatos cristalinos y amorfos insolubles, por ejemplo, zeolitas como se describe en el documento GB-A-1.473.201, aluminosilicatos amorfos como se describe en el documento GB-A-1.473.202 y aluminosilicatos cristalinos/amorfos mixtos como se describe en el documento GB-A-1.470.250; y silicatos en capas como se describe en el documento EP-A- 164.514. Los mejoradores de la detergencia de fosfatos inorgánicos solubles, por ejemplo, ortofosfato de sodio, pirofosfato de sodio y tri-(poli)fosfato de sodio (STP) son también adecuados para ser usados en esta invención. En este contexto "soluble" e "insoluble" son términos relativos.

Las composiciones de la invención contienen preferentemente un mejorador de la detergencia de aluminosilicato de metal alcalino, preferentemente sodio. Los aluminosilicatos de sodio pueden ser incorporados generalmente en cantidades de 10 a 70% en peso (base anhidra), preferentemente de 20 a 50% p.

Cuando el aluminosilicato es una zeolita, preferentemente la cantidad máxima es de 30% en peso.

El aluminosilicato de metal alcalino puede ser cristalino o amorfo o sus mezclas, tiene 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 enlazada y es necesario que tengan una capacidad de intercambio de iones de calcio de al menos 50 mg Ca/g. Los aluminosilicatos de sodio preferidos contienen 1,5-3,5 unidades de SiO_2 (en la fórmula anterior). Los materiales tanto amorfos como cristalinos pueden ser preparados fácilmente mediante reacción entre silicato de sodio y aluminato de sodio, como está ampliamente descrito en la bibliografía. Los mejoradores de la detergencia de intercambio iónico de aluminosilicatos de sodio cristalinos adecuados se describen, por ejemplo, en el documento GB-A- 1.429.143. Los

aluminosilicatos de sodio preferidos de este tipo son las zeolitas A y X disponibles comercialmente y bien conocidas y sus mezclas.

La zeolita puede ser la zeolita 4 A disponible comercialmente, que actualmente es ampliamente usada en polvos de detergentes para coladas. Sin embargo, según una realización preferida de la invención, el mejorador de la detergencia de zeolita incorporado en las composiciones de la invención es zeolita P de aluminio máximo (zeolita MAP) como se describe y se reivindica en el documento EP-A-384.070. La zeolita MAP se define como un aluminosilicato de metal alcalino del tipo zeolita P que tiene una relación de silicio aluminio que no sobrepasa 1,33, preferentemente en el intervalo de 0,90 a 1,33 y, más preferentemente en el intervalo de 0,90 a 1,20.

Es especialmente preferida la zeolita MAP que tiene una relación de silicio a aluminio que no sobrepasa 1,07, más preferentemente de aproximadamente 1,00. La capacidad de unión a calcio de la zeolita MAP es generalmente equivalente a al menos 150 mg de CaO por g de material anhidro.

Los mejoradores de la detergencia orgánicos que pueden estar presentes incluyen polímeros de policarboxilatos como poliacrilatos, copolímeros acrílico/maleicos y fosfinatos acrílicos; policarboxilatos monómeros como citratos, gluconatos, oxidisuccinatos, mono-, di- y tri- succinatos de glicerol, carboximetiloxisuccinatos, carboximetiloxi-malonatos, dipicolinatos, hidroxietiliminodiacetatos, alquil- y alquenil-malonatos y succinatos y sales de ácidos grasos sulfonados. Esta lista no está previsto que sea exhaustiva.

Los mejoradores de la detergencia orgánicos especialmente preferidos son citratos, adecuadamente usados en cantidades de 2 a 30% p, preferentemente de 5 a 25% p, y polímeros acrílicos, más especialmente copolímeros acrílicos/maleicos, adecuadamente usados en cantidades de 0,5 a 15% p, preferentemente de 1 a 10% p.

Los mejoradores de la detergencia tanto inorgánicos como orgánicos, están presentes preferentemente en forma de sal de metal alcalino, especialmente sal de sodio.

Blanqueadores

En cualquiera o en las dos fases, el líquido de lavado puede contener también adecuadamente un sistema de blanqueo. La concentración total de todos los blanqueadores o de todos los componentes de blanqueo es preferentemente de 0,001 g/l a 10 g/l, más preferentemente de 0,1 g/l a 1 g/l. Las composiciones para el lavado de telas pueden contener deseablemente agentes blanqueadores de peróxígeno y sus precursores, por ejemplo, persales inorgánicas o peroxiácidos orgánicos, capaces de producir peróxido de hidrógeno en solución acuosa.

Los agentes blanqueadores de peróxígeno incluyen los compuestos blanqueadores de peróxígeno que son capaces de producir peróxido de hidrógeno en una solución acuosa. Estos compuestos son bien conocidos en la técnica e incluyen peróxido de hidrógeno y los peróxidos de metales alcalinos, compuestos blanqueadores de peróxidos orgánicos como peróxido de urea y compuestos blanqueadores de persales inorgánicas como los perboratos, percarbonatos, perfosfatos de metales alcalinos y similares. Pueden ser adecuadas también mezclas de dos o más de estos compuestos.

Los agentes blanqueadores de peroxígeno preferidos incluyen un blanqueador de peroxígeno seleccionado entre el grupo que consiste en perboratos, percarbonatos, peroxihidratos, peróxidos, persulfatos y sus mezclas. Ejemplos preferidos específicos incluyen: perborato de sodio, disponible comercialmente en la forma de mono- y tetra-hidratos, carbonato-peroxihidrato de sodio, pirofosfato-peroxihidrato de sodio, peroxihidrato de urea y peróxido de sodio. Son particularmente preferidos tetrahidrato de perborato de sodio y, especialmente, monohidrato de perborato de sodio.

El monohidrato de perborato de sodio es especialmente preferido porque es muy estable durante el almacenamiento y sin embargo todavía se disuelve muy rápidamente en la solución blanqueadora. El percarbonato de sodio puede ser también preferido por razones medioambientales.

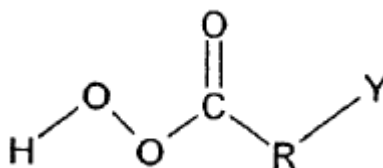
Su cantidad en la composición de la invención estará habitualmente en el intervalo de aproximadamente 1.35% en peso, preferentemente de 5-25% en peso. Un experto en la técnica apreciará que estas cantidades pueden ser reducidas en presencia de un precursor de blanqueo, por ejemplo, N,N,N',N'-tetraacetil-etileno-diamina (TAED).

Otro sistema generador de peróxido de hidrógeno adecuado es una combinación de alcohol C₁-C₄ oxidasa y un alcohol de C₁-C₄, especialmente una combinación de metanol oxidasa (MOX) y etanol o glucosa oxidasa (GOX) y glucosa.

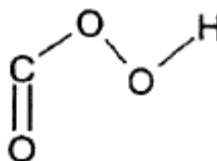
Los alquil-hidroperóxidos son otra clase de compuestos blanqueadores de peroxígeno. Ejemplos de estos materiales incluyen hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de t-butilo e hidroperóxidos originados a partir de compuestos insaturados, como jabones insaturados.

Adicionalmente, los compuestos útiles como blanqueadores de oxígeno incluyen sales de superóxidos, como superóxido de potasio o sales de peróxidos, como peróxido de disodio, peróxido de calcio o peróxido de magnesio.

Los peroxiácidos orgánicos pueden ser también adecuados como el compuesto blanqueador de peroxígeno. Estos materiales tienen normalmente la fórmula general:



en la que R es un grupo alquileo o alquileo sustituido que contiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono que tiene opcionalmente un enlace interno de amida; o un grupo fenileno o fenileno sustituido; e Y es hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo, arilo, imido aromático o no aromático, un grupo COOH o un grupo



(que proporciona di(peroxiácidos)) o un grupo de amonio cuaternario.

Los monoperoxi-ácidos normales útiles en la presente invención incluyen, por ejemplo:

(i) ácido peroxibenzoico y ácidos peroxibenzoicos sustituidos en el anillo, por ejemplo, ácido peroxi-alfa-naftoico o ácido m-cloroperoxibenzoico;

5 (ii) monoperoxiácidos alifáticos, alifáticos sustituidos y aril-alquílicos, por ejemplo, ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico, ácido 4-nonilamino-4-oxoperoxibutírico y ácido N,N-ftaloilaminoperoxi-caproico (PAP); y

10 (iii) ácido 6-octilamino-6-oxo-capróico;

(iv) monoperoxoftalato-hexahidrato de magnesio, disponible en la empresa Interlox;

(v) ácido 6-nonilamino-6-oxoperoxicaproico (NPAA);

15 (vi) ácido ftaloilimidoperoxicaproico.

Diperoxiácidos típicos útiles en la presente invención incluyen, por ejemplo:

20 (vii) ácido 1,12-diperoxidododecanodioico (DPDA);

(vii) ácido 1,9-diperoxiazelaico;

(viii) ácido deperoxitetradecanodioico;

25 (ix) ácido diperoxihexadecanodioico;

(x) ácido diperoxibracílico; ácido diperoxisebásico y ácido diperoxiisoftálico;

30 (xi) ácido 2-decildiperoxibutano-1,4-dioico; y

(xii) ácido 4,4'-sulfonilbisperoxibenzoico.

35 También son adecuados los compuestos de peroxiácidos inorgánicos como, por ejemplo, monopersulfato de potasio (MPS). Si se usan peroxiácidos orgánicos o inorgánicos como el compuesto de peroxígeno, su cantidad estará normalmente en el intervalo de aproximadamente 2-10% en peso, preferentemente de 4-8% en peso.

40 Los precursores de blanqueo de peroxiácidos son conocidos y están ampliamente descritos en la bibliografía, como en las patentes británicas 1.003. 310 y 1.519. 351, y documentos EP-A-185.522, EP-A-174.132, EP-A-120.591, y US-A-3.332.882, US-A-4.128.494, US-A-4.412.934 y US-A-4.675.393.

45 Otra clase útil de precursores de blanqueo de peroxiácidos es la de los precursores de peroxiácidos catiónicos, es decir, de amonio cuaternario sustituido, como se describe en los documentos US-A-4.751.015, US-A-4.397.757, EP-A-284292 y EP-A-331.229. Ejemplos de precursores de blanqueo de peroxiácidos de esta clase son:

etil-4-sulfonilcarbonato de 2-(N,N,N-trimetil-amonio); como se describe en el documento US-A-4.751.015; cloruro de N-octil-N,N-dimetil-N10-carbofenoxi-decil-amonio (ODC);

y toluiloxi-benceno-sulfonato de N,N,N-trimetil-amonio.

5

Una clase especial adicional de precursores de blanqueo se forma mediante los nitrilos catiónicos como se describe en los documentos EP-A-458.396 y EP-A-464.880.

10

Puede ser usado uno cualquiera de estos precursores de blanqueo de peroxiácidos en la presente invención aunque algunos pueden ser más preferidos que otros.

15

De todas las clases anteriores de precursores de blanqueo, las clases preferidos son los éteres que incluyen acil-fenol-sulfonatos y acil-alkil-fenol-sulfonatos; las acil-amidas y los precursores de peroxiácidos sustituidos de amonio cuaternario que incluyen los nitrilos catiónicos.

20

Ejemplos de dichos precursores o activadores de blanqueo de peroxiácidos preferidos son 4-benzoiloxi-benceno-sulfonato de sodio (SBOBS); N,N,N',N'-tetraacetil-etileno-diamina (TAED); 1-metil-2-benzoiloxi-benceno-4-sulfonato de sodio; 4-metil-3-benzoiloxi-benzoato de sodio, SSPC; toluiloxi-benceno-sulfonato de trimetil-amonio, nonanoiloxibenceno-sulfonato de sodio (SNOBS); 3,5,5-trimetil-hexanoil-oxibenceno-sulfonato de sodio (STHOBS) y los nitrilos catiónicos sustituidos.

25

Cada uno de los precursores anteriores puede ser aplicado en mezclas, por ejemplo una combinación de TAED (precursor hidrófilo) con más precursores hidrófobos, como nonanoiloxibenceno-sulfonato de sodio.

Alternativamente, se pueden aplicar aldehídos aromáticos y compuestos de dióxígeno como un precursor de peroxi-ácido, como se describe en el documento WO 97/38074.

30

Los precursores pueden ser usados en una cantidad hasta 12%, preferentemente de 2-10% en peso de la composición.

Otras clases de precursores de blanqueo para ser usados en la presente invención se encuentran en los documentos WO 0015750 y WO 9428104, por ejemplo, 6-(nonanamidocaproil)oxibenceno-sulfonato. Véase el documento WO 0002990 para activadores de blanqueo imido-cíclicos.

35

Los precursores pueden ser usados en una cantidad hasta 12%, preferentemente de 2-10% en peso de la composición.

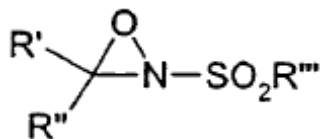
40

La composición blanqueadora de la presente invención tiene una aplicación particular en formulaciones detergentes, especialmente en la limpieza de colada. Consecuentemente, en otra realización preferida, la presente invención proporciona una composición de blanqueo detergente que comprende una composición blanqueadora como se definió anteriormente y adicionalmente un material con actividad superficial, opcionalmente de forma conjunta con un mejorador de la detergencia.

45

También son útiles como agentes blanqueadores en las composiciones según cualquier aspecto de la presente invención cualquiera de los catalizadores de blanqueo orgánicos, agentes de transferencia de oxígeno o sus precursores. Estos incluyen los compuestos en sí mismos y/o sus precursores, por ejemplo,

cualquier cetona adecuada para la producción de dioxiranos y/o cualquiera de los análogos que contienen heteroátomos de precursores de dioxirano o dioxiranos, como las sulfoniminas $R^1R^2C=NSO_2R^3$ (documento EP 446 982 A) y sulfoniloxaziridinas, por ejemplo.



- 5 El documento EP 446.981 A. Ejemplos preferidos de estos materiales incluyen cetonas hidrófilas o hidrófobas, usadas especialmente de forma conjunta con monoperoxisulfatos para producir dioxiranos in situ y/o las iminas descritas en los documentos US 5.576.282 y las referencias descritas en el mismo. Los blanqueadores de oxígeno preferentemente usados de forma conjunta con estos agentes o precursores de transferencia de oxígeno incluyen ácidos y sales percarboxílicos, ácidos y sales percarbónicos, ácidos y sales peroximonosulfúricos y sus mezclas. Véanse también los documentos US-A- 5.360.568, US-A- 5.360.569 y 5.710.116.

Los catalizadores de blanqueo de metales de transición son bien conocidos en la técnica. Han sido descritas diversas clases basadas especialmente en complejos de metales de transición de cobalto, manganeso, hierro y cobre. La mayoría de estos catalizadores de blanqueo se reivindican que producen la activación de peróxido de hidrógeno o peroxiácidos, se describe también que ciertas clases de compuestos proporcionan el blanqueo de manchas por medio del oxígeno atmosférico.

Un tipo de catalizadores de blanqueo que contiene manganeso incluye los complejos basados en manganeso descritos en la patente de EE.UU. 5.246.621 y patente de EE.UU. 5.244.594. Ejemplos preferidos de estos catalizadores incluyen $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(1,4,7\text{-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano})_2](PF_6)_2$, $[Mn^{III}_2(\mu-O)\mu-OAc)_2(1,4,7\text{-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano})_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{IV}_4(\mu-O)_6(1,4,7\text{-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano})_2](ClO_4)_2$, $Mn^{III}Mn^{IV}(\mu-O)(\mu-OAc)_2(1,4,7\text{-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano})_2](ClO_4)_3$ y sus mezclas. Véase también el documento EP-A-549.272. Otros ligandos adecuados para ser usados en la presente invención incluyen 1,5,9-trimetil-1,5,9-triazaciclododecano, 2-metil-1,4,7-triazaciclono-nano, 2-metil-1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano y sus mezclas. Véase también el documento US-A-5.194.416 que indica complejos de manganeso (IV) mononucleares como $[Mn(1,4,7\text{-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano})(OCH_3)_3](PF_6)$. El documento EP-A-549271 indica el uso del ligando libre 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano en formulaciones detergentes. Un compuesto de manganeso dinuclear $[LMn^{III}Mn^{IV}(\mu-O)(\mu-OAc)_2](ClO_4)_2$ en que L es un bis-(1,4-dimetil-1,4,7-triazaciclono-nano) con un puente de etileno, ha sido descrito en el documento WO-96/06154.

Todavía, otra tipo de catalizador de blanqueo, como se describe US-A-5.114.606, es un complejo soluble en agua de manganeso (II), (III) y/o (IV) con un ligando que es un compuesto polihidroxilado que no es carboxilato que tiene al menos tres grupos C-OH consecutivos. Los ligandos preferidos incluyen sorbitol, Iditol, dulcitol, manitol, xilitol, arabitol, anoditol, meso-eritritol, meso-inocitol, lactosa y sus mezclas.

El documento US-A-5.114.611 indica otro catalizador de blanqueo útil que comprende un complejo de metales de transición que incluyen Mn, Co, Fe o Cu con un ligando no (macro)-cíclico. Los ligandos preferidos incluyen anillos de piridina, piridazina, pirimidina, pirazina, imidazol, pirazol y triazol. Opcionalmente, dichos anillos pueden estar sustituidos con sustituyentes como alquilo, arilo, alcoxi, haluro y nitro. Es particularmente preferido el ligando 2,2'-bispiridilamina. Los catalizadores de blanqueo preferidos incluyen

complejos de bispíridilmetano y bispíridilamina de Co, Cu, Mn o Fe. Los catalizadores altamente preferidos incluyen Co(2,2'-bispíridilamina)Cl₂, di(isotiocianato)bispíridilamina-cobalto(II), perclorato de trisdipíridilamina-cobalto(II), [Co(2,2-bispíridilamina)₂O₂] ClO₄, perclorato de bis(2,2'-bispíridilamina)cobre(II), perclorato de tris(di-2-píridilamina)-hierro(II), y sus mezclas.

5

Diversos complejos de manganeso y de hierro que contienen restos de (piridin-2-ilmetil)amina como catalizadores de blanqueo se describen en los documentos EP-A-783035, EP-A-782998, EP-A-782999, WO-97/30144, WO-00/27975, WO-00/27976, WO-00/12667 y WO-00/12668. Los ligandos preferidos incluyen bis(CH₂COOH)(piridin-2-ilmetil)amina, tris(piridin-2-ilmetil)amina, bis(piridin-2-ilmetilamina), N,N,N',N'-tetrakis(piridin-2-ilmetil)etilendiamina, N,N,N',N'-tetrakis(bencimidazol-2-ilmetil)-propan-2-ol, N-metil-N,N',N'-tris(3-metil-piridin-2-ilmetil)-etilendiamina, N-metil-N,N',N'-tris(5-metil-piridin-2-ilmetil)-etilendiamina, N-metil-N,N',N'-tris(3-etilpiridin-2-ilmetil)-etilendiamina, N-metil-N,N',N'-tris(3-metil-piridin-2-ilmetil)-etilendiamina.

10

15

Una serie de solicitudes de patentes se ocupan de complejos de hierro que contienen el resto bis(piridin-2-il)-metil-amina para la activación de blanqueadores de peróxígeno y blanqueadores de manchas con aire atmosférico, es decir, los documentos WO9534628, EP0909809, WO0060044, WO0032731, WO0012667 y WO0012668, en los que los complejos de hierro que contienen N,N-bis(piridin-2-ilmetil)-1,1-bis(piridin-2-il)-1-aminoetano son a menudo los catalizadores más preferidos.

20

Han sido descritos complejos de manganeso que contienen en 1,10-fenantrolina y 2,2'-bipiridina como catalizadores blanqueadores en los documentos WO-9615136 y WO-9964554.

25

Han sido descritos complejos de manganeso con ligandos de bases de Schiff para blanquear manchas o colorantes en solución en diversas solicitudes de patentes (WO-A-00/53708, WO-A-97/44430, WO-A-97/07191 y WO-A-97/07192).

30

Otra clase preferida de complejos de manganeso incluye complejos de manganeso mononucleares que contienen ligandos macrocíclicos con puentes cruzados. Estos complejos han sido reivindicados con compuestos de peróxígeno y sin compuestos de peróxígeno presentes en la formulación (documentos WO-A-98/39405 y WO-A-00/29537). Los complejos más preferidos incluyen dicloro-5,12-dimetil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano-manganeso(II) y dicloro-4,10-dimetil-1,4,7,10-tetraazabicyclo[5.5.2]tetradecano-manganeso(II).

35

Otra clase de compuestos de manganeso que contienen bispidon como ligando ha sido descrita como un grupo de catalizadores de blanqueo en presencia y ausencia de compuestos de peróxígeno (documento WO 0060045), de los que el 2,4-di(2-píridil)-3,7-dimetil-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-ona-1,5-dicarboxilato de dimetilo es el ligando preferido.

40

Se describen otros catalizadores de blanqueo, por ejemplo, en los documentos EP-A-408.131 (catalizadores de complejos de bases de Schiff de cobalto dinucleares), EP-A-384.503 y EP-A-306.089 (catalizadores de metalo-fosfirina), US-A-4.711.748 y EP-A-224.952 (manganeso absorbido sobre catalizador de aluminosilicato) US-A-4.601.845 (soporte de aluminosilicato con sal de manganeso y zinc o magnesio), US-A-4.626.373 (catalizador de manganeso/ligando), US-A-4.119.557 (catalizador de complejo férrico), US-A-4.430.243 (quelantes con cationes de manganeso y cationes de metales no catalíticos) y US-A-4.728.455 (catalizadores de gluconato de manganeso).

45

Otra clase de catalizadores de cobalto preferidos que tienen la fórmula $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ha sido descrita en el documento EP-A-0.272.030. Todavía, otra clase de catalizadores preferidos de cobalto (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{carboxilato})]\text{X}_2$ (en que X es un anión no coordinante), como se describe en los documentos US-A-580.001 y US-A-508.198.

Los polioxometalatos inorgánicos como catalizadores blanqueadores/de oxidación con blanqueadores de peroxígeno y aire han sido reivindicados en diversas solicitudes de patente, es decir, WO-A-97/07886, WO-A99/28426 y WO-A-00/39264.

Los catalizadores de blanqueo pueden ser usados en una cantidad hasta 5%, preferentemente de 0,001-1% en peso de la composición.

Agentes quelantes

Al líquido de lavado en cualquiera o en las dos fases puede ser opcionalmente añadido uno o más agentes quelantes de metales pesados. Generalmente, los agentes quelantes adecuados para ser usados en la presente invención pueden ser seleccionados entre el grupo que consiste en aminocarboxilatos, aminofosfonatos, agentes quelantes aromáticos con sustitución polifuncional y sus mezclas. Aunque no se deseen vinculaciones teóricas, se cree que la ventaja de estos materiales se debe en parte a su excepcional capacidad para suprimir iones de metales pesados de las soluciones de lavado mediante la formación de quelatos solubles; otras ventajas incluyen la prevención de películas o incrustaciones inorgánicas. Otros agentes quelantes adecuados para ser usados en la presente invención son la serie comercial DEQUESTO y los quelantes de las empresas Monsanto, DuPont, y Nalco, Inc.

Los aminocarboxilatos útiles como agentes quelantes opcionales incluyen etilendiaminotetraacetatos, N-hidroxietilendiaminotriacetatos, nitrilotriacetatos, etilendiamino-tetrapropionatos, trietilentetraminohexaacetatos, dietilentriamino-pentaacetatos y etanoldiglicinas, sales de metales alcalinos, amonio y amonio sustituido y sus mezclas.

Los aminofosfonatos son también adecuados para ser usados como agentes quelantes en las composiciones en la invención cuando están permitidos niveles al menos bajos de fósforo total en las composiciones detergentes e incluyen etilendiaminotetrakis(metilenofosfonato). Preferentemente, estos aminofosfonatos no contienen grupos alquilo o alquenilo con más de aproximadamente 6 átomos de carbono.

Los agentes quelantes aromáticos con sustitución polifuncional son también útiles en las composiciones de la presente invención. Véase el documento US-A-3.812.044. Los compuestos preferidos de este tipo en forma ácida son dihidroxidisulfobencenos como 1,2-dihidroxi-3,5-disulfobenceno.

Un quelador para ser usado en la presente invención es etilendiamino-disuccinato("EDDS"), especialmente(pero sin limitación) el isómero [S,S] como se describe en el documento US-A-4.704.233. La sal de trisodio es preferida aunque pueden ser útiles también otras formas como las sales de magnesio.

Si se utilizan estos agentes quelantes o secuestrantes selectivos de metales de transición comprenderán preferentemente de aproximadamente de 0,001% a aproximadamente 10%, más preferentemente de aproximadamente 0,05% a aproximadamente 1% en peso de la composición añadida.

Enzimas

5 En cualquiera o en las dos fases, el líquido de lavado puede contener también una o más enzima(s). Las enzimas adecuadas incluyen las proteasas, amilasas, celulasa, oxidasas, peroxidasas y lipasas utilizables para una incorporación en composiciones detergentes. Las enzimas proteolíticas preferidas (proteasa) son materiales proteicos catalíticamente activos que degradan o alteran los tipos de proteínas de las manchas cuando están presentes en las manchas de telas en una reacción de hidrólisis. Pueden ser de cualquier origen adecuado, como de origen vegetal, animal, bacteriano o de levaduras.

10

Están disponibles y pueden ser usadas en la presente invención enzimas proteolíticas o proteasas de diversas calidades y orígenes y que tienen actividad en diversos intervalos de pH de 4-12. Ejemplos de enzimas proteolíticas adecuadas son las subtilisinas que son obtenidas a partir de cepas particulares de B. Subtilis B. licheniformis, como las subtilisinas disponibles comercialmente Maxatase (marca registrada) suministrada por la empresa Gist Brocades N.V., Delft, Holanda, y Alcalase (marca registrada), suministrada por la empresa Novo Industri A/S, Copenhagen, Dinamarca.

15

Es particularmente adecuada una proteasa obtenida a partir de una cepa de bacillus que tiene una actividad máxima en el intervalo de pH de 8-12, que está disponible comercialmente, por ejemplo, en la empresa Novo Industri A/S bajo las marcas registradas Esperase (marca registrada) y Savinase (marca registrada). La preparación de estas enzimas y otras análogas se describe en el documento GB-A-1.243.785. Otras proteasas comerciales son Kazusase (marca registrada obtenida de la empresa Showa-Denko de Japón), Optimase (marca registrada de la empresa Miles Kali-Chemie, Hannover, Alemania), y Superase (marca registrada que se puede obtener de la empresa Pfizer of EE.UU.).

20

25

Las enzimas de detergencia son comúnmente empleadas en forma granular en cantidades de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3,0% p. Sin embargo, puede ser usada cualquier forma física adecuada de enzima.

30

Otros ingredientes menores opcionales

En cualquiera de las fases o en las dos, el líquido de lavado puede contener un carbonato de metal alcalino, preferentemente sodio, con el fin de aumentar la detergencia y la facilidad de tratamiento. El carbonato de sodio puede estar presente adecuadamente en cantidades que varían en el intervalo de 1 a 60% p, preferentemente de 2 a 40% p. Sin embargo, las composiciones que contienen poco o nada de carbonato de sodio están también dentro del alcance de la invención.

35

El flujo del polvo puede ser mejorado mediante la incorporación de una pequeña cantidad de un estructurante de polvos, por ejemplo, un ácido graso (o jabón de ácido graso), un azúcar, un acrilato o copolímero de acrilato/maleato o silicato de sodio. Un estructurante de polvos preferido es un jabón de ácido graso, presente de forma adecuada en una cantidad de 1 a 5% p.

40

Todavía, otros materiales que pueden estar presentes en las composiciones detergentes de la invención incluyen silicato de sodio, agentes anti-re-depósito como polímeros celulósicos, sales inorgánicas como sulfato de sodio; agentes para regular la formación de espuma o mejoradores de la formación de espuma

45

en la medida apropiada; colorantes; partículas coloreadas; perfumes; controladores de la formación de espuma; agentes de contraste y polímeros desacoplantes. Esta lista no está previsto que sea exhaustiva.

Forma del producto

5

Las composiciones que van a ser dosificadas en el líquido de lavado para llevar a cabo el método de la presente invención pueden ser proporcionadas, por ejemplo, en forma de composiciones sólidas como polvos o pastillas o composiciones no sólidas como líquidos sustancialmente acuosos o sustancialmente no acuosos, geles o pastas. Opcionalmente, las composiciones líquidas pueden ser proporcionadas en bolsitas solubles en agua. Las composiciones no sólidas, por ejemplo, líquidas, pueden tener composiciones diferentes de las composiciones sólidas y pueden comprender por ejemplo, de 5% a 60%, preferentemente de 10% a 40% en peso de un tensioactivo aniónico (al menos parte del cual, naturalmente, será un tensioactivo alquil-sulfónico aromático, de 2,5% a 60%, preferentemente de 5% a 35% en peso de un tensioactivo no iónico y de 2% a 99% en peso de agua. Opcionalmente, las composiciones líquidas pueden contener, por ejemplo de 0,1% a 20%, preferentemente de 5% a 15% en peso de jabón.

10

15

Las composiciones no sólidas, por ejemplo, líquidas, pueden comprender también (sometidas a cualesquiera exclusiones de otras condiciones expresadas en la presente memoria descriptiva en el contexto de cualquier aspecto de la invención) uno o más hidrotropos, especialmente cuando se requiere una composición isotrópica. Estos hidrotropos se pueden seleccionar, por ejemplo, entre arilsulfonatos, por ejemplo, benceno-sulfonato, cualquiera de los cuales está opcionalmente sustituido de forma independiente en el anillo arilo o en el sistema de anillos con uno o más grupos alquilo C1-6, por ejemplo C1-4, ácido benzoico, ácido salicílico, ácido naftoico, poliglucósidos de C1-6, preferentemente C1-4, mono-, di- y tri-etanolamina. Cuando cualquiera de estos compuestos puede existir en forma ácida o de sal (ya sea orgánica o inorgánica, como de sodio) puede ser usada cualquiera con la condición de que sea compatible con el resto de la formulación.

20

25

Preparación de las composiciones.

30

Las composiciones que van a ser añadidas al líquido de lavado pueden ser preparadas mediante cualquier procedimiento adecuado. La elección de la vía de tratamiento puede venir dictada en parte por la estabilidad o sensibilidad al calor de los tensioactivos involucrados y por la forma en que estén disponibles.

35

Para productos granulares, se pueden añadir ingredientes como enzimas, ingredientes de blanqueo, secuestrantes, polímeros y perfumes que son añadidos normalmente por separado (por ejemplo, las enzimas posteriormente dosificadas en forma de gránulos, los perfumes pulverizados) después de las etapas de tratamiento indicadas a continuación.

40

Los procedimientos adecuados incluyen:

(1) secar en tambor los ingredientes principales, seguido opcionalmente de granulación o dosificación posterior de ingredientes adicionales;

45

(2) granulación sin torre de todos los ingredientes en un mezclador/granulador a proporción elevada, por ejemplo, un mezclador Fukae (marca registrada) serie FS, preferentemente con al menos un tensioactivo

en forma de pasta de manera que el agua en la pasta del tensioactivo pueda actuar como un aglutinante;

(3) granulación sin torre en una combinación de granuladores a velocidad elevada/velocidad moderada, secador/evaporador rápido de película fina o granulador de lecho fluidizado.

5

La invención se ilustrará seguidamente por medio de los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplo 1

10 Se llevaron a cabo experimentos de lavado a una concentración total de tensioactivos de 0,1% p (1,0 g/l). Los experimentos se llevaron a cabo de forma que la duración total del ciclo de lavado se mantuviera constante para todos los experimentos (30 minutos). La formulación de tensioactivos aplicada comprendía una mezcla de alquilbenceno-sulfonato lineal (LAS) y etoxilato de alcohol no iónico (NI) a una relación de 1:1.

15

El LAS tenía una longitud media de la cadena carbonada de 11,5. El NI fue Neodol 23-5 (de la empresa Shell) con una mezcla de longitudes de cadenas carbonadas de C12 y C13 y con una media de 5 grupos de óxido de etileno.

20

En los ejemplos según la invención, un ciclo de lavado de 30 minutos consistía en dos fases consecutivas de 15 minutos cada una. En la primera fase, la fuerza iónica era equivalente a 0,01% p de cloruro de sodio. En la segunda fase, la fuerza iónica se aumentó por etapas mediante una adición de cloruro de sodio para llevar la concentración de sal a 1,0% p (o 0,17 M) o 4,0% p (o 0,68 M). En un período de uno a dos minutos, el cloruro de sodio se disolvió completamente.

25

En respectivos ejemplos comparativos, la concentración de sal fue constante durante la totalidad del ciclo de lavado (30 minutos), es decir, 1,0% p y 4,0% p, respectivamente.

30

Los experimentos se llevaron a cabo en una probeta de tergotómetro estándar a una temperatura de lavado constante de 27°C. Después de lavar en un período total de 30 minutos y dos tiempos de aclarado con agua corriente durante 2 minutos a temperatura ambiente, se midieron los cambios de la reflectancia. Se aplicaron dos referencias: suciedad de aceite de motor (DMO) sobre poliéster/algodón y AS9 (una colada de ensayo estándar de la entidad CFT). De estas referencias estaban presentes tres trozos por lavado. Los lavados se llevaron a cabo en experimentos (realizaciones) por duplicado. Los cambios de reflectancia se expresaron como ΔR_{460} (cambio de reflectancia a una longitud de onda de 460 nm). Los resultados demostraron claramente la mejor supresión de DMO con la aplicación de la sal en la segunda fase de lavado solamente, en comparación con el uso de una sal durante la totalidad del período de lavado.

35

40

En la colada AS9, la disminución del rendimiento normalmente observada con sal aplicada durante la fase de lavado total no se encontró con la sal en la segunda fase de lavado.

45

Se comprobó también el re-depósito en las probetas sobre referencias de algodón blanco y poliéster sin ensuciar. No hubo diferencias de re-depósito como una función del nivel de sal en los diversos experimentos.

Ejemplo 2

5 Para este ejemplo, se llevaron experimentos en máquinas lavadoras Miele Softtronic W4135 usando un programa de lavado isoterma "30°C coloreados/blancos". El lavado principal en este programa duró aproximadamente 55 minutos. La formulación de tensioactivos aplicada comprendía una mezcla de alquilbenceno-sulfonato lineal (LAS) y etoxilato de alcohol no iónico (NI) a una relación de 1:1. Este sistema tensioactivo es igual al aplicado en el ejemplo 1. La concentración total de tensioactivos en el líquido de lavado fue de aproximadamente 0,1% p (1,0 g/l).

10

El efecto de la sal de NaCl sobre el rendimiento de limpieza de este sistema tensioactivo fue investigado añadiendo 0,25% p y 4,0% p de NaCl aproximadamente en la mitad del lavado principal. En los ejemplos comparativos, la concentración de NaCl se mantuvo constante durante la totalidad del ciclo de lavado principal, a 0% p, 0,25% p y 4,0% p, respectivamente.

15

Se aplicaron las siguientes condiciones generales:

- uso de tampón tris (hidroximetil)metilamina 10 mM, para obtener un valor del pH de 9,4-9,8;
- no se aplicaron otros ingredientes de lavado de coladas;
- uso de agua desmineralizada;
- carga de 2,6 kg de algodón limpio en 13 l de agua, con lo que la relación de líquido/colada es de 5.

20

Después de lavar en la máquina lavadora y aclarar dos veces con agua corriente durante 2 minutos a temperatura ambiente, se midieron los cambios de reflectancia usando un espectrofotómetro Minolta CM-3700d.

25

Se aplicaron diversas referencias que incluían suciedad de aceite de motor (DMO) sobre poliéster/algodón y AS9. De estas referencias estuvieron presentes dos trozos por lavado y se hizo por duplicado cada condición de lavado. Los cambios de reflectancia se expresaron como ΔR_{460} .

30

Los resultados obtenidos muestran claramente la mejor supresión de DMO cuando se añadía la sal de NaCl en la mitad del ciclo de lavado principal, en comparación con la adición de la sal al comienzo del ciclo de lavado principal. Además de ello, en la colada de ensayo AS9, no se observó ninguna disminución clara del rendimiento de limpieza cuando se añadió la sal en la mitad del ciclo de lavado. Además, no se encontraron diferencias de re-depósito sobre referencias de algodón blanco y poliéster sin ensuciar como consecuencia de los diversos ensayos de lavado. Estos resultados confirman los efectos del rendimiento de limpieza del sistema tensioactivo de LAS/NI 5EO usando un tergotómetro estándar como se observa en el ejemplo 1.

35

REIVINDICACIONES

1. Un método para lavar una tela de carga de lavado en un líquido de lavado en una máquina lavadora, conteniendo dicho líquido de lavado un material tensioactivo, en el que dicho método comprende la etapa de cambiar la fuerza iónica del líquido de lavado mediante la adición de uno o más ingredientes iónicos al mismo durante un ciclo de lavado único, caracterizado porque durante el ciclo de lavado único no se desecha más de un 10% en peso del líquido de lavado desde la máquina lavadora y porque la concentración del material tensioactivo en el líquido de lavado es constante durante el ciclo de lavado.
2. Un método según la reivindicación 1, en el que el ciclo de lavado comprende al menos una primera fase y una segunda fase y en el que la fuerza iónica del líquido de lavado es mayor durante la segunda fase que durante la primera fase.
3. Un método según la reivindicación 2, en el que durante al menos parte de dicha primera fase, la fuerza iónica del líquido de lavado es de 0,001 a 0,06, preferentemente de 0,02 a 0,04, más preferentemente de 0,03 a 0,03 y lo más preferentemente de 0,005 a 0,02 M y durante la segunda fase la fuerza iónica del líquido de lavado es de 0,01 a 0,5, preferentemente de 0,02 a 0,3, más preferentemente de 0,03 a 0,2 y lo más preferentemente de 0,04 a 0,15 M.
4. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que cualquiera o las dos fases tienen una duración de 2 a 60 minutos, preferentemente de 2 a 30 minutos, más preferentemente de 3 a 20 minutos y lo más preferentemente de 4 a 15 minutos.
5. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que durante al menos un 50% del tiempo de variación de la fuerza iónica, el líquido de lavado tiene una temperatura de 5°C a 60°C, más preferentemente de 5°C a 38°C y lo más preferentemente de 10°C a 30°C.
6. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que uno o más ingredientes iónicos son añadidos por medio de una formulación de liberación retardada dosificada en el ciclo de lavado único o antes del comienzo del mismo.
7. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que durante el ciclo de lavado no se desecha más de un 1% en peso del líquido de lavado desde la máquina lavadora.
8. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que durante el ciclo de lavado el cambio de la concentración del material tensioactivo en el líquido de lavado es de menos de 10%, preferentemente menos de 5%.
9. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que durante al menos parte del ciclo de lavado el líquido de lavado comprende iones disueltos de sodio y/o magnesio.