



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 208**

51 Int. Cl.:
A61K 47/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00932781 .8**

96 Fecha de presentación : **25.05.2000**

97 Número de publicación de la solicitud: **1183048**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.03.2002**

54 Título: **Polímeros, composiciones y métodos de uso para espumas, detergentes de lavandería, detergentes para enjuague de ducha y coagulantes.**

30 Prioridad: **26.05.1999 US 318941**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.06.2011

73 Titular/es: **Rhodia Inc.**
Cn 7500, Prospect Plains Road
Cranbury, New Jersey 08512, US

72 Inventor/es: **Bergeron, Vance;**
Yeung, Dominic, Wai-Kwing;
Bodet, Jean-François;
Sivik, Mark, Robert;
Kluesener, Bernard, William y
Scheper, William, Michael

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 362 208 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

Polímeros, composiciones y métodos de uso para espumas, detergentes de lavandería, detergentes para enjuague de ducha y coagulantes.

Ámbito de la invención

- 5 La presente invención se refiere a polímeros y composiciones y métodos de uso de polímeros en productos de belleza y aseo personal así como en detergentes de textiles. Más en particular, los polímeros idóneos para el uso en las composiciones y métodos de la presente invención abarcan unidades catiónicas, aniónicas y sin carga y las unidades formadas por mezclas de ellas. En particular, los polímeros tienen una densidad de carga catiónica media de 2,77 o menos, con preferencia de 0,01 a 2,75, con mayor preferencia de 0,1 a 2,75, con preferencia especial de 10 0,75 a 2,25 unidades por 100 daltones de peso molecular a un pH de 4 a 12.

Los polímeros presentes son útiles en composiciones para proporcionar un mayor volumen y una mayor duración de espuma durante el fregado manual de los platos. La presente invención se refiere además a composiciones y métodos de uso de espumas para pozos de petróleo, espumas contra incendios, espumas agroquímicas, coagulantes para dióxido de titanio, espumas para el enjuague de ducha y espumas para limpiar superficies duras.

15 Antecedentes de la invención

Las composiciones para estabilizar espumas, la coagulación de dióxido de titanio y productos de enjuague de la ducha se requieren para realizar su función en condiciones difíciles.

- Por ejemplo, las composiciones de detergentes líquidos idóneas para fregar platos manualmente tienen que cumplir varios criterios para que sean eficaces. Estas composiciones tienen que ser eficaces en disolver la grasa y material 20 alimentario graso y, una vez disuelto, tienen que impedir que se deposite de nuevo sobre los platos.

- La presencia de espuma en una operación manual de fregado de los platos se ha empleado desde hace mucho tiempo como señal de que el detergente continúa siendo eficaz. Sin embargo, en función de las circunstancias, la presencia de espuma o la falta de espuma, no tiene importancia en la eficacia de los detergentes líquidos. Por lo tanto, el consumidor tiene que fiarse de una señal bastante errónea, la ausencia o la falta de espuma del jabón, para 25 indicar la necesidad de detergente adicional. En muchos casos, el consumidor añade una cantidad suplementaria de detergente, muy superior a la cantidad necesaria para limpiar completamente los platos. Este derroche de detergente se da en especial durante el lavado manual de los platos, porque los útiles de cocina sucios se friegan normalmente en un orden de "lavado difícil", se lavan en primer lugar por ejemplo vasos y copas, que por lo general no entran en contacto con alimentos grasos, después se lavan los platos y bandejas y finalmente las cacerolas y sartenes que contienen la mayor parte de material alimentario residual y que, por consiguiente, son los "más 30 grasientos". WO 00/71651 PCT/US00/14456

- La falta de espuma en el agua del lavado de la vajilla, cuando normalmente se friegan cacerolas y sartenes, junto con la inspección visual de la cantidad de material alimentario residual en la superficie de los útiles de cocina, suelen inducir al consumidor a añadir detergente complementario, cuando en realidad sigue habiendo en solución una 35 cantidad suficiente del mismo para eliminar eficazmente la suciedad y la grasa de la vajilla y de los útiles de cocina. Sin embargo, los materiales eficaces para disolver la grasa no necesariamente producen una cantidad sustancial de la espuma en cuestión.

- Por consiguiente, sigue habiendo demanda en la técnica de detergentes lavavajillas líquidos para el fregado manual de los platos, que produzcan un nivel persistente de espuma y al mismo tiempo mantengan propiedades eficaces de 40 disolución de las grasas. Existe demanda de una composición que pueda mantener un nivel elevado de espuma y al mismo tiempo sea una composición eficaz para el fregado de los platos. Es cierto que existe una demanda insatisfecha durante mucho tiempo de proporcionar una composición de lavavajillas manual que el consumidor pueda utilizar con eficacia, por ejemplo que el consumidor utilice solamente la cantidad necesaria de detergente para llevar a cabo la operación de limpieza.

- 45 En el documento GB 2027045 se describen soluciones de polímeros útiles para tratar el cabello, que requieren la presencia de una amina cuaternaria. En el documento US 4542 se describe una dispersión acuosa de un polímero sintético, que incluye al acrilato de butilo.

- Existe también demanda de productos para el ámbito de la lavandería, productos que tengan mejores propiedades de eliminación de la grasa y de la suciedad. Existe también demanda de productos para el ámbito del aseo personal, 50 en especial jabones para las manos, jabones para el cuerpo, champús, cremas de afeitado, geles de afeitado y productos depilatorios, que tengan una mejor retención de espuma. Existe además demanda de espumas mejoradas

para tratamientos en pozos de petróleo, espumas agroquímicas, espumas contra incendios, detergentes para enjuague de ducha y coagulantes para el TiO₂.

Resumen de la invención

5 La presente invención satisface las demandas recién mencionadas porque se ha descubierto de modo sorprendente que los materiales poliméricos, que tienen capacidad para asumir un carácter de carga positiva, un carácter de carga negativa o un carácter bipolar, tienen la capacidad de proporcionar composiciones líquidas de detergente de lavado manual con mayores beneficios en cuanto al volumen y a la duración de la espuma.

10 En un aspecto de la presente invención se proporciona un polímero para composiciones que tengan un mayor nivel de espuma y una mayor retención de espuma, idóneas para el uso en el fregado manual de los platos y otros usos. El polímero tiene las características definidas en la reivindicación 1. Según las formas preferidas de ejecución de la invención, las composiciones contienen:

a) una cantidad eficaz de estabilizador polimérico de espuma (intensificador de espuma), dicho estabilizador consta de:

15 i) unidades capaces de tener una carga catiónica en un pH de 4 a 12; con la condición de que dicho estabilizador de espuma tenga una densidad de carga catiónica media de 2,77 o menos, con preferencia de 0,01 a 2,75, con mayor preferencia de 0,1 a 2,75, con preferencia especial de 0,75 a 2,25 unidades por 100 daltones de peso molecular a un pH de 4 a 12;

b) una cantidad eficaz de un tensioactivo para el uso en cuestión; y

20 c) los estabilizadores de espuma (balance carriers) y otros ingredientes auxiliares; con la condición de que se proporcione una solución acuosa al 10% de dicha composición que tenga un pH de 4 a 12.

En otro aspecto de la presente invención se proporcionan composiciones que tienen un mayor volumen y retención de espuma, apropiadas para el uso en el fregado manual de la vajilla o en otros usos de espuma, dichas composiciones contienen:

25 a) una cantidad eficaz de un estabilizador polimérico de espuma (intensificador de espuma), dicho estabilizador consta de:

i) una o más unidades capaces de tener una carga catiónica a un pH de 4 a 12; y

ii) una o más unidades que tienen uno o más grupos hidroxilo; con la condición de que dicho estabilizador de espuma tenga una densidad de grupos hidroxilo de 0,2 a 100; y

30 iii) opcionalmente, una o más unidades monoméricas distintas descritas a continuación; con la condición de que dicho estabilizador de espuma tenga una densidad de carga catiónica media de 2,77 o menos (o los intervalos preferidos mencionados anteriormente); y

35 b) una cantidad eficaz de un tensioactivo para el uso en cuestión (por ejemplo un tensioactivo detergente para un uso relativo a la limpieza); y

c) los estabilizadores de espuma (balance carriers) y otros ingredientes auxiliares; con la condición de que una solución acuosa de dicha composición al 10% tenga un pH de 4 a 12.

40 De forma típica, estas composiciones son sólidos granulados o líquidos, con preferencia líquidos. Además, para muchas de las finalidades a las que se destinan estas composiciones, el tensioactivo contiene un tensioactivo detergente.

En otro aspecto adicional de la presente invención se proporcionan composiciones de detergentes líquidos que tienen un mayor volumen y una mayor retención de espuma y son idóneas para el uso en el fregado manual de los platos, dichas composiciones constan de:

45 a) una cantidad eficaz de un estabilizador polimérico de espuma (intensificador de espuma), dicho estabilizador consta de:

i) una o más unidades capaces de tener una carga catiónica a un pH de 4 a 12; y

ii) una o más unidades que tienen uno o más grupos hidrófobos, con preferencia grupos hidrófobos elegidos entre el grupo formado por grupos no hidroxilo, grupos no catiónicos, grupos no aniónicos, grupos no carboxilo y/o grupos sin enlace de H, con mayor preferencia los grupos hidrófobos se eligen entre el grupo formado por restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo, aralquilo y mezclas de los mismos;

50

iii) opcionalmente, una o más unidades monoméricas distintas descritas a continuación; con la condición de que dicho estabilizador de espuma tenga una densidad de carga catiónica media de 2,77 o menos (o dentro de los intervalos preferidos mencionados anteriormente);

b) una cantidad eficaz de a tensioactivo, por lo general un tensioactivo detergente; y

5 c) los estabilizadores de espuma (balance carriers) y otros ingredientes auxiliares; con la condición de que una solución acuosa al 10% de dicha composición tenga un pH de 4 a 12.

En otro aspecto adicional de la presente invención se facilitan métodos para proporcionar una mayor retención de espuma y un mayor volumen de espuma cuando se realiza un fregado manual de los platos.

10 En otro aspecto adicional, la presente invención proporciona métodos y composiciones de aseo personal, por ejemplo champús, jabones, espuma de crema de afeitado, gel de afeitado y productos depiladores, espumas para campos petrolíferos, espumas contra incendios, espumas agroquímicas, productos en forma de espumas para limpiar superficies duras (p.ej. los azulejos del baño), productos de enjuague de la ducha, detergentes para textiles que tengan mejores propiedades de eliminación de la suciedad y coagulantes/auxiliares de retención de dióxido de titanio, empleados en la fabricación del papel.

15 Todos los porcentajes, cocientes y proporciones se refieren al peso, a menos que se indique otra cosa. Todas las temperaturas se expresan en grados centígrados (°C), a menos que se indique otra cosa. Todos los documentos citados en parte relevante se incorporan a la presente en su totalidad como referencias.

20 Los antecedentes adicionales de estas composiciones y métodos se encontrarán en las solicitudes de patente PCT que llevan los números PCT/US98/24853, PCT/US98/24707, PCT/LJS98/24699 y PCT/US98/24852, todas ellas se incorporan a la presente en su totalidad como referencias.

Descripción detallada de la invención

25 La presente invención se refiere a materiales poliméricos, que proporcionan una mayor duración de la espuma y un mayor volumen de espuma cuando se formulan en composiciones líquidas, idóneas para el ámbito del aseo personal, en especial para jabones de lavado de las manos y/o del cuerpo, para champús, para espumas de gel de afeitado, para depilatorios, para espumas agroquímicas, espumas para pozos de petróleo, espumas contra incendios y espumas para la limpieza de superficies duras. Los materiales poliméricos son útiles además como coagulantes para el tratamiento del dióxido de titanio en fábricas de papel y útiles en productos de enjuague de la ducha para uso en el baño. Entre otras ventajas proporcionan también una mejor eliminación de la suciedad en los detergentes de lavandería que se emplean en las máquinas de lavado de ropa.

30 El material polimérico puede contener cualquier material, con la condición de que los polímeros finales tengan una densidad de carga catiónica media de 2,77 o menos, con preferencia de 0,01 a 2,75, con mayor preferencia de 0,1 a 2,75, con preferencia especial de 0,75 a 2,25 unidades por 100 daltones de peso molecular a un pH de 4 a 12.

Las composiciones de la presente invención contienen:

a) una cantidad eficaz de un polímero, p.ej. un estabilizador polimérico de espuma, dicho polímero consta de:

35 i) unidades capaces de tener una carga catiónica a un pH de 4 a 12;

con la condición de que dicho polímero tenga una densidad de carga catiónica media de 2,77 o menos, con preferencia de 0,01 a 2,75, con mayor preferencia de 0,1 a 2,75, con preferencia especial de 0,75 a 2,25 unidades por 100 daltones de peso molecular a un pH de 4 a 12;

b) una cantidad eficaz de un tensioactivo para el uso seleccionado; y

40 c) los estabilizadores de espuma (balance carriers) y otros ingredientes auxiliares; con la condición de que una solución acuosa al 10 % de dicha composición de detergente tenga un pH de 4 a 12.

Es preferido que el polímero (a) contenga además uno o varios de los siguientes:

45 ii) una o más unidades que contengan uno o más grupos hidroxilo, con la condición de que el polímero tenga una densidad de grupos hidroxilo de 0,5 o menos, con mayor preferencia de 0,0001 a 0,4 que se mide con la ecuación de la densidad de grupos hidroxilo que se describe seguidamente con mayor detalle; y/o iii) una o más unidades

que tengan uno o más grupos hidrófobos, los grupos hidrófobos se eligen con preferencia entre el grupo formado por grupos no hidroxilo, grupos no catiónicos, grupos no aniónicos, grupos no carbonilo, y/o grupos sin enlace de H, con mayor preferencia los grupos hidrófobos se eligen entre el grupo formado por restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo, aralquilo y mezclas de los mismos.

5 Es deseable que el polímero (a) contenga además opcionalmente, pero con preferencia uno o varios de los siguientes:

- iv) unidades capaces de tener una carga aniónica a un pH de 4 a 12;
- v) unidades capaces de tener una carga aniónica y una carga catiónica a un pH de 4 a 12;
- vi) unidades carentes de carga a un pH de 4 a 12; y
- 10 vii) mezclas de las unidades (iv), (v), (vi) y (vii).

Los polímeros de la presente invención pueden ser polímeros aleatorios o de bloques.

A continuación se describen ejemplos no limitantes de materiales poliméricos que son idóneos para el uso en la presente invención.

15 Agentes intensificadores poliméricos

Los polímeros de la presente invención son útiles como estabilizadores de espuma, agentes para la eliminación de la suciedad, coagulantes e intensificadores de enjuague de la ducha y a continuación se denominarán "agentes intensificadores poliméricos". Estos polímeros de la presente invención contienen unidades capaces de tener una carga catiónica a un pH de 4 a 12, con la condición de que el agente poliméricos intensificador tenga una densidad de carga catiónica media de 2,77 o menos, con preferencia de 0,01 a 2,75, con mayor preferencia de 0,1 a 2,75, con preferencia especial de 0,75 a 2,25 unidades por 100 daltones de peso molecular a un pH de 4 a 12.

25 Con preferencia, los agentes intensificadores poliméricos incluyen también unidades capaces de influir en la densidad de carga catiónica media de los agentes intensificadores poliméricos, con preferencia disminuyendo la densidad de carga catiónica media de los agentes intensificadores poliméricos. Dichas unidades capaces de influir en la densidad de carga catiónica media de los agentes intensificadores poliméricos pueden y con preferencia aportan realmente propiedades ventajosas adicionales a los estabilizadores poliméricos de espuma, que incrementan sus propiedades de limpieza y/o de generación de espuma y/o de retención de espuma. Además, dichas unidades pueden aumentar las interacciones entre el polímero, que es neutro o tiene carga positiva, y la suciedad que tiene carga negativa.

30 Además, los agentes intensificadores poliméricos pueden estar presentes en forma de base libre o en forma de sal. Los contra-iones típicos incluyen al acetato, citrato, maleato, sulfato, cloruro, etc.

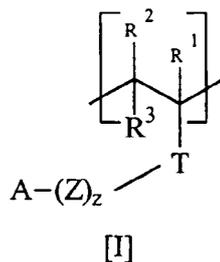
Por otro lado, los estabilizadores poliméricos de espuma de la presente invención pueden ser copolímeros, terpolímeros con unidades aleatorias y/o repetitivas, y/o polímeros de bloques, por ejemplo polímeros di-, tri- y multi-bloque.

35 Por ejemplo, un copolímero puede formarse a partir de dos monómeros, G y H, de modo que G y H se distribuyan aleatoriamente dentro del copolímero, por ejemplo en la forma GHGGHGGGGHHG....., etc. o G y H pueden distribuirse dentro del copolímero de forma repetitiva, por ejemplo GHGHGHGHGHGHGH....., etc. o bien GGGGGHHGGGGHH....., etc.

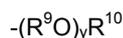
40 Lo mismo se aplica al terpolímero, en este caso la distribución de los tres monómeros puede ser aleatoria o repetitiva.

Unidades catiónicas

45 Para los fines de la presente invención, el término "unidad catiónica" se define como "un resto que, cuando se incorpora a la estructura de los estabilizadores de espuma de la presente invención, es capaz de mantener una carga catiónica dentro de un intervalo de pH de 4 a 12. La unidad catiónica no es necesario que esté protonada en todos los valores del pH dentro del intervalo de 4 a 12". Los ejemplos no limitadores de unidades que contienen un resto catiónico incluyen las unidades catiónicas que tienen la fórmula:

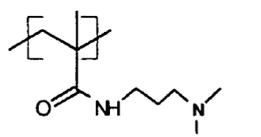
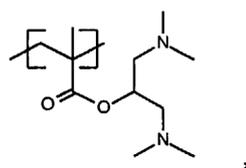
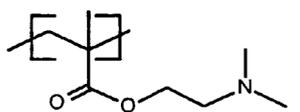


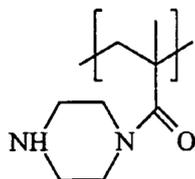
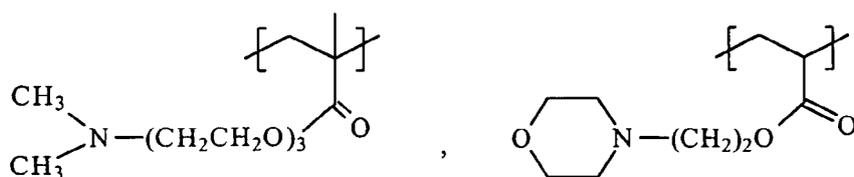
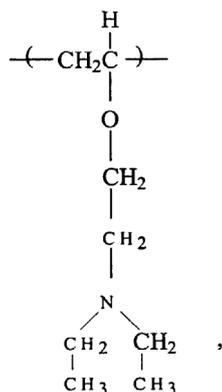
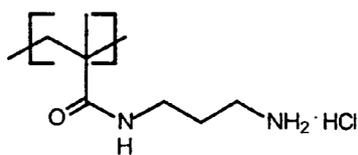
- en la que cada uno de R^1 , R^2 y R^3 se eligen con independencia entre sí entre el grupo formado por hidrógeno, alquilo de C_1 a C_6 y mezclas de los mismos, con preferencia hidrógeno, alquilo de C_1 a C_3 , con mayor preferencia, hidrógeno o metilo. T se elige entre el grupo formado por restos sustituidos y sin sustituir, saturados e insaturados, lineales o ramificados, elegidos entre el grupo formado por los restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo, aralquilo, anillos heterocíclicos, sililo, nitro, halógeno, ciano, sulfonato, alcoxi, ceto, éster, éter, carbonilo, amido, amino, glicidilo, carbonato, carbamato, ácido carboxílico y carboalcoxi y mezclas de los mismos. Z se elige entre el grupo formado por: $-(CH_2)-$, $(CH_2-CH=CH)-$, $-(CH_2-CHOH)-$, $(CH_2-CHNR^4)-$, $-(CH_2-CHR^5-O)-$ y mezclas de los mismos, con preferencia $-(CH_2)-$. R^4 y R^5 se eligen entre el grupo formado por hidrógeno, alquilo de C_1 a C_6 y mezclas de los mismos, con preferencia hidrógeno, metilo, etilo y mezclas de los mismos; z es un número entero de 0 a 12, con preferencia de 2 a 10, con mayor preferencia de 2 a 6. A es NR^6R^7 o $NR^6R^7R^8$. Cada uno de R^6 , R^7 y R^8 , si están presentes, se elige con independencia entre el grupo formado por H, alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, alquilenoxi de la fórmula:



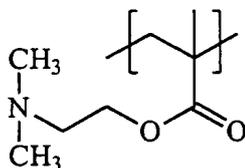
- en la que R^9 es alquileo C_2-C_4 lineal o ramificado y mezclas de los mismos; R^{10} es hidrógeno, alquilo C_1-C_4 y mezclas de los mismos; y es un número de 1 a 10. Con preferencia R^6 , R^7 y R^8 , si están presentes, son con independencia hidrógeno o alquilo de C_1 a C_4 . Como alternativa, NR^6R^7 o $NR^6R^7R^8$ pueden formar un anillo heterocíclico que contiene de 4 a 7 átomos de carbono, que contiene opcionalmente heteroátomos adicionales, y está opcionalmente fusionado con un anillo bencénico, ambos están sin sustituir o sustituidos y son indolilo, isoindolinilo, imidazolilo, imidazolinilo, piperidinilo, pirazolilo, pirazolinilo, piridinilo, piperazinilo, pirrolidinilo, pirrolidinilo, guanidino, amidino, quinidinilo, tiazolinilo, morfolina y mezclas de los mismos, siendo preferidos el morfolino y el piperazinilo. Además, el estabilizador polimérico de espuma tiene un peso molecular de 1.000 a 2.000.000, con preferencia de 5.000 a 1.000.000, con mayor preferencia de 10.000 a 750.000, con mayor preferencia de 20.000 a 500.000, incluso con mayor preferencia de 35.000 a 300.000 daltones. El peso molecular de los intensificadores poliméricos de espuma puede determinarse por cromatografía convencional de infiltración a través de gel o por cualquier otro procedimiento adecuado, ya conocido por los expertos en la materia.

Los ejemplos de la unidad catiónica de la fórmula [I] incluyen, pero no se limitan a las estructuras siguientes:





- 5 Una unidad catiónica preferida es el metacrilato de 2-dimetilaminoetil (DMAM) que tiene la fórmula:



Unidades que contienen grupos hidroxilo

La densidad de grupos hidroxilo de un estabilizador polimérico de espuma/agente polimérico intensificador de la presente invención se determina realizando el cálculo siguiente.

10 densidad de grupos hidroxilo =
$$\frac{\text{(peso molecular de los grupos hidroxilo)}}{\text{(peso molecular de monómeros totales)}}$$

Por ejemplo, la densidad de grupos hidroxilo de un estabilizador polimérico de espuma/agente polimérico intensificador que contiene el metacrilato de 2-dimetilaminoetil y tiene un peso molecular de aproximadamente 157

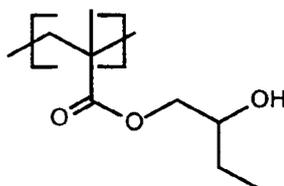
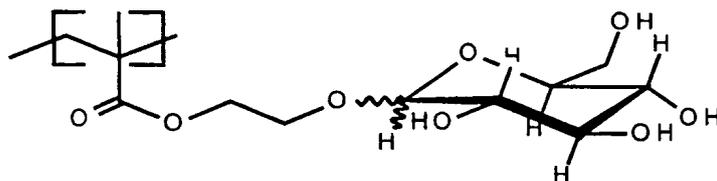
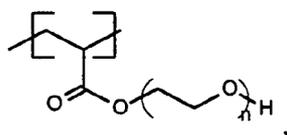
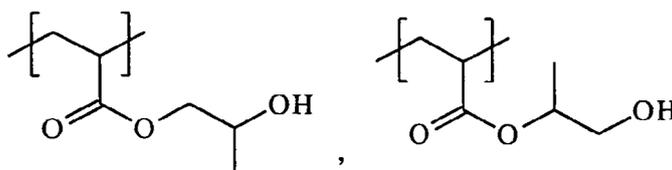
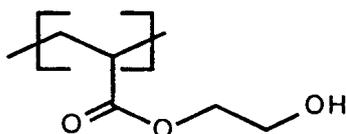
y el acrilato de hidroxietilo que tiene un peso molecular de aproximadamente 116 gramos/mol, en una proporción molar de 1:3, se puede calcular del modo siguiente:

5
$$\text{densidad de grupos hidroxilo} = \frac{17}{(3 (116) + 157)} = 0,0337$$

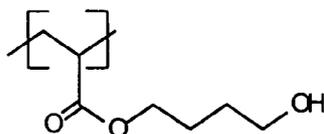
Con preferencia, los agentes intensificadores poliméricos de la presente invención tienen una densidad de grupos hidroxilo de aprox. 0,5 o menos, con mayor preferencia de 0,0001 a 0,4.

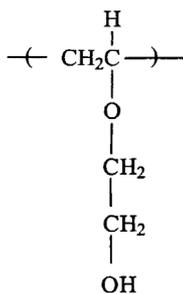
Los ejemplos no limitantes de dichas unidades que contienen grupos hidroxilo incluyen, pero no se limitan a las siguientes:

10



15





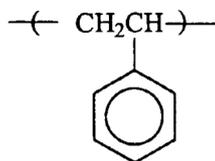
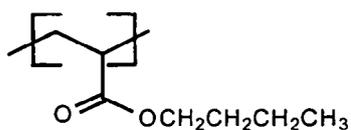
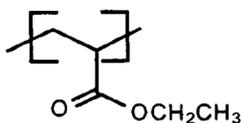
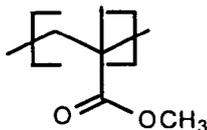
en las que n es un número entero de 2 a 100, con preferencia de 2 a 50, con mayor preferencia de 2 a 30.

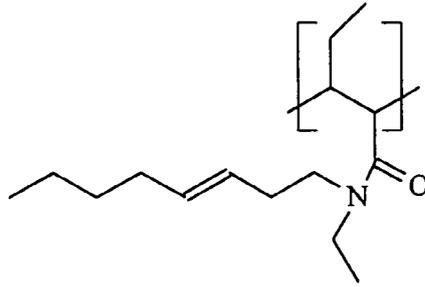
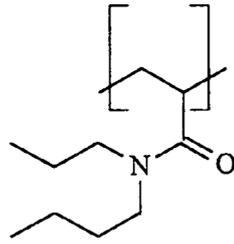
Unidades hidrófobas

- 5 Las unidades que contienen grupos hidrófobos idóneas para el uso en la presente invención incluyen, pero no se limitan a: grupos hidrófobos, con preferencia los elegidos entre el grupo formado por grupos no hidroxilo, grupos no catiónicos, grupos no aniónicos, grupos no carbonilo, y/o grupos sin enlace de H, con mayor preferencia los elegidos entre el grupo formado por restos alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo, aralquilo y mezclas de los mismos.

Los ejemplos no limitantes de dichas unidades que contienen grupos hidrófobos incluyen, pero no se limitan a las siguientes:

10

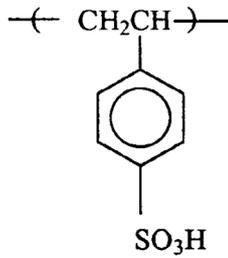




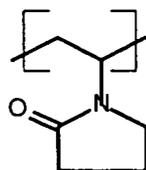
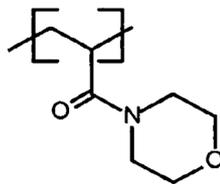
Unidades hidrófilas

- 5 Las unidades que contienen grupos hidrófilos, idóneas para el uso en la presente invención incluyen, pero no se limitan a: grupos hidrófilos, elegidos con preferencia entre el grupo formado por grupos carboxilo, ácidos carboxílicos y sus sales, ácidos sulfónicos y sus sales, restos que contienen heteroátomos presentes en un anillo o en forma lineal o mezclas de los mismos

Los ejemplos no limitantes de tales unidades que contienen grupos hidrófilos incluyen, pero no se limitan a las siguientes:

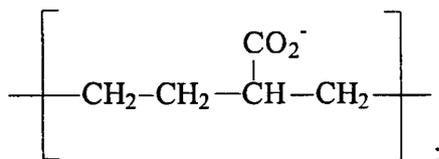


10

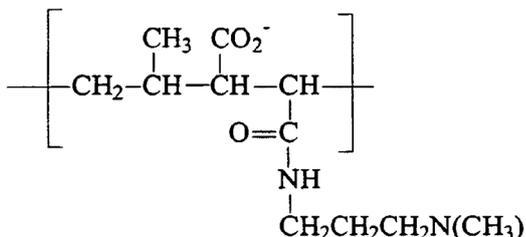


Unidades aniónicas

5 Para los fines de la presente invención, el término “unidad aniónica” se define como “un resto que, cuando se incorpora a la estructura de los estabilizadores de espuma/agentes intensificadores poliméricos de la presente invención, es capaz de mantener una carga aniónica dentro del intervalo de pH de 4 a 12. La unidad aniónica no es necesario que esté desprotonada en todos los valores de pH dentro del intervalo de 4 a 12”. Los ejemplos no limitantes de unidades que contienen un resto aniónico incluyen al ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido glutámico, ácido aspártico, una unidad monomérica que tenga la fórmula:



y una unidad monomérica que tiene la fórmula:



10

esta última contiene además un resto capaz de tener una carga catiónica a un pH de 4 a 12. La última unidad se define aquí como “una unidad capaz de tener una carga aniónica y una carga catiónica a un pH de 4 a 12.”

Unidades sin carga

15 Para los fines de la presente invención, el término “unidad no cargada” se define como “un resto que, cuando se incorpora a la estructura de los estabilizadores de espuma/agentes intensificadores poliméricos de la presente invención, no tiene carga en el intervalo de valores de pH de 4 a 12”. Los ejemplos no limitadores de unidades que son “unidades sin carga” son los monómeros del tipo estireno, etileno, propileno, butileno, 1,2-fenileno, ésteres, amidas, cetonas, éteres y similares.

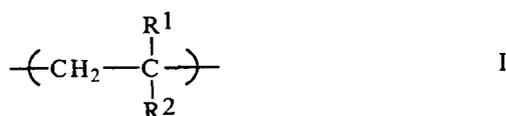
20 Las unidades contenidas en los polímeros de la presente invención, en su condición de unidades simples o monómeras, pueden tener cualquier valor de pK_a.

Con preferencia, los estabilizadores poliméricos de espuma/agentes intensificadores poliméricos se eligen entre los copolímeros, que pueden estar opcionalmente reticulados, terpolímeros y otros polímeros (o multímeros).

Polímeros especiales

Los polímeros preferidos de la presente invención contienen:

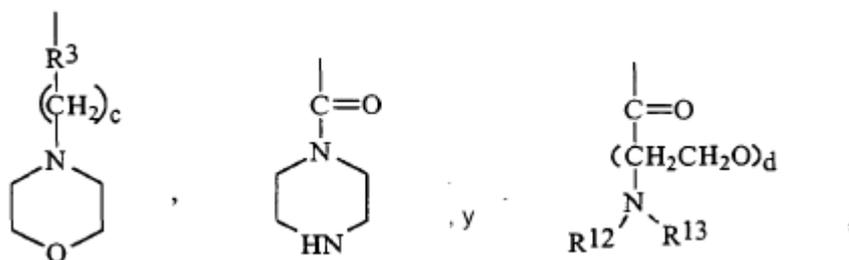
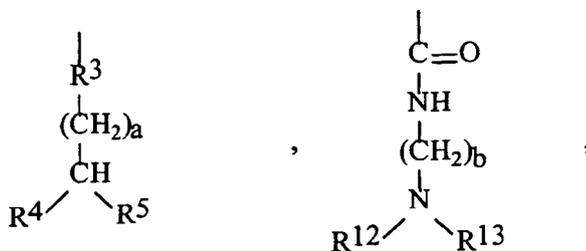
25 A. por lo menos una unidad monomérica catiónica A que se ajusta a la fórmula I:



en la que

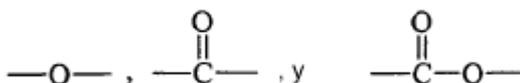
R¹ es H o un alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono,

R² es un resto elegido entre el grupo formado por:



5

en las que R³ se elige entre el grupo formado por:



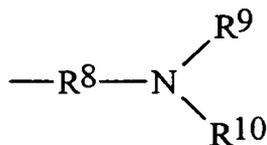
a es un número entero de 0 a 16, con preferencia de 0 a 10;

b es un número entero de 2 a 10;

10 c es un número entero de 2 a 10;

d es un número entero de 1 a 100;

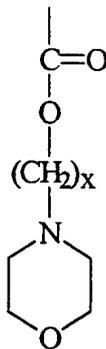
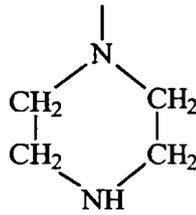
R⁴ y R⁵ se eligen con independencia entre el grupo formado por -H y



15 R⁸ se elige con independencia entre el grupo formado por un enlace y un alquileo que tiene de 1 a 18, con preferencia de 1 a 10 átomos de carbono;

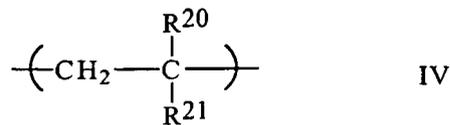
R⁹ y R¹⁰ se eligen con independencia entre el grupo formado por -H, alquilo que tiene de 1 a 10, con preferencia de 1 a 8 átomos de carbono;

R¹² y R¹³ se eligen con independencia entre el grupo formado por H y alquilo que tiene de 1 a 10, con preferencia de 1 a 8 átomos de carbono;



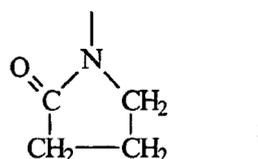
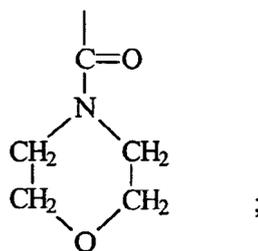
5 en el que x es un número entero de 2 a 10;

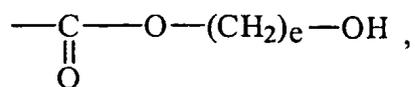
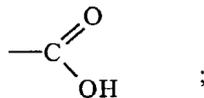
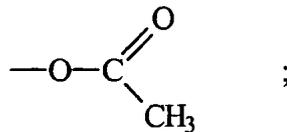
B. por lo menos una unidad monomérica B elegida entre el grupo formado por: una unidad monomérica de la fórmula IV



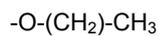
en la que R²⁰ se elige entre el grupo formado por H y CH₃;

10 R²¹ se elige entre el grupo formado por:

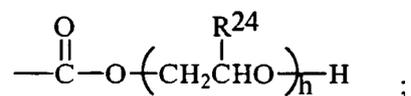
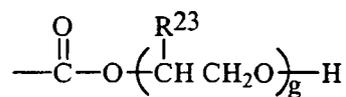




5 en el que e es un número entero de 3 a 25, con preferencia de 3 a 5;



en el que f es un número entero de 0 a 25, con preferencia de 0 a 12;

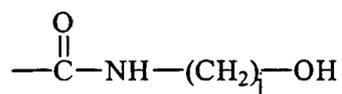


10 en el que g es un número entero de 1 a 100, con preferencia de 1 a 50,

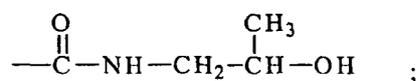
h es un número entero de 1 a 100, con preferencia de 1 a 50,

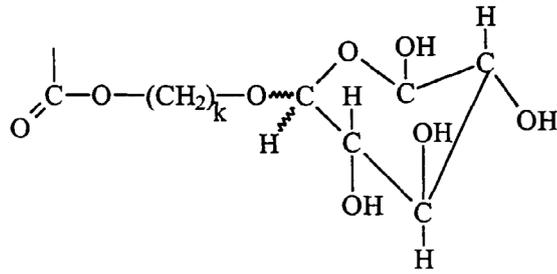
R²³ es -H, -CH₃ o -C₂H₅,

R²⁴ es -CH₃ o -C₂H₅;

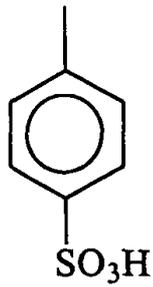


15 en el que j es un número entero de 1 a 25, con preferencia de 2 a 12;

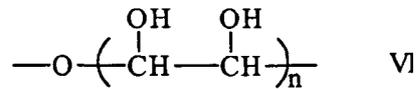




en la que k es un número entero de 1 a 25, con preferencia de 1 a 12;

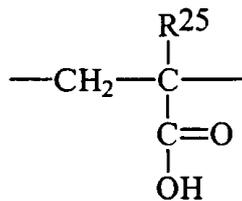


5 -NH-(CH₂)_m-NH₂·HCl, en la que m es un número entero de 1 a 25, con preferencia de 2 a 12; y una unidad monomérica polihidroxilada de la fórmula VI:

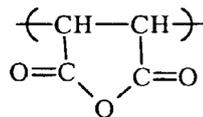


en la que n es un número entero de 1 a 50, con preferencia de 1 a 25; y

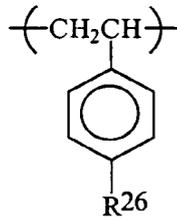
C. opcionalmente por lo menos una unidad monomérica C elegida entre el grupo formado por:



10 en la que R²⁵ es -H o -CH₃,



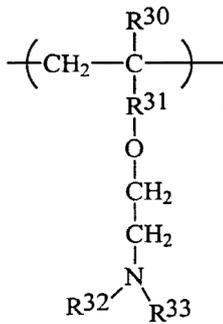
y



en la que R²⁶ es -H o CH₃.

- 5 Un terpolímero y/o multímero preferido de la presente invención contiene por lo menos una de dichas unidades monoméricas A, por lo menos una de dichas unidades monoméricas B y por lo menos una de dichas unidades monoméricas C.

Con preferencia, por lo menos una unidad monomérica A se elige entre el grupo formado por:



en la que R³⁰ es H o -CH₃,

- 10 en la que R³¹ es un enlace o

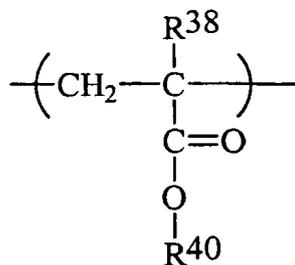


y

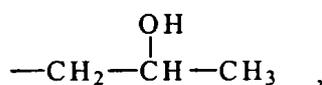
R³² y R³³ son -CH₃ o -C₂H₅.

Con preferencia, el polímero es un terpolímero en el que:

- 15 dicha por lo menos una unidad monomérica B se elige entre el grupo formado por:



en la que R³⁸ se elige entre el grupo formado por H y CH₃ y R⁴⁰ se elige entre el grupo formado por -CH₂CH₂-OH y

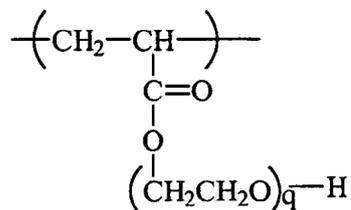


e isómeros del mismo,

5 dicho terpolímero contiene a dicha por lo menos una unidad monomérica C,

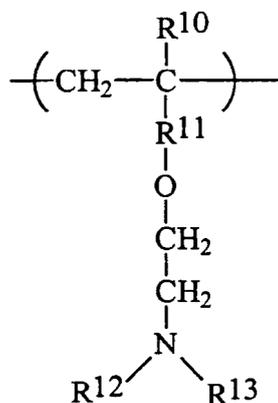
en los que la proporción molar entre dichas unidades monoméricas A y dichas unidades monoméricas B y dichas unidades monoméricas C se sitúa entre de 1 a 9: de 1 a 9: de 1 a 6, respectivamente.

Con preferencia, el polímero tiene por lo menos una unidad monomérica B que se ajusta a la fórmula:



10 en la que q es un número comprendido entre 1 y 12, con preferencia entre 2 y 12, con preferencia entre 1 y 10, con mayor preferencia entre 1 y 9.

Con preferencia, el polímero es un terpolímero, en el que por lo menos una unidad monomérica A se elige entre el grupo formado por:



en la que R¹⁰ es H o CH₃,

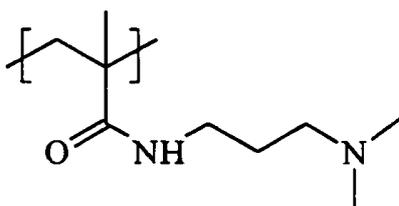
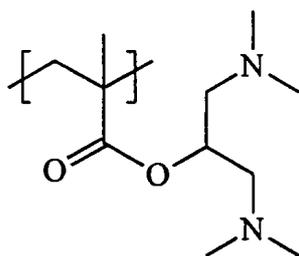
R¹¹ es un enlace o



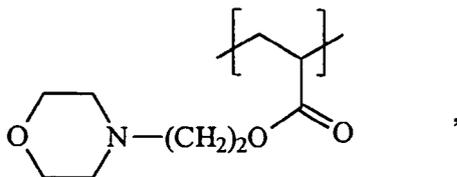
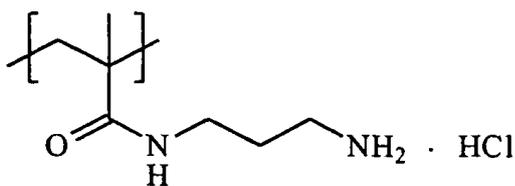
y R¹² y R¹³ son -CH₃ o -C₂H₅ y dicho polímero contiene dicha por lo menos una unidad monomérica C.

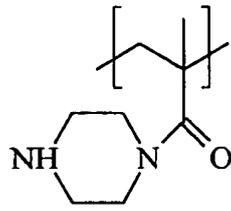
- 5 Con preferencia, la proporción molar entre dichas unidades monoméricas A y dichas unidades monoméricas B y dichas unidades monoméricas C se sitúa entre de 1 a 9: de 1 a 9: de 1 a 3, respectivamente.

Con preferencia, por lo menos una unidad monomérica A tiene una fórmula elegida entre el grupo formado por:

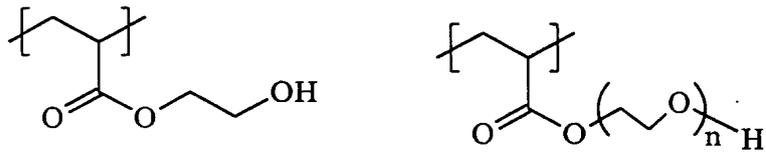


- 10 Con preferencia, por lo menos una unidad monomérica A tiene una fórmula elegida entre el grupo formado por:

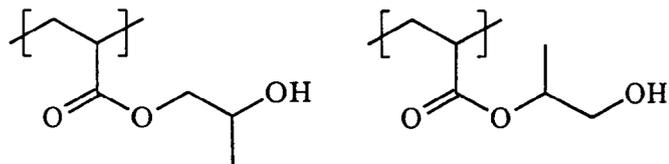




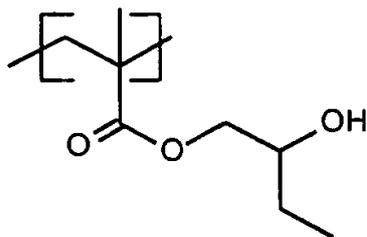
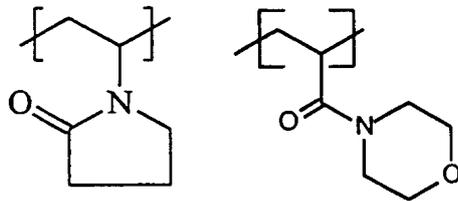
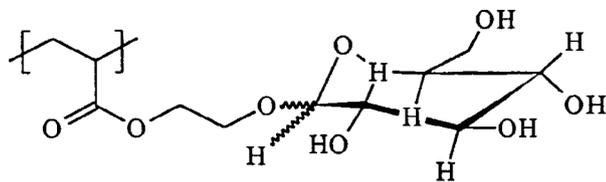
Con preferencia, por lo menos una unidad monomérica B se elige entre el grupo formado por:

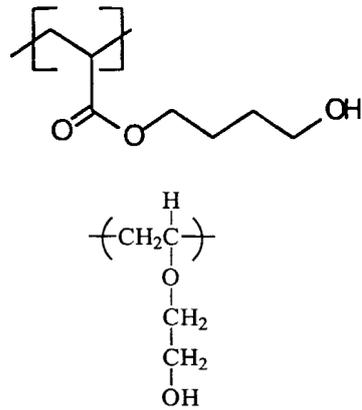


en la que n es un número entero de 2 a 50, con preferencia de 2 a 30, con mayor preferencia de 2 a 27,



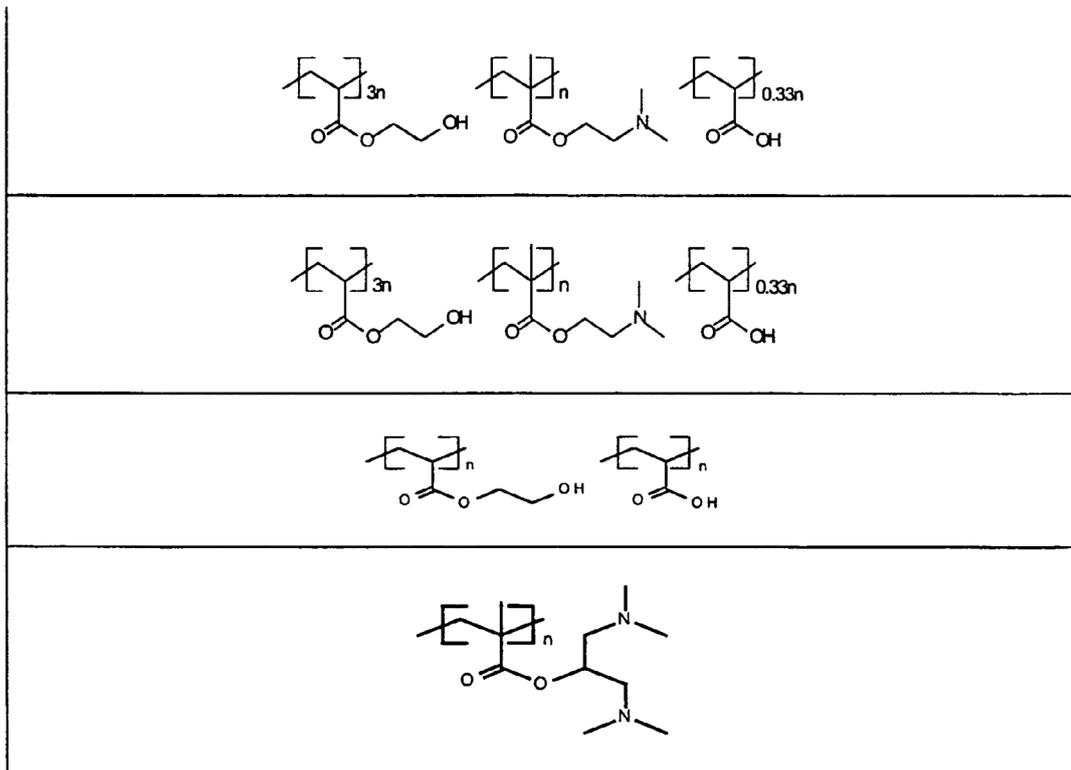
5

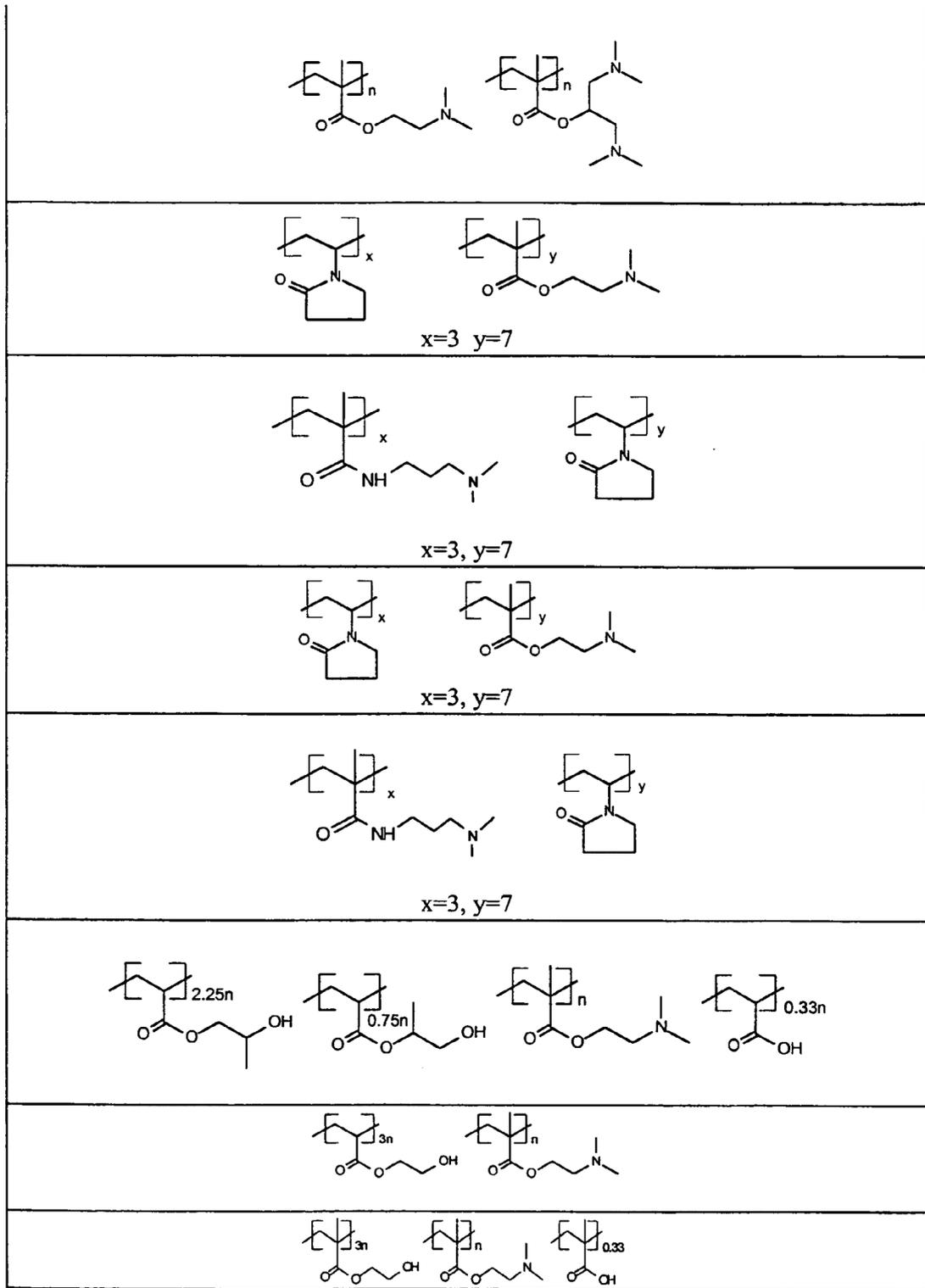


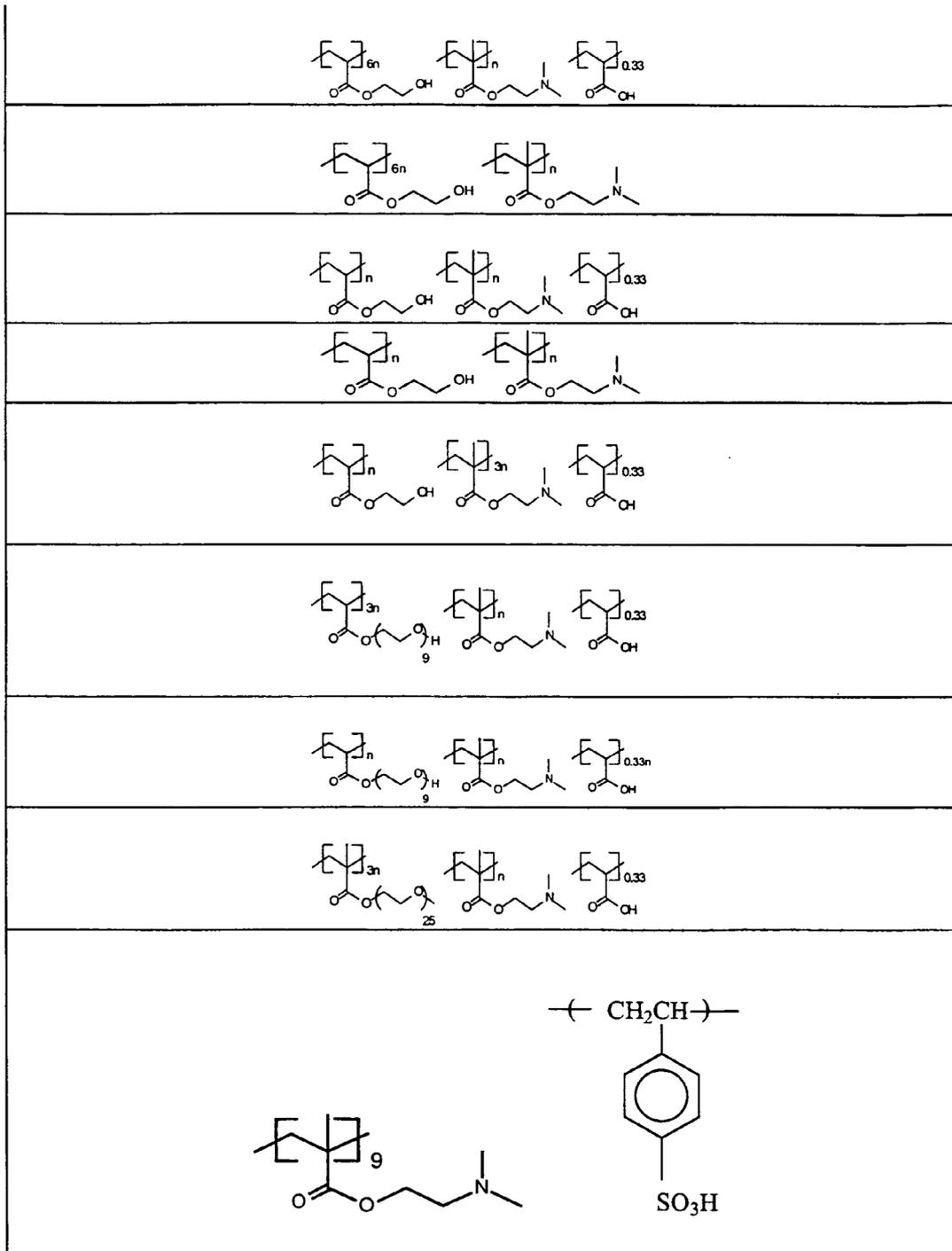


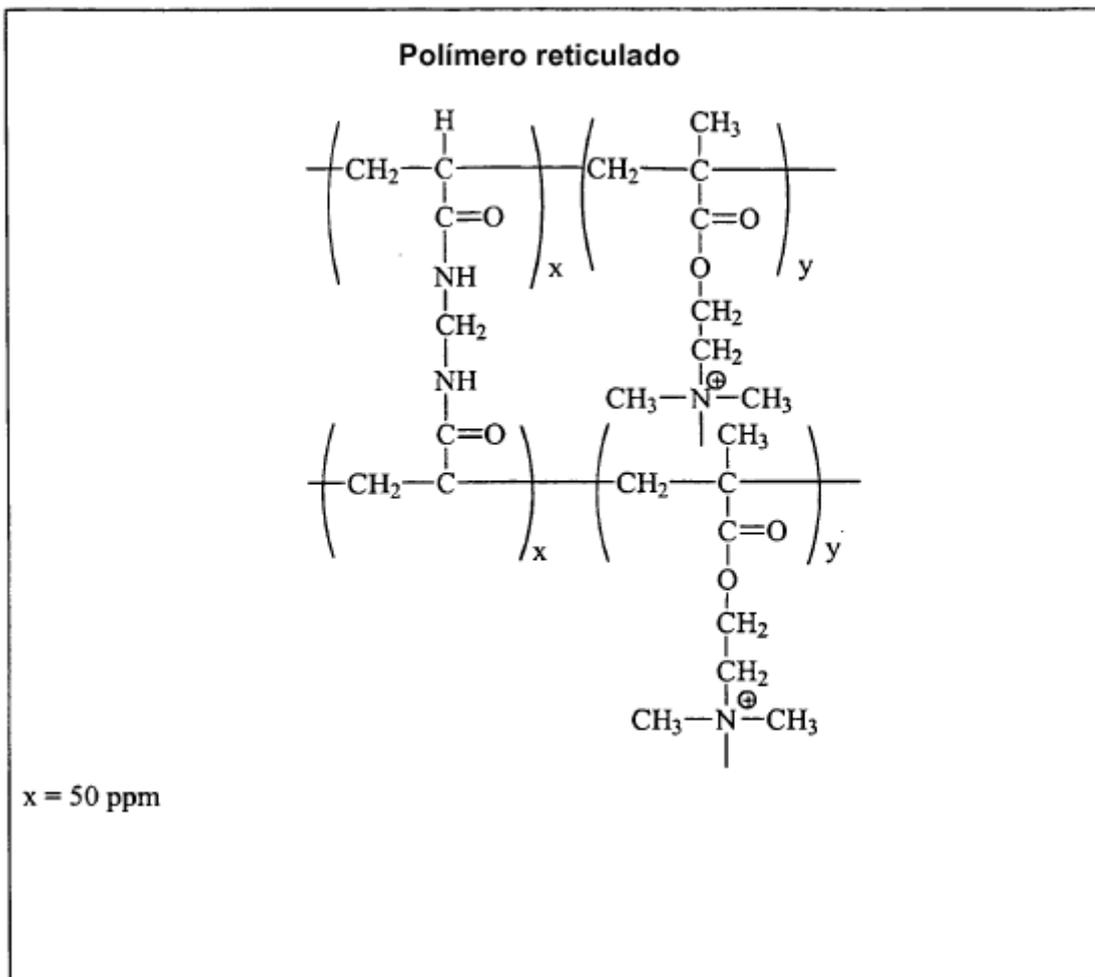
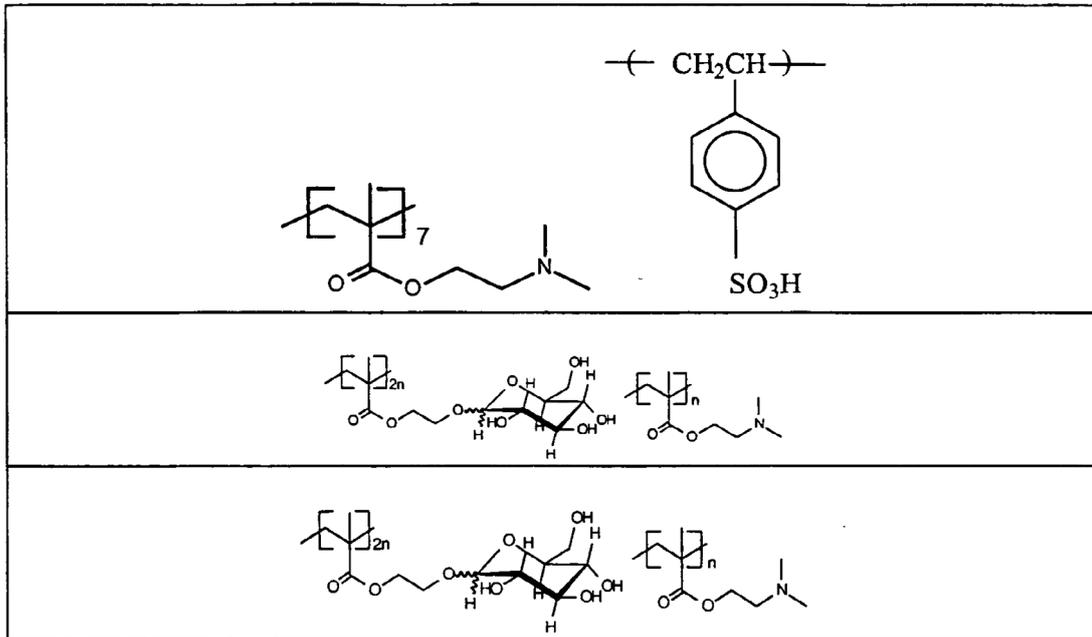
Polímeros específicos

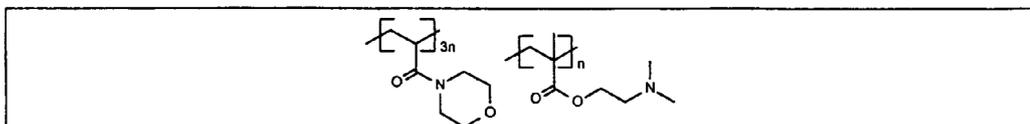
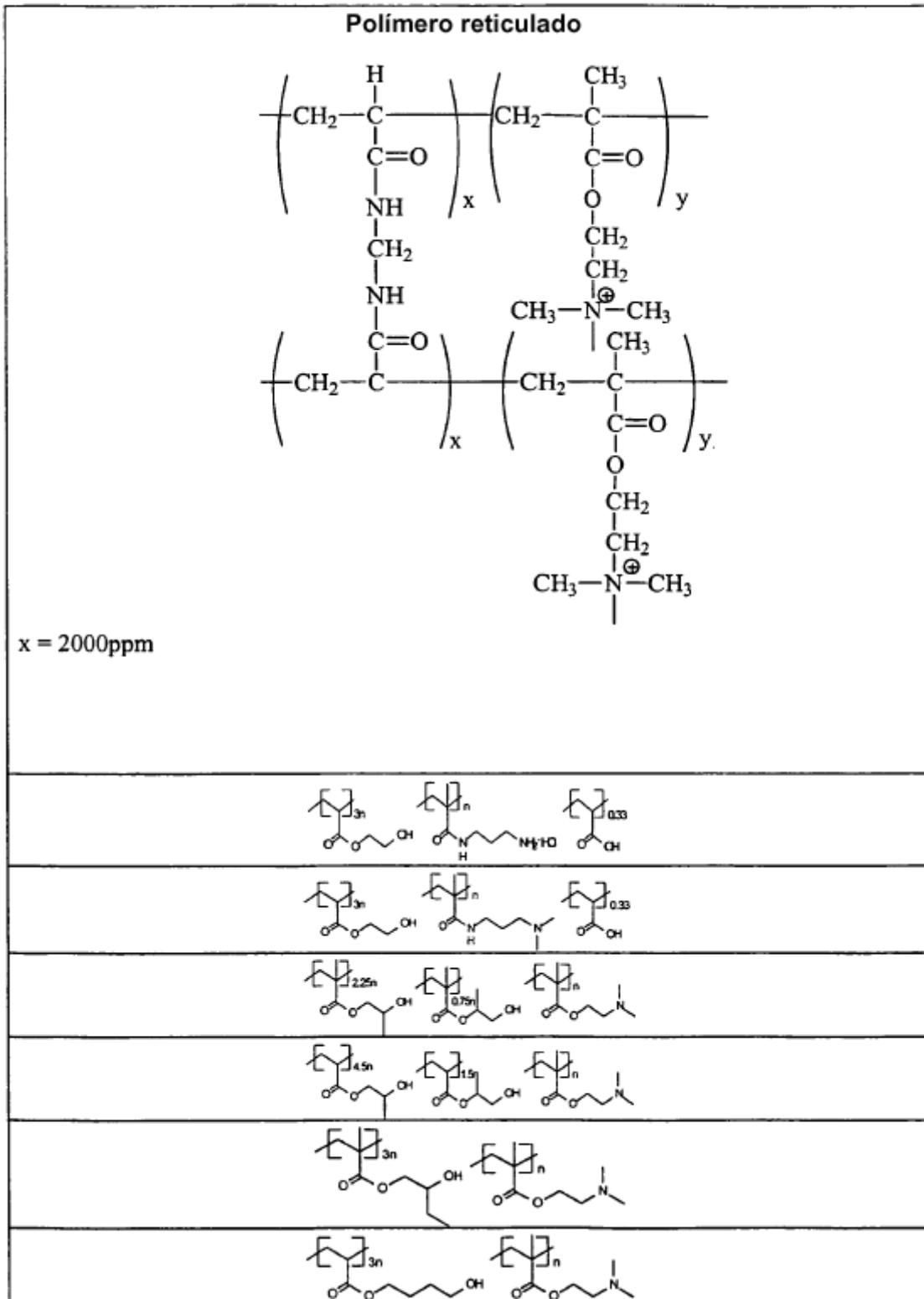
5 Los ejemplos no limitantes de tales copolímeros, que pueden estar opcionalmente reticulados, terpolímeros y multímeros, tienen las fórmulas siguientes:

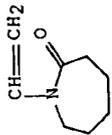
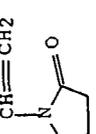
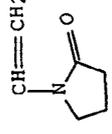


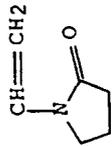




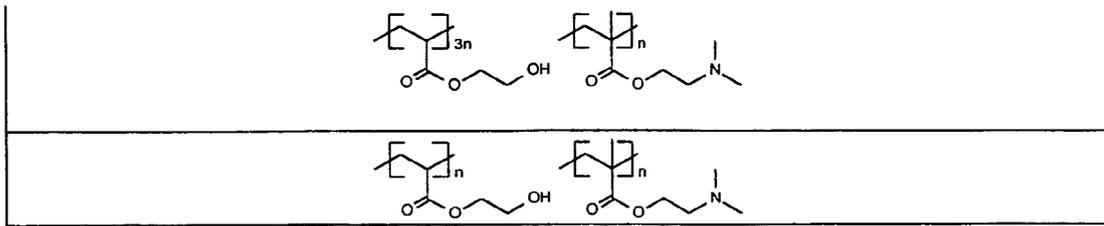




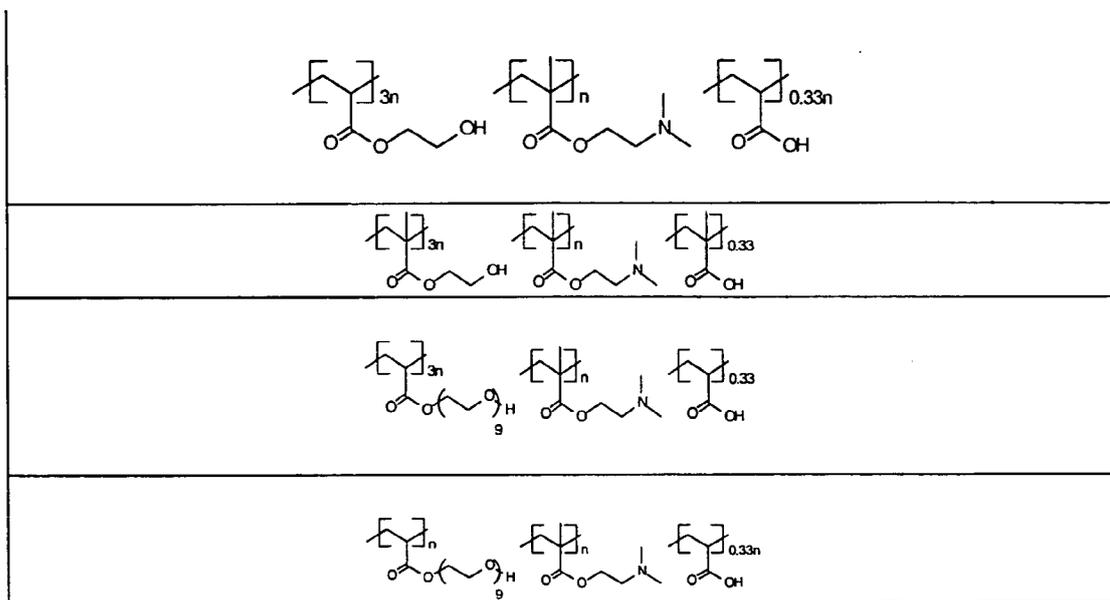
$\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{Me}$ 	$\text{CH}=\text{CH}_2$ 	
$\text{HO}-\overset{\text{Me}}{\underset{\text{CH}_2-\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CO}_2\text{H}$	$\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{Me}$	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$
		$\text{Et}-\text{CH}-\text{Bu}-\text{n}$ $\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Me}$
		$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Ph}$
$\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{Me}$	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Ph}$
$\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Me}$	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{OMe}$
		$\text{Me}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$
$\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Me}$	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{OMe}$
		$\text{Me}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$
$\text{EtO}-\text{S}(=\text{O})_2$	$\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{Me}$	$\text{CH}=\text{CH}_2$ 
		$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{OMe}$
		$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$
$\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Me}$	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Ph}$

$\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{Me}$	 <p>Chemical structure of N-(2-methyl-2-oxoethyl)pyrrolidine, showing a pyrrolidine ring with a nitrogen atom bonded to a 2-oxoethyl group.</p>
$\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{Me}$	$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$

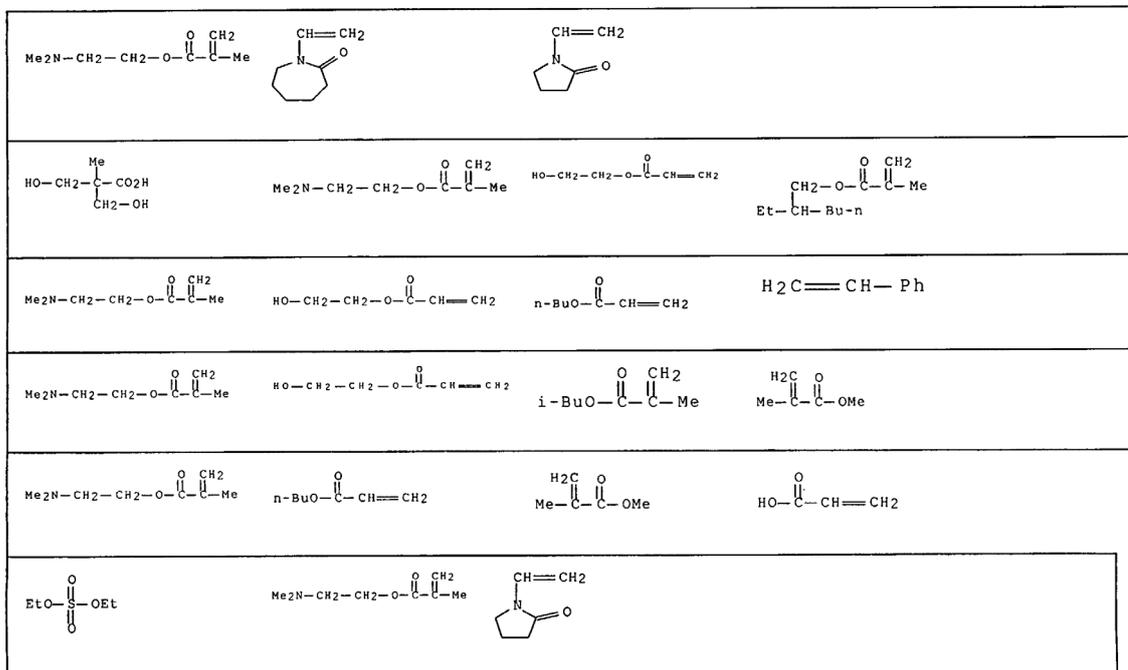
Los ejemplos de copolímeros preferidos de la presente invención son los siguientes:

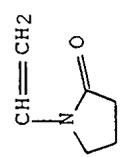


Los ejemplos de terpolímeros preferidos de la presente invención son los siguientes:



Los ejemplos de mutímeros preferidos de la presente invención son los siguientes:



$\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_2}{\text{C}}-\text{Me}$	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{EtO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Ph}$
$\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_2}{\text{C}}-\text{Me}$			
$\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_2}{\text{C}}-\text{Me}$	$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$		

Las composiciones de la presente invención contienen por lo menos una cantidad eficaz del polímero aquí descrito, con preferencia del 0,01% al 10%, con mayor preferencia del 0,001 % al 5%, con preferencia especial del 0,1 % al 2% en peso de dicha composición. Con la expresión “una cantidad eficaz de estabilizadores poliméricos de espuma” se indica que el volumen de espuma y la duración de la espuma producidos por las composiciones aquí descritas se mantienen durante una mayor cantidad de tiempo, si se comparan con una composición que no tenga uno o más de los estabilizadores poliméricos de espuma aquí descritos.

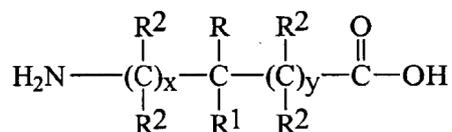
Además, el polímero puede estar presente en forma de base libre o de sal. Los contra-iones típicos incluyen al acetato, citrato, maleato, sulfato, cloruro, etc.

Para otros usos de estos polímeros, p.ej. el aseo personal, champú, jabón, crema de afeitado, gel de afeitado, productos depilatorios, espumas para campos petrolíferos, espumas contra incendios, espumas agroquímicas, productos de tipo espuma para limpiar superficies duras (p.ej. los azulejos del baño) y coagulantes/auxiliares de retención de dióxido de titanio empleados en la fabricación del papel. Las cantidades eficaces para cada uso son las cantidades que producen una mejora de la propiedad deseada, si se compara con una composición que no contiene el polímero.

15 Estabilizadores proteináceos de espuma

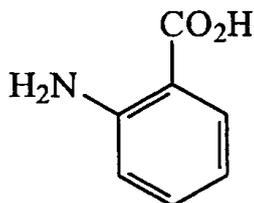
Los estabilizadores proteináceos de espuma de la presente invención pueden ser péptidos, polipéptidos, copolímeros que contengan aminoácidos, terpolímeros, etc. y mezclas de los mismos. Para formar la estructura de los péptidos, polipéptidos o aminoácidos puede emplearse cualquier aminoácido idóneo, dichos polímeros tienen una densidad de carga catiónica media de 2,77 o menos, con preferencia de 0,01 a 2,75, con mayor preferencia de 0,1 a 2,75, con preferencia especial de 0,75 a 2,25 unidades por 100 daltones de peso molecular a un pH de 4 a 12.

En general, los aminoácidos idóneos para formar los estabilizadores proteináceos de espuma de la presente invención tienen la fórmula:



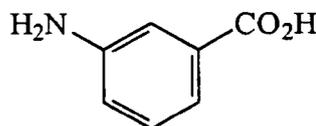
en la que R y R¹ son con independencia entre sí hidrógeno, alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, alquilo C₁-C₆ sustituido y mezclas de los mismos. Los ejemplos no limitantes de restos idóneos para sustituyentes de las unidades alquilo C₁-C₆ incluyen al amino, hidroxilo, carboxi, amido, tio, tioalquilo, fenilo, fenilo sustituido, en el que los sustituyentes del fenilo pueden ser hidroxilo, halógeno, amino, carboxi, amido y mezclas de los mismos. Otros ejemplos no limitantes de restos idóneos como sustituyentes de las unidades alquilo C₁-C₆ R y R¹ incluyen al 3-imidazolilo, 4-imidazolilo, 2-imidazolinilo, 4-imidazolinilo, 2-piperidinilo, 3-piperidinilo, 4-piperidinilo, 1-pirazolilo, 3-pirazolilo, 4-pirazolilo, 5-pirazolilo, 1-pirazolinilo, 3-pirazolinilo, 4-pirazolinilo, 5-pirazolinilo, 2-piridinilo, 3-piridinilo, 4-piridinilo, piperazinilo, 2-pirrolidinilo, 3-pirrolidinilo, guanidino, amidino y mezclas de los mismos. Con preferencia, R¹ es hidrógeno y por lo menos un 10% de las unidades R son restos capaces de tener una carga positiva o negativa en un pH de 4 a 12. Cada R² es con independencia hidrógeno, hidroxilo, amino, guanidino, alquilo C₁-C₄ o contiene una cadena carbonada que puede tomarse junto con una cualquiera de las unidades R, R¹ y R² para formar un anillo aromático o no aromático que tenga de 5 a 10 átomos de carbono, dicho anillo puede ser un anillo simple o dos anillo fusionados, cada anillo podrá ser aromático, no aromático o mezclas de los mismos. Si los aminoácidos de la presente invención contienen uno o más anillo incorporados a la estructura del aminoácido, entonces R, R¹ y una o más unidades de R² proporcionarán los enlaces carbono-carbono necesarios para dar lugar a la formación de dicho anillo. En tal caso, R es con preferencia hidrógeno, R¹ no es hidrógeno y viceversa; con preferencia por lo menos un R² es hidrógeno. Los índices x e y son en cada caso con independencia entre sí un número de 0 a 2.

Un ejemplo de un aminoácido de la presente invención que contiene un anillo como parte de la estructura de aminoácidos es el ácido 2-aminobenzoico (ácido antranílico) que tiene la fórmula:



en la que x es un número igual a 1, y es igual a 0 y R, R¹ y 2 unidades de R² del mismo átomo de carbono se unen entre sí para formar un anillo bencénico.

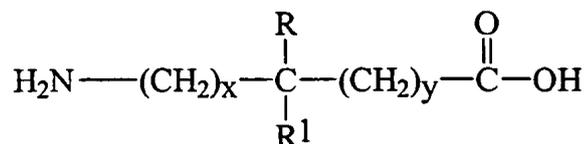
- 5 Otro ejemplo aminoácido según la presente invención que contiene un anillo como parte de la estructura del aminoácido es el ácido 3-aminobenzoico que tiene la fórmula:



en la que x e y son en cada caso iguales a 1, R es hidrógeno y R¹ y cuatro unidades R² tomados juntos forman un anillo bencénico.

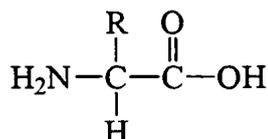
- 10 Los ejemplos no limitantes de aminoácidos idóneos para el uso en los estabilizadores proteináceos de espuma de la presente invención, en los que por lo menos un x o un y no es igual a 0, incluyen al ácido 2-aminobenzoico, ácido 3-aminobenzoico, ácido 4-aminobenzoico, alanina y ácido hidroxiaminobutírico.

Los aminoácidos preferidos, idóneos para el uso en los estabilizadores proteináceos de espuma de la presente invención tienen la fórmula:



- 15 en la que R y R¹ son con independencia entre sí hidrógeno o un resto ya descrito previamente, R¹ es con preferencia hidrógeno y R contiene un resto que tiene carga positiva en un pH de 4 a 12; dichos polímeros tienen una densidad de carga catiónica media de 2,77 o menos, con preferencia de 0,01 a 2,75, con mayor preferencia de 0,1 a 2,75, con preferencia especial de 0,75 a 2,25 unidades por 100 daltones de peso molecular a un pH de 4 a 12.

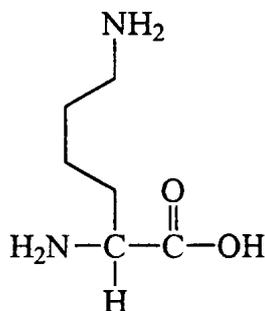
- 20 Los aminoácidos más preferidos que forman parte de los estabilizadores proteináceos de espuma de la presente invención tienen la fórmula:



- 25 en la que R es hidrógeno, alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, alquilo C₁-C₆ sustituido y mezclas de los mismos. R es con preferencia alquilo C₁-C₆ sustituido, los restos preferidos son los que están sustituidos sobre dicho alquilo C₁-C₆ por los sustituyentes amino, hidroxilo, carboxi, amido, tio, tioalquilo C₁-C₄, 3-imidazolilo, 4-imidazolilo, 2-imidazolinilo, 4-imidazolinilo, 2-piperidinilo, 3-piperidinilo, 4-piperidinilo, 1-pirazolilo, 3-pirazolilo, 4-pirazolilo, 5-pirazolilo, 1-pirazolinilo, 3-pirazolinilo, 4-pirazolinilo, 5-pirazolinilo, 2-piridinilo, 3-piridinilo, 4-piridinilo, piperazinilo, 2-pirrolidinilo, 3-

pirrolidinilo, guanidino, amidino, fenilo, fenilo sustituido, los sustituyentes de dicho fenilo son el hidroxilo, halógeno, amino, carboxi y amido.

Un ejemplo de un aminoácido más preferido según la presente invención es el aminoácido lisina que tiene la fórmula:



5

en la que R es un resto alquilo C₁ sustituido, dicho sustituyente es el 4-imidazolilo.

Los ejemplos no limitantes de aminoácidos preferidos incluyen a la alanina, arginina, asparagina, ácido aspártico, cisteína, glutamina, ácido glutámico, glicina, histidina, isoleucina, leucina, lisina, metionina, fenilalanina, prolina, serina, treonina, triptófano, tirosina, valina y mezclas de los mismos. Los aminoácidos recién mencionados se denominan normalmente "aminoácidos primarios", sin embargo, los estabilizadores proteínicos de espuma de la presente invención pueden contener cualquier aminoácido que tenga una unidad R que junto con los aminoácidos recién mencionados sirva para ajustar la densidad de carga catiónica de los estabilizadores proteínicos de espuma a un valor de 2,77 o menos, con preferencia de 0,01 a 2,75, con mayor preferencia de 0,1 a 2,75, con preferencia especial de 0,75 a 2,25 unidades por 100 daltones de peso molecular a un pH de 4 a 12.

15 Por ejemplo, otros ejemplos no limitantes de aminoácidos incluyen a la homoserina, hidroxiprolina, norleucina, norvalina, ornitina, penicilamina y fenilglicina, con preferencia la ornitina. Las unidades R contienen con preferencia restos que son capaces de cargas catiónica o aniónica en el intervalo de pH de 4 a 12. Los ejemplos no limitantes de aminoácidos preferidos que tienen unidades R aniónicas incluyen al ácido glutámico, ácido aspártico y ácido carboxiglutámico.

20 Para los fines de la presente invención, los dos isómeros ópticos de cualquier aminoácido que tenga un centro quiral sirven igual de bien para la inclusión en la estructura del péptido, polipéptido o copolímeros de aminoácido. Las mezclas racémicas de un aminoácido pueden combinarse de modo adecuado con un isómero óptico individual de uno o varios aminoácidos distintos, en función de las propiedades deseadas en el estabilizador proteínico de espuma final. Lo mismo se aplica a los aminoácidos capaces de formar pares diastereoméricos, por ejemplo la treonina.

25

Los ejemplos no limitantes de tales estabilizadores se han descrito en la solicitud de patente internacional PCT que lleva el número de serie PCT/US98/24707.

Estabilizador proteínico poliaminoácido de espuma

30 Un tipo de estabilizador proteínico de espuma adecuado según la presente invención está formado en su totalidad por los aminoácidos recién descritos. Dichos compuestos poliaminoácidos pueden ser péptidos de origen natural, polipéptidos, enzimas y similares, con la condición de que los polímeros tengan una densidad de carga catiónica media de 2,77 o menos, con preferencia de 0,01 a 2,75, con mayor preferencia de 0,1 a 2,75, con preferencia especial de 0,75 a 2,25 unidades por 100 daltones de peso molecular a un pH de 4 a 12.

35 Un ejemplo de poliaminoácido idóneo como estabilizador proteínico de espuma según la presente invención es la enzima lisozima.

Una excepción puede presentarse de vez en cuando en el caso, en el que las enzimas, proteínas y péptidos de origen natural se elijan como estabilizadores proteínicos de espuma con la condición de que los polímeros tengan una densidad de carga catiónica media de 2,77 o menos, con preferencia de 0,01 a 2,75, con mayor preferencia de 0,1 a 2,75, con preferencia especial de 0,75 a 2,25 unidades por 100 daltones de peso molecular a un pH de 4 a 12.

Otro grupo de compuestos poliaminoácidos idóneos es el formado por péptidos sintéticos que tengan un peso molecular de por lo menos 1500 daltones. Además, los polímeros tienen una densidad de carga catiónica media de 2,77 o menos, con preferencia de 0,01 a 2,75, con mayor preferencia de 0,1 a 2,75, con preferencia especial de 0,75 a 2,25 unidades por 100 daltones de peso molecular a un pH de 4 a 12.

- 5 Un ejemplo de péptido poliaminoácido sintético idóneo para el uso como estabilizador proteínico de espuma según la presente invención es el copolímero de los aminoácidos lisina, alanina, ácido glutámico y tirosina que tiene un peso molecular medio de 52.000 daltones y una proporción de lys:ala:glu:tyr de aproximadamente 5:6:2:1.

- 10 Sin pretender limitarse a la teoría, se requiere la presencia de uno o más aminoácidos catiónicos, por ejemplo, la histidina, ornitina, lisina y similares, para asegurar una mayor estabilización y un mayor volumen de la espuma. Sin embargo, la cantidad relativa de aminoácido catiónico presente, así como la densidad de carga catiónica media del poliaminoácido son claves para la eficacia del material resultante. Por ejemplo, la poli-L-lisina que tiene un peso molecular de aproximadamente 18.000 daltones contiene un 100% de aminoácidos que tienen la capacidad de poseer una carga positiva en el intervalo de pH de 4 a 12, esto se traduce en que este material es ineficaz como intensificador de espuma y como agente eliminador de suciedades grasas.

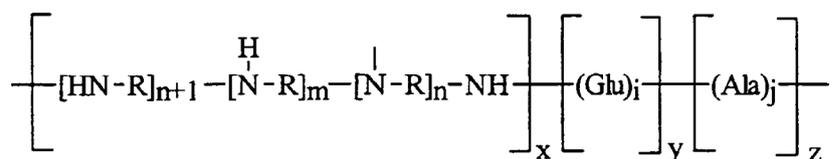
15 Copolímeros péptidos

Otro grupo de materiales idóneos para el uso como estabilizadores proteínicos de espuma según la presente invención son los copolímeros péptidos. Para los fines de la presente invención "copolímeros péptidos" se definen como "materiales poliméricos que tienen un peso molecular superior o igual a 1500 daltones y por lo menos el 10% en peso de dicho material polimérico contiene uno o más aminoácidos".

- 20 Los copolímeros péptidos idóneos para el uso como estabilizadores proteínicos de espuma pueden incluir segmentos de poli(óxido de etileno) que están unidos a los segmentos de péptido o polipéptido para formar un material que tiene una mayor retención de espuma y una mayor idoneidad para la formulación.

Los ejemplos no limitantes de grupos de copolímeros aminoácidos incluyen a los siguientes.

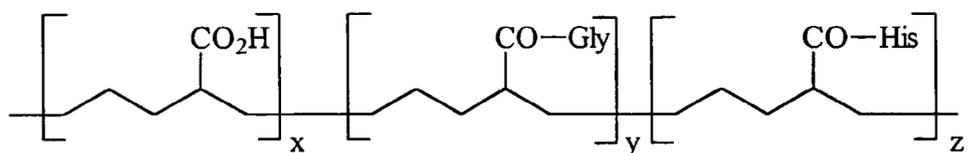
- 25 Los copolímeros de polialquilenoimina contienen segmentos aleatorios de polialquilenoimina, con preferencia polietilenoimina, junto con segmentos de restos de aminoácido. Por ejemplo, se hace reaccionar la tetraetilenopentamina con el ácido poliglutámico y polialanina para formar un copolímero que tiene la fórmula:



- 30 en la que m es igual a 3, n es igual a 0, i es igual a 3, j es igual a 5, x es igual a 3, y es igual a 4 y z es igual a 7. Sin embargo, el formulador puede sustituir las polialquilenoiminas por otras poliaminas, por ejemplo, polivinil-aminas u otras poliaminas idóneas, que proporcionen una fuente de carga catiónica en un pH de 4 a 12 y que den lugar a un copolímero que tenga una densidad de carga catiónica media de 2,77 o menos, con preferencia de 0,01 a 2,75, con mayor preferencia de 0,1 a 2,75, con preferencia especial de 0,75 a 2,25 unidades por 100 daltones de peso molecular a un pH de 4 a 12.

El formulador puede combinar polímeros no amínicos con aminoácidos protonables y no protonables.

- 35 Por ejemplo, se puede hacer reaccionar un homopolímero que contenga grupos carboxilato con uno o más aminoácidos, por ejemplo, histidina y glicina, para formar un aminoácido que contenga un copolímero amido de la fórmula:

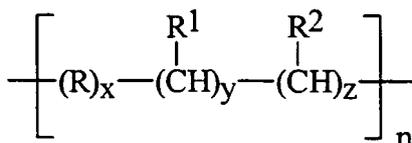


en la que dicho copolímero tiene un peso molecular de por lo menos 1500 daltones y una proporción de x: y: z de aproximadamente 2: 3: 6.

Polímeros bipolares

5 El estabilizador polimérico de espuma/agente de eliminación de suciedad de la presente invención son homopolímeros o copolímeros, los monómeros que forman dichos homopolímeros o copolímeros contienen un resto capaz de protonarse a un pH de 4 a 12 o un resto capaz de desprotonarse a un pH de 4 a 12, en una mezcla que contiene ambos tipos de restos.

Un grupo preferido de polímeros bipolares idóneos para el uso como intensificadores del volumen y de la duración de la espuma tiene la fórmula:



10

en la que R es un alquileo C₁-C₁₂ lineal, alquileo C₁-C₁₂ ramificado y mezclas de los mismos; con preferencia alquileo C₁-C₄ lineal, alquileo C₃-C₄ ramificado; con mayor preferencia metileno y 1,2-propileno. El índice x es un número de 0 a 6; y es el número 0 ó 1; z es el número 0 ó 1.

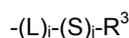
15 El índice n tiene un valor tal que los polímeros bipolares de la presente invención tengan un peso molecular medio de 1.000 a 2.000.000, con preferencia de 5.000 a 1.000.000, con mayor preferencia de 10.000 a 750.000, con mayor preferencia de 20.000 a 500.000, incluso con mayor preferencia de 35.000 a 300.000 daltones. El peso molecular de los intensificadores poliméricos de espuma puede determinarse por la cromatografía convencional de infiltración a través de gel.

20 Los ejemplos no limitantes de tales estabilizadores se han descrito en la solicitud internacional PCT que lleva el número de serie PCT/LJS98/24699.

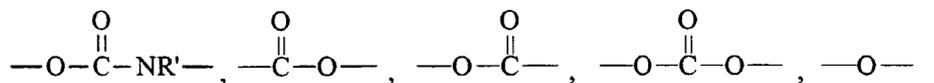
Unidades aniónicas

R¹ es una unidad capaz de tener una carga negativa en un pH de 4 a 12.

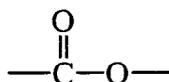
El R¹ preferido tiene la fórmula:



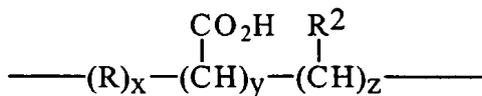
25 en la que L es una unidad de engarce elegida con independencia entre las siguientes:



30 y mezclas de las mismas, en las que R' es con independencia hidrógeno, alquilo C₁-C₄ y mezclas de los mismos; con preferencia hidrógeno o como alternativa R' y S pueden formar un heterociclo que tenga de 4 a 7 átomos de carbono y contenga opcionalmente otros heteroátomos y esté opcionalmente sustituido. Con preferencia, el grupo L de engarce puede introducirse en la molécula como parte de la estructura original de monómeros, por ejemplo, un polímero que tengan unidades L de la fórmula:



puede tener de modo conveniente este resto introducido dentro del polímero gracias a un monómero que tenga grupos carboxilato, por ejemplo, un monómero que tenga la fórmula general:



Cuando el índice i es 0, L está ausente.

5 En las unidades aniónicas, S es una "unidad espaciadora", dicha unidad S se elige con independencia entre alquileo C₁-C₁₂ lineal, alquileo C₁-C₁₂ ramificado, alquileo C₃-C₁₂ lineal, alquileo C₃-C₁₂ ramificado, hidroxialquileo C₃-C₁₂, dihidroxi-alquileo C₄-C₁₂, arileno C₆-C₁₀, dialquilarileno C₈-C₁₂, -(R⁵O)_kR⁵⁻, -(R⁵O)_kR⁶(OR⁵)_k, -CH₂CH(OR⁷)CH₂- y mezclas de los mismos; dicho R⁵ es alquileo C₂-C₄ lineal, alquileo C₃-C₄ ramificado y mezclas de los mismos, con preferencia etileno, 1,2-propileno y mezclas de los mismos, con mayor preferencia etileno; R⁶ es alquileo C₂-C₁₂ lineal y mezclas de los mismos, con preferencia etileno; R⁷ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄ y mezclas de los mismos, con preferencia hidrógeno. El índice k es un número de 1 a 20.

10 Con preferencia, S es alquileo C₁-C₁₂ lineal, -(R⁵O)_kR⁵⁻ y mezclas de los mismos. Si S es una unidad -(R⁵O)_kR⁵⁻, dichas unidades pueden formarse de modo conveniente por adición de un reactivo que produzca restos alquilenoxi (p.ej. óxido de etileno, epiclorhidrina) o por adición de un polietilenglicol apropiado. Con mayor preferencia, S es un alquileo C₂-C₄ lineal. Si el índice j es 0, entonces la unidad S está ausente.

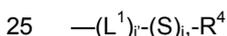
15 R³ se elige con independencia entre hidrógeno, -CO₂M, -SO₃M, -OSO₃M, -CH₂P(O)(OM)₂, -OP(O)(OM)₂, unidades que tienen la fórmula:



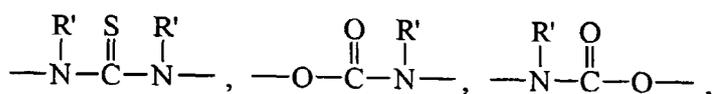
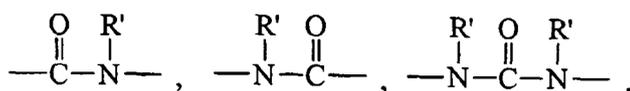
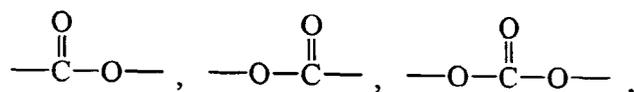
20 en la que cada uno de R⁸, R⁹ y R¹⁰ se elige con independencia entre el grupo formado por hidrógeno, -(CH₂)_mR¹¹ y mezclas de los mismos, dicho R¹¹ es -CO₂H, -SO₃M, -OSO₃M, -CH(CO₂H)CH₂CO₂H, -CH₂P(O)(OH)₂, -OP(O)(OH)₂ y mezclas de los mismos, con preferencia -CO₂H, -CH(CO₂H)CH₂CO₂H y mezclas de los mismos, con mayor preferencia -CO₂H; con la condición de que uno de R⁸, R⁹ o R¹⁰ no sea un átomo de hidrógeno, con preferencia dos de las unidades R⁸, R⁹ o R¹⁰ son hidrógeno. M es hidrógeno o un catión que forma una sal, con preferencia hidrógeno. El índice m tiene un valor de 0 a 10.

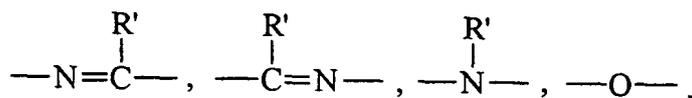
Unidades catiónicas

R² es una unidad capaz de tener una carga positiva en un pH de 4 a 12. El R² preferido tiene la fórmula:

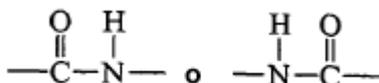


en la que L¹ es una unidad de engarce elegida con independencia entre las siguientes:





y mezclas de las mismas; en las que R' es con independencia hidrógeno, alquilo C₁-C₄ y mezclas de los mismos; con preferencia hidrógeno o como alternativa R' y S pueden formar un heterociclo de 4 a 7 átomos de carbono, que contienen opcionalmente otros heteroátomos y están opcionalmente sustituidos. L¹ tiene con preferencia la fórmula:



5

Cuando el índice i' es igual a 0, L¹ está ausente.

En las unidades catiónicas, S es una "unidad espaciadora", cada unidad S se elige con independencia entre alquileo C₁-C₁₂ lineal, alquileo C₁-C₁₂ ramificado, alquileo C₃-C₁₂ lineal, alquileo C₃-C₁₂ ramificado, hidroxialquileo C₃-C₁₂, dihidroxi alquileo C₄-C₁₂, arileno C₆-C₁₀, dialquilarileno C₈-C₁₂, -(R⁵O)_kR⁵-, -(R⁵O)_kR⁶(OR⁵)_k-, -CH₂CH(OR⁷)CH₂- y mezclas de los mismos; dicho R⁵ es alquileo C₂-C₄ lineal, alquileo C₃-C₄ ramificado y mezclas de los mismos, con preferencia etileno, 1,2-propileno y mezclas de los mismos, con mayor preferencia etileno; R⁶ es alquileo C₂-C₁₂ lineal y mezclas de los mismos, con preferencia etileno; R⁷ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄ y mezclas de los mismos, con preferencia hidrógeno. El índice k es un número de 1 a 20.

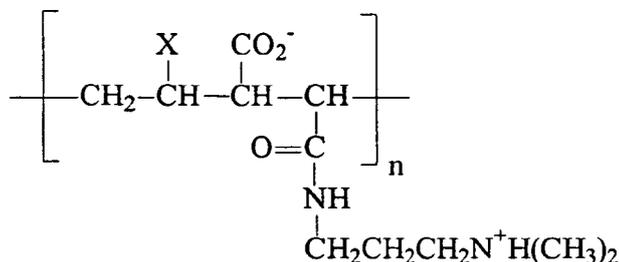
Con preferencia, S es alquileo C₁-C₁₂ lineal y mezclas de los mismos. Con preferencia, S es alquileo C₂-C₄ lineal. Cuando el índice j' es 0, la unidad S está ausente.

R⁴ se elige con independencia entre amino, alquilamino carboxamida, 3-imidazolilo, 4-imidazolilo, 2-imidazolinilo, 4-imidazolinilo, 2-piperidinilo, 3-piperidinilo, 4-piperidinilo, 1-pirazolilo, 3-pirazoilo, 4-pirazoilo, 5-pirazoilo, 1-pirazolinilo, 3-pirazolinilo, 4-pirazolinilo, 5-pirazolinilo, 2-piridinilo, 3-piridinilo, 4-piridinilo, piperazinilo, 2-pirrolidinilo, 3-pirrolidinilo, guanidino, amidino y mezclas de los mismos, con preferencia dialquilamino que tiene la fórmula:

20 -N(R¹¹)₂

en la que cada R¹¹ es con independencia hidrógeno, alquilo C₁-C₄ y mezclas de los mismos, con preferencia hidrógeno o metilo o como alternativa los dos R¹¹ pueden formar un heterociclo de 4 a 8 átomos de carbono, que contiene opcionalmente otros heteroátomos y está opcionalmente sustituido.

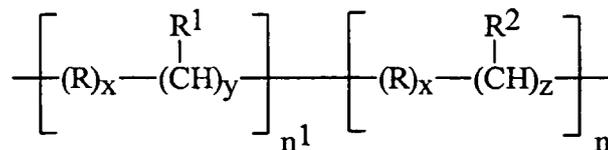
Un ejemplo de un polímero bipolar preferido según la presente invención tiene la fórmula:



25

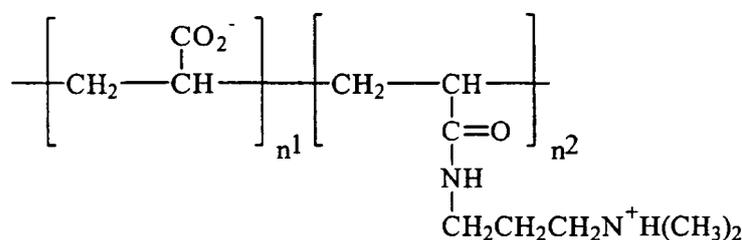
en la que X es C₆, n tiene un valor tal que el peso molecular medio es de 1.000 a 2.000.000.

Otros polímeros bipolares preferidos según la presente invención son polímeros que contienen monómeros, cada monómero tiene solamente unidades catiónicas o unidades aniónicas, dichos polímeros tienen la fórmula:



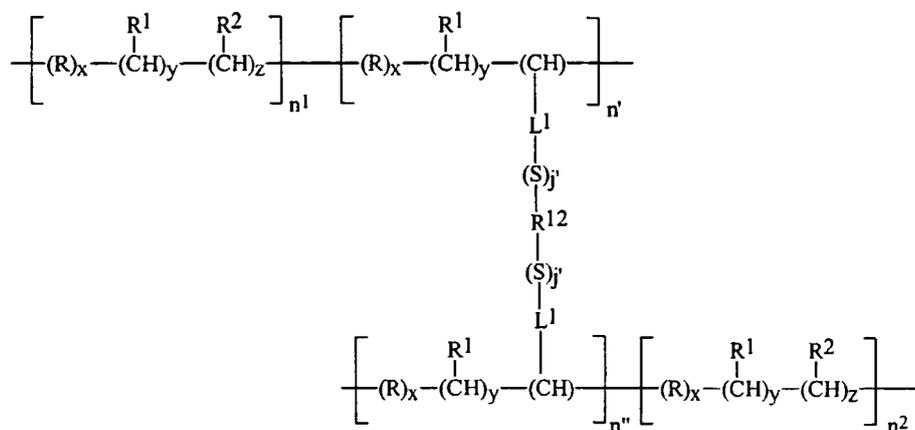
- 5 en la que R, R¹, x, y y z tienen los mismos significados que se han definido previamente; n¹ + n² = n, de modo que n tenga un valor tal que el polímero bipolar resultante tenga un peso molecular de 1.000 a 2.000.000 daltones, con la condición de que el polímero bipolar resultante tenga una densidad de carga catiónica media de 2,77 o menos, con preferencia de 0,01 a 2,75, con mayor preferencia de 0,1 a 2,75, con preferencia especial de 0,75 a 2,25 unidades por 100 daltones de peso molecular a un pH de 4 a 12.

Un ejemplo de un polímero que tenga monómeros con solo una unidad aniónica o una unidad catiónica tiene la fórmula:

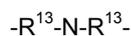


- 10 en la que la suma de n¹ y n² proporciona un polímero con un peso molecular medio de 1.000 a 2.000.000 daltones.

Otros polímeros bipolares preferidos según la presente invención son los polímeros que tienen una reticulación limitada, dichos polímeros tienen la fórmula:



- 15 en la que R, R¹, L¹, S, j', x, y y z tienen los significados definidos previamente; n' es igual a n'' y la suma n' + n'' es menor que o igual al 5% del valor de n¹ + n² = n; n proporciona un polímero con un peso molecular medio de 1.000 a 2.000.000 daltones. R¹² es nitrógeno, alquileo C₁-C₁₂ lineal-amino-alquileo que tiene la fórmula:



L¹ y mezclas de los mismos, cada R¹³ es con independencia L¹ o etileno.

- 20 Los polímeros bipolares de la presente invención pueden contener cualquier combinación de unidades monoméricas, por ejemplo pueden combinarse varios monómeros diferentes que tengan varios grupos R¹ y R² para formar un estabilizador de espuma apropiado. Como alternativa puede utilizarse la misma unidad R¹ con una selección de diferentes unidades R² y viceversa.

Densidad de carga catiónica

Para los fines de la presente invención el término “densidad de carga catiónica” se define como “el número total de unidades que se protonan en un pH específico por 100 daltones de peso de polímero o dicho de otra manera, el número total de cargas dividido por el peso molecular en daltones de la unidad monomérica o del polímero”.

5 Para fines meramente ilustrativos, un polipéptido que tenga 10 unidades del aminoácido lisina tiene un peso molecular de aproximadamente 1028 daltones, en el que hay 11 unidades -NH₂. Si a un pH específico dentro del intervalo de 4 a 12, 2 de las unidades -NH₂ se protonan en forma de de -NH₃⁺, entonces la densidad de carga catiónica es 2 unidades de carga catiónica divididas por 1028 daltones de peso molecular = aproximadamente 0,2 unidades de carga catiónica por 100 daltones de peso molecular. Por lo tanto, esto sería una carga catiónica suficiente para alcanzar la densidad de carga catiónica de la presente invención, pero con un peso molecular insuficiente para ser un intensificador de espuma idóneo.

Se ha demostrado que los polímeros son eficaces para proporcionar beneficios de espumación en un contexto de frenado manual de los platos, con la condición de que el polímero contenga un resto catiónico, ya sea permanente mediante un nitrógeno cuaternario, ya sea transitorio mediante la protonación.

15 Sin pretender limitarse a la teoría, se cree que la carga catiónica tiene que ser suficiente para atraer al polímero hacia la suciedad cargada negativamente, pero no demasiado grande para provocar interacciones negativas con los tensioactivos aniónicos disponibles.

20 La densidad de carga catiónica puede determinarse del modo siguiente, en el que la densidad de carga catiónica se define como la cantidad de carga catiónica en un polímero determinado, ya sea debida a grupos catiónicos permanentes, ya sea por grupos protonados, en forma de porcentaje ponderal del polímero total para un pH de lavado deseado. Por ejemplo, con el terpolímero DMAM/acrilato de hidroxietilo (HEA)/ácido acrílico (AA), en el que existe una proporción entre monómeros de 1 mol de DMAM por 3 moles de HEA por 0,33 moles de AA, se ha determinado experimentalmente el pK_a, véase a continuación el modo de medir el pK_a, de este polímero que es de 8,2. Por consiguiente, si el pH de lavado es de 8,2, entonces la mitad de los nitrógenos disponibles estarán protonados (y contarán como catiónicos) y la mitad restante no estará protonada (y no contará para la “densidad de carga catiónica”). Por consiguiente, dado que el nitrógeno tiene un peso molecular de aproximadamente 14 gramos/mol, el monómero DMAM tiene un peso molecular de aproximadamente 157 gramos/mol, el monómero HEA tiene un peso molecular de aproximadamente 116 gramos/mol y el monómero AA tiene un peso molecular de aproximadamente 72 gramos/mol, la densidad de carga catiónica puede calcularse del modo siguiente:

$$\text{Densidad de carga catiónica} = 14 / (157 + 116 + 116 + 72) * 50\% = 0,0132, \text{ o el } 1,32\%.$$

30 Es decir, el 1,32% del polímero contiene cargas catiónicas. Dicho de otro modo, la densidad de carga catiónica es 1,32 por 100 daltones de peso molecular.

35 En otro ejemplo, se puede obtener un copolímero de DMAM con acrilato de hidroxietilo (HEA), en el que la proporción entre los monómeros sea de 1 mol de DMAM por 3 moles de HEA. El monómero DMAM tiene un peso molecular de aproximadamente 157 y el monómero HEA tiene un peso molecular de 116 gramos/mol. En este caso, el pK_a medido es de aproximadamente 7,6. Por consiguiente, si el pH de lavado es 5,0, todos los nitrógenos disponibles estarán protonados. Entonces, la densidad de carga catiónica se calcula así:

$$\text{Densidad de carga catiónica} = 14 / (157 + 116 + 116 + 116) * 100\% = 0,0277, \text{ o el } 2,77 \%$$

Por lo tanto, la densidad de carga catiónica es 2,77 por 100 daltones de peso molecular. Nótese que en este ejemplo, la unidad repetitiva mínima se considera que es 1 monómero de DMAM más 3 monómeros de HEA.

40 Como alternativa, la densidad de carga catiónica puede determinarse del modo siguiente: definiendo la densidad de carga catiónica como el número total de cargas dividido por los daltones de peso molecular del polímero en el pH de lavado deseado. Puede calcularse mediante la ecuación siguiente:

$$45 \text{ densidad de carga catiónica} = \frac{\sum_i n_i f_i C_i}{\sum_j m_j}$$

en la que n_i es el número de unidades cargadas; f_i es la fracción de unidades que están cargadas. En el caso del resto protonado (AH⁺), f_i puede calcularse a partir del pH y del pK_a.

$$f_{(A+H^+)} = \frac{10^{pK_a - pH}}{1 + 10^{pK_a - pH}}$$

En el caso del resto aniónico desprotonado (A⁻)

$$5 \quad f_{(A^-)} = \frac{10^{pH - pK_a}}{1 + 10^{pH - pK_a}}$$

C_i es la carga de la unidad, m_i es los daltones de peso molecular de las unidades monoméricas individuales.

10 Por ejemplo, con el poliDMAM se ha determinado experimentalmente el pK_a, véase a continuación el modo de medir el pK_a, de este polímero que es de 7,7. Por consiguiente, si el pH de lavado es 7,7, entonces la mitad de los nitrógenos disponibles estará protonada (y contará como catiónica) f(AH⁺) = 0,5 y la mitad restante no estará protonada (y no se contará en la "densidad de carga catiónica").

Por consiguiente, dado que el monómero DMAM tiene un peso molecular de aproximadamente 157 gramos/mol, la densidad de carga catiónica puede calcularse del modo siguiente:

15 Densidad de carga catiónica = (1*0,5/157) = 0,00318, o el 0,318 %

Es decir, en el pH de lavado de 7,7, el poliDMAM tiene una densidad de carga catiónica de 0,318 cargas por 100 daltones de peso molecular.

20 En otro ejemplo, se puede obtener un copolímero de DMAM con DMA, en el que la proporción entre los monómeros sea de 1 mol de DMAM por 3 moles de DMA. El monómero DMA tiene un peso molecular de 99 gramos/mol. En este caso, el pK_a medido arroja un valor de 7,6. Por lo tanto, si el pH de lavado es 5,0, todos los nitrógenos disponibles estarán protonados. Entonces, la densidad de carga catiónica se calcula de este modo:

Densidad de carga catiónica = 1/(157+99+99+99) = 0,0022, o bien el 0,22 %.

25 En el pH de lavado de 5,0, un copolímero de DMAM con DMA tiene una densidad de carga de 0,22 cargas por 100 daltones de peso molecular. Nótese que en este ejemplo, la unidad repetitiva mínima se considera 1 monómero de DMAM más 3 monómeros de DMA.

30 Un aspecto clave de este cálculo es la medición del pK_a de cualquier resto protonable que pueda traducirse en una carga catiónica sobre el heteroátomo. Dado que el pK_a depende de la estructura del polímero y de los diversos monómeros presentes, tendrá que medirse para determinar el porcentaje de sitios protonables a contar en función del pH deseado para el lavado. Este es un ejercicio sencillo para los expertos en la materia. En base a este cálculo, el porcentaje de carga catiónica depende del peso molecular del polímero.

El pK_a de un intensificador polimérico de espuma se determina del modo siguiente.

35 Se preparan por lo menos 50 ml de una solución de polímero al 5 %, por ejemplo un polímero obtenido con arreglo a uno cualquiera de los ejemplos de 1 a 5 descritos a continuación, en agua ultrapurificada (es decir, que no contiene sal añadida). A 25°C se mide el pH inicial de la solución de polímero al 5 % con un pH-metro y se anota cuando se logra una lectura constante. Se mantiene la temperatura a lo largo del ensayo en 25°C con un baño de agua y se agita continuamente. Se eleva el pH de los 50 ml de la solución acuosa del polímero hasta 12 añadiendo NaOH (1N, 12,5M). Se añaden 5 ml de HCl 0,1N a la solución de polímero. Se anota el pH cuando se alcanza una lectura constante. Se repiten los pasos 4 y 5 hasta que el pH se sitúa por debajo de 3. Se determina el pK_a a partir de la gráfica del pH frente al volumen de reactivo de valoración aplicando el procedimiento estándar publicado en el manual Quantitative Chemical Analysis, Daniel C. Harris, W.H. Freeman & Chapman, San Francisco, EE.UU. 1982.

45 Se ha encontrado de modo sorprendente que cuando un intensificador polimérico de espuma de la presente invención está en su densidad de carga óptima, entonces la reducción del peso molecular del intensificador polimérico de espuma aumenta la eficacia espumadora incluso en presencia de compuestos y/o de suciedades grasas. Por consiguiente, entonces el intensificador polimérico de espuma está en su densidad de carga óptima, el peso molecular del intensificador polimérico de espuma, determinado de la manera descrita anteriormente, se sitúa con preferencia en el intervalo de 1.000 a 2.000.000, con mayor preferencia de 5.000 a 500.000, incluso con mayor preferencia de 10.000 a 100.000, con preferencia especial de 20.000 a 50.000 daltones.

Las composiciones de detergentes líquidos según la presente invención contienen por lo menos una cantidad eficaz de uno o más estabilizadores poliméricos de espuma aquí descritos, con preferencia del 0,01% al 10%, con mayor preferencia del 0,001% al 5%, con preferencia especial del 0,1% al 2% en peso de dicha composición. Con la expresión "una cantidad eficaz de estabilizador polimérico de espuma" se indica que la espuma producida por las composiciones aquí descritas se mantiene durante una mayor cantidad de tiempo, si se compara con una composición que no contiene un estabilizador polimérico de espuma aquí descrito.

En cuanto a otros usos de estos polímeros de bloques, p.ej. cabe mencionar el aseo personal (por ejemplo lavado de manos y del cuerpo, jabones, champú, crema de afeitado, gel de afeitado, productos depilatorios), espumas para campos petrolíferos, espumas contra incendios, espumas agroquímicas, productos limpiadores de tipo espuma para superficies duras (p.ej. azulejos del baño), detergentes para enjuague de ducha y coagulantes/auxiliares de retención para el dióxido de titanio empleado en la fabricación del papel. Las cantidades eficaces para cada uso son las cantidades que producen una mejora en la propiedad deseada, si se compara con una composición carente del polímero.

Composiciones de fregado de platos manual y métodos de uso

15 Tensioactivos detergentes para el fregado de platos manual

Tensioactivos aniónicos - Los tensioactivos aniónicos útiles para la presente invención se eligen con preferencia entre el grupo formado por bencenosulfonatos de alquilo lineal, sulfonatos de alfa-olefinas, sulfonatos de parafina, éster-sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, alcoxi-sulfatos de alquilo, sulfonatos de alquilo, alcoxi-carboxilatos de alquilo, sulfatos de alquilo alcoxilados, sarcosinatos, taurinatos y mezclas de los mismos. En la presente invención puede utilizarse una cantidad eficaz que se sitúa por ejemplo entre el 0,5% y el 90%, con preferencia entre el 5% y el 60%, con mayor preferencia entre el 10 y el 30% en peso del tensioactivo aniónico detergente.

Los tensioactivos sulfato de alquilo son otro tipo de tensioactivo aniónico de importancia para el uso aquí descrito. Además de proporcionar una excelente capacidad de limpieza en general cuando se emplean en combinación con poli(amidas de ácidos hidroxigrasos) (ver más abajo), incluida una buena limpieza de grasas/aceites en un amplio intervalo de temperaturas, concentraciones de lavado y tiempos de lavado, puede obtenerse la disolución de los sulfatos de alquilo así como una mejor formulabilidad en las formulaciones líquidas de detergentes, que son ácidos o sales solubles en agua de la fórmula $ROSO_3M$, en la que R es con preferencia un hidrocarburo $C_{10}-C_{24}$, con preferencia un alquilo o hidroxialquilo que tiene un componente alquilo $C_{10}-C_{20}$, con mayor preferencia un alquilo o hidroxialquilo $C_{12}-C_{18}$ y M es H o un catión, p.ej. un catión de metal alcalino (grupo IA) (p.ej. sodio, potasio, litio), cationes amonio sustituidos o sin sustituir, por ejemplo el metil-, dimetil- y trimetil-amonio y cationes de amonio cuaternario, p.ej. tetrametil-amonio y dimetil-piperidinio y cationes derivados de alcanolaminas, por ejemplo de etanolamina, dietanolamina, trietanolamina y mezclas de los mismos y similares. Son preferidas, por ejemplo, las cadenas alquilo de $C_{12}-C_{16}$ para temperaturas de lavado bajas (p.ej. inferiores a $50^\circ C$) y las cadenas alquilo C_{16-18} son preferidas para temperaturas de lavado más elevadas (p.ej. superiores a $50^\circ C$).

Los tensioactivos de sulfato de alquilo alcoxilado forman otra categoría de tensioactivos aniónicos útiles. Estos tensioactivos son sales o ácidos solubles en agua, normalmente se ajustan a la fórmula $RO(A)_mSO_3M$, en la que R es un grupo alquilo o hidroxialquilo $C_{10}-C_{24}$ sin sustituir, que tiene un componente alquilo $C_{10}-C_{24}$, con preferencia un alquilo o hidroxialquilo $C_{10}-C_{20}$, con mayor preferencia un alquilo o hidroxialquilo $C_{12}-C_{18}$, A es una unidad etoxi o propoxi, m es un número mayor que cero, por ejemplo entre 0,5 y 6, con mayor preferencia entre 0,5 y 3 y M es H o un catión que puede ser, por ejemplo, un catión metálico (p.ej. sodio, potasio, litio, etc.), un catión amonio o amonio sustituido. Aquí se contemplan también los sulfatos de alquilo etoxilados y los sulfatos de alquilo propoxilados. Los ejemplos específicos de cationes amonio sustituidos incluyen al metil-, dimetil-, trimetil-amonio y cationes de amonio cuaternario, por ejemplo el tetrametil-amonio, dimetil-piperidinio y cationes derivados de alcanolaminas, p.ej. monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina y mezclas de las mismas. Los ejemplos de tensioactivos son el sulfato de alquilo $C_{12}-C_{18}$ polietoxilado (1,0), sulfato de alquilo $C_{12}-C_{18}$ polietoxilado (2,25), sulfato de alquilo $C_{12}-C_{18}$ polietoxilado (3,0) y sulfato de alquilo $C_{12}-C_{18}$ polietoxilado (4,0), en la que M se elige de modo conveniente entre sodio y potasio. Los tensioactivos para el uso en la presente pueden obtenerse a partir de fuentes de alcoholes naturales o sintéticos. Las longitudes de cadena representan las distribuciones promedio de hidrocarburos, incluidas las ramificaciones.

Los ejemplos de tensioactivos aniónicos idóneos se han descrito en "Surfactant Agents and Detergents" (vol. I y II, de Schwartz, Perry y Berch). Un gran número de tensioactivos de este tipo se han descrito también con carácter general en la patente U.S. 3,929,678, publicada el 30 de diciembre de 1975, de Laughlin y col., desde la columna 23, renglón 58, hasta la columna 29, renglón 23.

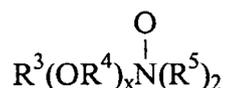
Tensioactivos secundarios - Los tensioactivos detergentes secundarios pueden elegirse entre el grupo formado por los tensioactivos no iónicos, catiónicos, anfóteros, bipolares y mezclas de los mismos. Mediante la elección del tipo y la cantidad del tensioactivo detergente junto con otros ingredientes complementarios aquí descritos, las

composiciones detergentes presentes pueden formularse para utilizarse en el contexto de la limpieza en lavandería y en otras aplicaciones de limpieza, en particular las que incluyen el lavado de vajillas. Los tensioactivos especiales empleados pueden por tanto variar ampliamente en función del uso final especial deseado. Los tensioactivos secundarios idóneos se describen a continuación. Los ejemplos de tensioactivos no iónicos, catiónicos, anfóteros y bipolares se han descrito en el manual "Surfactant Agents and Detergents" (vol. I y II, de Schwartz, Perry y Berch).

Tensioactivos detergentes no iónicos - Los tensioactivos detergentes no iónicos idóneos se han descrito en general en la patente U.S. 3,929,678, de Laughlin y col., publicada el 30 de diciembre de 1975, desde la columna 13, renglón 14, hasta la columna 16, renglón 6, que se incorpora a la presente como referencia. Los grupos ilustrativos no limitantes de tensioactivos no iónicos útiles incluyen: los óxidos de amina, los etoxilatos de alquilo, las alcanoil-glucosa-amidas, las alquil-betainas, las sulfobetainas y las mezclas de los mismos.

Los óxidos de amina son tensioactivos no iónicos semipolares e incluyen los óxidos de amina solubles en agua, que contienen un resto alquilo de 10 a 18 átomos de carbono y 2 restos elegidos entre el grupo formado por grupos alquilo e hidroxialquilo que contienen de 1 a 3 átomos de carbono; los óxidos de fosfina solubles en agua que contienen un resto alquilo de 10 a 18 átomos de carbono y 2 restos elegidos entre el grupo formado por grupos alquilo e hidroxialquilo que contienen de 1 a 3 átomos de carbono; y sulfóxidos solubles en agua que contienen un resto alquilo de 10 a 18 átomos de carbono y un resto elegido entre el grupo formado por restos alquilo e hidroxialquilo de 1 a 3 átomos de carbono.

Los tensioactivos detergentes no iónicos semipolares incluyen a los tensioactivos de tipo óxido de amina que tienen la fórmula



en la que R^3 es un resto alquilo, hidroxialquilo o alquil-fenilo o mezclas de los mismos, que contienen de 8 a 22 átomos de carbono; R^4 es un resto alquilenos o hidroxialquilenos que contiene de 2 a 3 átomos de carbono o mezclas de los mismos; x es un número de 0 a 3; y cada R^5 es un resto alquilo o hidroxialquilo que contiene de 1 a 3 átomos de carbono o un resto poli(óxido de etileno) que contiene de 1 a 3 grupos óxido de etileno. Los restos R^5 pueden unirse entre sí, p.ej. mediante un átomo de oxígeno o de nitrógeno, para formar una estructura cíclica.

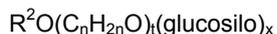
Estos tensioactivos de tipo óxido de amina incluyen en especial los óxidos de (alquil C_{10} - C_{18})-dimetil-amina y los óxidos de (alcoxi C_8 - C_{12})-etil-dihidroxi-etil-amina. Con preferencia, el óxido de amina estará presente en la composición en una cantidad eficaz, con mayor preferencia una cantidad del 0,1 % al 20%, incluso con mayor preferencia del 0,1 % al 15%, incluso con mayor preferencia todavía del 0,5% al 10% en peso.

Los condensados de poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno) y poli(óxido de butileno) con alquil-fenoles. En general, son preferidos los condensados de poli(óxido de etileno). Estos compuestos incluyen los productos de condensación de alquil-fenoles que tienen un grupo alquilo que contiene de 6 a 12 átomos de carbono en una configuración de cadena lineal o de cadena ramificada con el óxido de alquilenos. En una forma preferida de ejecución, el óxido de etileno está presente en una cantidad de 5 a 25 moles de óxido de etileno por cada mol de alquil-fenol. Los tensioactivos no iónicos de este tipo que son productos comerciales incluyen al Igepal[®] CO-630, suministrado por GAF Corporation; y el Triton[®] X-45, X-114, X-100 y X-102, todos ellos suministrados por Rohm & Haas Company. Estos compuestos se denominan habitualmente alcoxilatos de alquil-fenol, (p.ej. etoxilatos de alquil-fenol).

Los productos de condensación de alcoholes alifáticos con de 1 a 25 moles de óxido de etileno. La cadena alquilo del alcohol alifático puede ser lineal o ramificada, primaria o secundaria, y contiene por lo general de 8 a 22 átomos de carbono. Son especialmente preferidos los productos de condensación de alcoholes que tienen un grupo alquilo que contiene de 10 a 20 átomos de carbono con de 2 a 18 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Los ejemplos de tensioactivos no iónicos de este tipo que son productos comerciales incluyen al Tergitol[®] 15-S-9 (el producto de condensación de un alcohol secundario lineal C_{11} - C_{15} con 9 moles de óxido de etileno), Tergitol[®] 24-L-6 NMW (el producto de condensación de un alcohol primario C_{12} - C_{15} con 6 moles de óxido de etileno con una distribución estrecha de pesos moleculares), ambos suministrados por Union Carbide Corporation; Neodol[®] 45-9 (el producto de condensación de un alcohol lineal C_{14} - C_{15} con 9 moles de óxido de etileno), Neodol[®] 23-6,5 (el producto de condensación de un alcohol lineal C_{12} - C_{13} con 6,5 moles de óxido de etileno), Neodol[®] 45-7 (el producto de condensación de un alcohol lineal C_{14} - C_{15} con 7 moles de óxido de etileno), Neodol[®] 45-4 (el producto de condensación de un alcohol lineal C_{14} - C_{15} con 4 moles de óxido de etileno), suministrado por Shell Chemical

Company y Kyro[®] EOB (el producto de condensación de un alcohol C₁₃-C₁₅ con 9 moles de óxido de etileno), suministrado por The Procter & Gamble Company. Otros tensioactivos no iónicos que son productos comerciales incluyen al Dobanol[®] 91-8 suministrado por Shell Chemical Co. y Genapol[®] UD-080 suministrado por Hoechst. Esta categoría de tensioactivos no iónicos se denomina normalmente "etoxilatos de alquilo".

- 5 Los alquilpoliglucósidos preferidos tienen la fórmula:



- en la que R² se elige entre el grupo formado por alquilo, alquil-fenilo, hidroxialquilo, hidroxialquilfenilo y mezclas de los mismos, en los que los grupos alquilo contienen de 10 a 18, con preferencia de 12 a 14 átomos de carbono; n es el número 2 ó 3, con preferencia el 2; t es un número de 0 a 10, con preferencia el 0; y x es un número de 1,3 a 10, con preferencia de 1,3 a 3, con preferencia especial de 1,3 a 2,7. El glucosilo se deriva con preferencia de la glucosa. Para obtener estos compuestos, se forma en primer lugar el alcohol o alquilpolietoxi-alcohol y después se hace reaccionar con la glucosa o con una fuente de glucosa para formar el glucósido (punto de unión en posición 1). Las unidades glucosilo adicionales pueden unirse después entre su posición 1 y la posición 2, 3, 4 y/o 6 de las unidades glucosilo precedentes, con preferencia y de modo predominante en la posición 2.
- 10

- 15 Los tensioactivos de tipo amida de ácido graso tienen la fórmula:



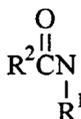
en la que R⁶ es un grupo alquilo que contiene de 7 a 21 (con preferencia de 9 a 17) átomos de carbono y cada R⁷ se elige entre el grupo formado por hidrógeno, alquilo C₁-C₄, hidroxialquilo C₁-C₄ y -(C₂H₄O)_xH, en el que x es un número de 1 a 3.

- 20 Las amidas preferidas son alquil C₈-C₂₀-amonio-amidas, monoetanolamidas, dietanolamidas e isopropanolamidas.

El tensioactivo no iónico, si está presente en la composición, estará presente con preferencia en una cantidad eficaz, con mayor preferencia del 0,1% al 20%, incluso con mayor preferencia del 0,1% al 15%, incluso con mayor preferencia todavía del 0,5% al 10% en peso.

- 25 Tensioactivos de amidas de ácidos polihidroxi-grasos - Las composiciones detergentes de los mismos pueden contener también una cantidad eficaz de tensioactivo de tipo amida de ácido polihidroxigraso. Se entiende por "cantidad eficaz" que el formulador de la composición puede elegir una cantidad de amida de ácido polihidroxigraso para incorporarla a las composiciones que mejorará la capacidad de limpieza de la composición detergente. En general, para los niveles convencionales, la incorporación de aprox. un 1% en peso de amida de ácido polihidroxigraso mejorará la eficacia limpiadora.

- 30 Las composiciones detergentes presentes contendrán de forma típica como base un 1 % en peso de tensioactivo de tipo amida de ácido polihidroxigraso, con preferencia del 3% al 30% de la amida del ácido polihidroxigraso. El componente tensioactivo de tipo amida de ácido polihidroxigraso abarca a los compuestos de la fórmula estructural:



- 35 en la que: R¹ es H, hidrocarburo C₁-C₄, 2-hidroxi-etilo, 2-hidroxi-propilo o una mezcla de los mismos, con preferencia alquilo C₁-C₄, con mayor preferencia alquilo C₁ o C₂, con preferencia especial alquilo C₁ (es decir, metilo); y R² es un hidrocarburo C₅-C₃₁, con preferencia un alquilo o alquenoilo C₇-C₁₉ de cadena lineal, con mayor preferencia un alquilo o alquenoilo C₉-C₁₇ de cadena lineal, con preferencia especial un alquilo o alquenoilo C₁₁-C₁₅ de cadena lineal o mezclas de los mismos; y Z es un polihidroxihidrocarburo que tiene una cadena de hidrocarburo lineal con por lo menos 3 hidroxilos unidos directamente a la cadena o un derivado alcoxlado (con preferencia etoxilado o propoxilado) de los mismos. Z se deriva con preferencia de un azúcar reductor por una reacción de aminación reductora; con mayor preferencia, Z será un glicidilo. Los azúcares reductores idóneos incluyen a la glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa y xilosa. Como materias primas pueden utilizarse el jarabe de maíz de alto contenido en dextrosa, el jarabe de maíz de alto contenido en fructosa y el jarabe de maíz de alto contenido en
- 40

5 maltosa así como los azúcares individuales recién enumerados. A partir de estos jarabes de maíz puede obtenerse una mezcla de componentes azúcar para Z. Se da por supuesto que en modo alguno se pretende excluir a otras materias primas idóneas. Z se elegirá con preferencia entre el grupo formado por $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_n-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-(\text{CHOH})_{n-1}-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_2(\text{CHOR}')(\text{CHOH})-\text{CH}_2\text{OH}$ y sus derivados alcoxlados, en los que n es un número entero de 3 a 5, ambos incluidos y R' es H o un monosacárido cíclico o alifático. Los glucitilos más preferidos son aquellos, en los que n es el número 4, en especial el $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$.

R' puede ser, por ejemplo, N-metilo, N-etilo, N-propilo, N-isopropilo, N-butilo, N-2-hidroxietilo o N-2-hidroxipropilo.

$\text{R}^2\text{-CO-N}<$ puede ser, por ejemplo, cocamida, estearamida, oleamida, lauramida, miristamida, capricamida, palmitamida, seboamida, etc.

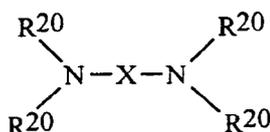
10 Z puede ser 1-desoxiglucitilo, 2-desoxifruclitilo, 1-desoximaltito, 1-desoxilactitilo, 1-desoxigalactitilo, 1-desoximanitilo, 1-desoximaltotriotitilo, etc.

15 Los métodos para la obtención de las amidas de ácidos polihidroxi grasos ya son conocidos en la técnica. En general se pueden obtener por reacción de una alquil-amina con un azúcar reductor en una reacción de aminación reductora para formar la correspondiente N-alquil-polihidroxi amina y después por reacción de la N-alquil-polihidroxi amina con un éster alifático de ácido graso o un triglicérido en un paso de condensación/amidación para formar el producto amida del ácido N-alquil,N-polihidroxi graso. Los procesos para fabricar composiciones que contengan amidas de ácidos polihidroxi grasos se han descrito, por ejemplo, en la especificación de la patente G.B. 809,060, publicada el 18 de febrero de 1959, de Thomas Hedley & Co., Ltd., la patente U.S. 2,965,576, publicada el 20 de diciembre de 1960 de E.R. Wilson y la patente U.S. 2,703,798, de Anthony M. Schwartz, publicada el 8 de marzo de 1955 y la 20 patente U.S. 1,985,424, publicada el 25 de diciembre de 1934, de Piggott, todas ellas se incorporan a la presente como referencias.

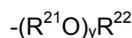
Diaminas

25 Las composiciones preferidas de detergentes líquidos de la presente invención contienen además una o más diaminas, con preferencia una cantidad tal de diamina que la proporción entre el tensioactivo aniónico presente y la diamina esté comprendida entre 40:1 y 2:1. Dichas diaminas proporcionan una mejor eliminación de la grasa y del material alimentario graso, manteniendo niveles apropiados de espuma.

Las diaminas idóneas para el uso en las composiciones de la presente invención tienen la fórmula:

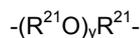


30 en la que cada R^{20} se elige con independencia entre el grupo formado por hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ lineal o ramificado, alquilenoxi de la fórmula:



en el que R^{21} es alquilenos $\text{C}_2\text{-C}_4$ lineal o ramificado y mezclas de los mismos; R^{22} es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ y mezclas de los mismos; y es un número de 1 a 10; X es una unidad elegida entre:

35 i) alquilenos $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ lineal, alquilenos $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ ramificado, alquilenos $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ cíclico, alquilenos $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ ramificado cíclico, un alquilenoxialquilenos de la fórmula:



en la que R^{21} e y tienen los significados definidos previamente;

40 ii) alquilenos $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ lineal, alquilenos $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ ramificado lineal, alquilenos $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ cíclico, alquilenos $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ ramificado cíclico, arileno $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, en el que dicha unidad contiene uno o más restos dadores de electrones o cedentes de electrones, que proporciona dicha amina con un pK_a superior a 8; y

iii) mezclas de (i) y (ii)

con la condición de que dicha diamina tenga un pK_a de por lo menos 8.

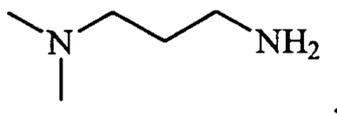
5 Las diaminas preferidas de la presente invención tienen un pK_1 y pK_2 que se sitúan en cada caso en el intervalo de 8 a 11,5, con preferencia en el intervalo de 8,4 a 11, con mayor preferencia de 8,6 a 10,75. Para los fines de la presente invención el término " pK_a " indica lo mismo que los términos " pK_1 " y " pK_2 " ya sea por separado, ya sea colectivamente. El término pK_a empleado a lo largo de la presente descripción tiene el mismo significado que se le atribuye en la técnica ordinaria. Los valores pK_a se obtienen fácilmente a partir de las fuentes de la bibliografía técnica estándar, por ejemplo, "Critical Stability Constants", volumen 2: "Aminas", de Smith y Martel, Plenum Press, N.Y. y Londres (1975).

10 Como definición aplicada en la presente, los valores pK_a de las diaminas se especifican como medidos en solución acuosa a 25°C, en una concentración iónica de 0,1 a 0,5 M. Tal como se emplea aquí, el pK_a es una constante de equilibrio que depende de la temperatura y de la concentración iónica, por consiguiente el valor indicado en las referencias bibliográficas, no medido del modo recién descrito, es posible que no coincida plenamente con los valores e intervalos que se indican en la presente invención. Para eliminar la ambigüedad se remite a las
15 condiciones y/o referencia relevantes empleadas para determinar el pK_a en esta invención, que se definen en la presente o en "Critical Stability Constants", volumen 2: "Aminas". Un método típico de medición es la valoración potenciométrica del ácido con hidróxido sódico y la determinación del pK_a por métodos apropiados descritos y referenciados en el manual "The Chemist's Ready Reference Handbook" de Shugar y Dean, McGraw Hill, NY, 1990.

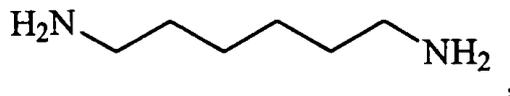
20 Las diaminas preferidas para razones de eficacia y suministro son el 1,3-bis(metilamino)ciclohexano, 1,3-diaminopropano ($pK_1 = 10,5$; $pK_2 = 8,8$), 1,6-diaminohexano ($pK_1 = 11$; $pK_2 = 10$), 1,3-diaminopentano (Dytek EP) ($pK_1 = 10,5$; $pK_2 = 8,9$), 2-metil-1,5-diaminopentano (Dytek A) ($pK_1 = 11,2$; $pK_2 = 10,0$). Otros materiales preferidos son las diaminas primaria/primaria que tienen espaciadores alquileo comprendidos entre C_4 y C_8 . En general, las diaminas primarias son preferidas a las diaminas secundarias y terciarias.

Los siguientes son ejemplos no limitantes de diaminas idóneas para el uso en la presente invención.

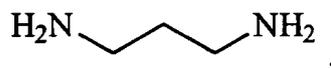
25 1-N,N-dimetilamino-3-aminopropano de la fórmula:



1,6-diaminohexano de la fórmula:

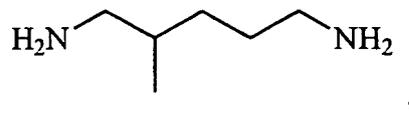


1,3-diaminopropano de la fórmula:

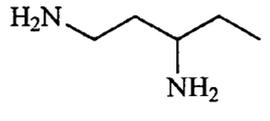


30

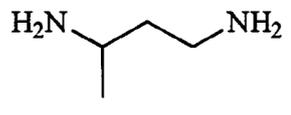
2-metil-1,5-diaminopentano de la fórmula:



1,3-diaminopentano, que se suministra con la marca registrada de Dytek EP, de la fórmula:

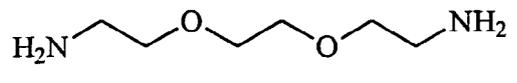


1,3-diaminobutano de la fórmula:

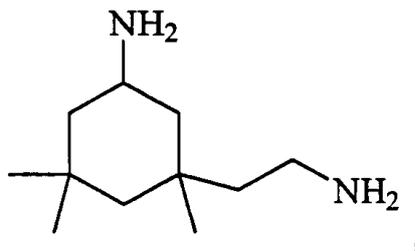


5

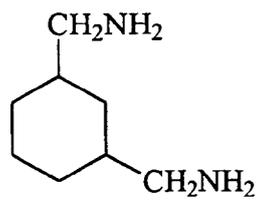
Jeffamina EDR 148, una diamina que tiene una estructura de alquilenoxi, de la fórmula:



3-metil-3-aminoetil-5-dimetil-1-aminociclohexano (isoforona-diamina) de la fórmula:



10 y 1,3-bis(metilamino)ciclohexano de la fórmula:



Ingredientes complementarios para el frenado de platos manual

Sustancias soporte (builder) - Las composiciones según la presente invención pueden contener además un sistema de sustancia soporte o adyuvante (builder). Cualquier sistema convencional de sustancia soporte es adecuado para el uso en la presente, incluidos los materiales de tipo aluminosilicato, silicatos, policarboxilatos y ácidos grasos, materiales del tipo etileno-diaminatetraacetato, secuestrantes de iones metálicos, por ejemplo aminopolifosfonatos, en especial el ácido etilendiamina-tetrametileno-fosfónico y el ácido dietileno-triamina-pentametileno-fosfónico. Aunque menos preferidos por razones medioambientales obvias, las sustancias soportes de tipo fosfato pueden utilizarse también en la presente.

5

Las sustancias soporte policarboxilatos idóneas para el uso en la presente incluye al ácido cítrico, con preferencia en forma de una sal soluble en agua, los derivados de ácido succínico de la fórmula $R-CH(COOH)CH_2(COOH)$, en la que R es alquilo o alqueno $C_{10}-C_{20}$, con preferencia C_{12-16} o en la que R puede estar sustituido por sustituyentes hidroxilo, sulfo, sulfoxilo o sulfona. Los ejemplos específicos incluyen al succinato de laurilo, succinato de miristilo, succinato de palmitilo, succinato de 2-dodecenilo, succinato de 2-tetradecenilo. Las sustancias soportes de tipo succinato se emplean con preferencia en forma de sus sales solubles en agua, incluidas las sales sódica, potásica, amónica y alcanolamónica.

10

Otros policarboxilatos idóneos son los oxodisuccinatos y mezclas de ácido tartrato-monosuccínico y ácido tartrato-disuccínico, descritos en el documento US 4,663,071.

15

En especial para la presente forma de ejecución líquida, las sustancias soporte ácido graso idóneas para el uso en la presente son ácidos grasos C_{10-18} saturados o insaturados y los jabones correspondientes. Los compuestos saturados preferidos tienen de 12 a 16 átomos de carbono en la cadena alquilo. El ácido graso insaturado preferido es el ácido oleico. Otro sistema de sustancias soporte preferido para composiciones líquidas se basa en el ácido dodecenil-succínico y en el ácido cítrico.

20

Las sales de sustancias soporte detergentes se incluyen normalmente en cantidades comprendidas entre el 3 % y el 50 % del peso de la composición, con preferencia entre el 5% y el 30% y de forma muy habitual entre el 5% y el 25% en peso.

25

Ingredientes detergentes opcionales para el fregado de platos manual

Enzimas - Las composiciones detergentes de la presente invención pueden contener además una o más enzimas que aportan beneficios en cuanto a eficacia de lavado. Dichas enzimas incluyen a las enzimas elegidas entre las celulasas, hemicelulasas, peroxidasas, proteasas, gluco-amilasas, amilasas, lipasas, cutinasas, pectinasas, xilanasas, reductasas, oxidasas, fenoloxidasas, lipoxigenasas, ligninasas, pululaninas, tanasas, pentosanasas, malanasas, β -glucanasas, arabinosidasas o mezclas de las mismas. Una combinación preferida es una composición detergente que tiene un cóctel de enzimas aplicables convencionales, por ejemplo proteasa, amilasa, lipasa, cutinasa y/o celulasa. Las enzimas, si están presentes en las composiciones, intervendrán en una cantidad del 0,0001 % al 5% de enzima activa del peso de la composición detergente.

30

Enzimas proteolíticas - La enzima proteolítica puede ser de origen animal, vegetal o de microorganismos (preferida).

35

Las proteasas para usar en las composiciones detergentes presentes incluyen (pero no se limitan a) la tripsina, subtilisina, quimotripsina y proteasas de tipo elastasa. Son preferidas para usar en la presente las enzimas proteolíticas de tipo subtilisina. Es especialmente preferida una enzima proteolítica de serina bacteriana, obtenida del *Bacillus subtilis* y/o del *Bacillus licheniformis*.

40

Las enzimas proteolíticas idóneas incluyen a la Alcalase[®] de la empresa Novo Industri A/S (preferida), Esperase[®], Savinase[®] (Copenhague, Dinamarca), Gist-brocades' Maxatase[®], Maxacal[®] y Maxapem[®] 15 (la proteína de ingeniería Maxacal[®]) (Delft, Holanda) y la subtilisina BPN y BPN' (preferida), que son productos comerciales. Son también enzimas proteolíticas preferidas las proteasas de serina modificadas con bacterias, por ejemplo las suministradas por Genencor International, Inc. (San Francisco, California) que se han descrito en la patente europea 251,446B, concedida el 28 de diciembre de 1994 (en particular las páginas 17, 24 y 98) y que aquí se denominan también "Proteasa B". En la patente U.S. 5,030,378, de Venegas, publicada el 9 de julio de 1991, se describe una enzima proteolítica de serina modificada con bacterias (Genencor International) que en la presente se denomina "Proteasa A" (igual que la BPN'). Véase en particular las columnas 2 y 3 de la patente U.S. 5,030,378 para disponer de la descripción completa, incluida la secuencia de aminoácidos, de la Proteasa A y sus variantes. Otras proteasas se suministran con los nombres comerciales de: Primasa, Durazym, Opticlean y Optimasa. Las enzimas proteolíticas preferidas se eligen, pues, entre el grupo formado por las Alcalasa[®] (Novo Industri A/S), BPN', Proteasa A y Proteasa B (Genencor) y mezclas de las mismas. Es especialmente preferida la Proteasa B.

45

50

Son de un interés especial para el uso en la presente las proteasas descritas en la patente U.S. 5,470,733.

En las composiciones detergentes de la invención pueden incluirse también las proteasas descritas en la solicitud pendiente de aprobación US-SN 08/136,797.

5 Otra proteasa preferida, denominada "Proteasa D" es una variante carbonil-hidrolasa que tiene una secuencia de aminoácidos inexistente en la naturaleza, que se deriva de una carbonil-hidrolasa previa sustituyendo un aminoácido diferente de una pluralidad de restos aminoácido en una posición de dicha carbonil-hidrolasa equivalente a la posición -76, también con preferencia en combinación con una o más posiciones de restos aminoácido equivalentes a las elegidas entre el grupo formado por +99, +101, +103, +104, +107, +123, +27, +105, +109, +126, +128, +135, +156, +166, +195, +197, +204, +206, +210, +216, +217, +218, +222, +260, +265 y/o +274 con arreglo a la numeración de la subtilisina de *Bacillus amiloliquefaciens*, descrita en WO 95/10615, publicada el 20 de abril de 10 1995 por Genencor International (A. Baeck y col., titulada "Protease-Containing Cleaning Compositions" que tiene el número de serie U.S. 08/322,676, depositada con fecha 13 de octubre de 1994).

Las proteasas útiles se describen también en las publicaciones PCT: WO 95/30010, publicada el 9 de noviembre de 1995 por The Procter & Gamble Company; WO 95/30011, publicada el 9 de noviembre de 1995 por The Procter & 15 Gamble Company; WO 95/29979, publicada el 9 de noviembre de 1995 por The Procter & Gamble Company.

La enzima proteasa puede incorporarse a las composiciones de la invención en una cantidad del 0,0001 % al 2% de enzima activa del peso de la composición.

Amilasas - Las amilasas (α y/o β) pueden incluirse para eliminar las manchas basadas en hidratos de carbono. Las amilasas idóneas son el Termamyl[®] (Novo Nordisk), Fungamyl[®] y BAN[®] (Novo Nordisk). Las enzimas pueden ser 20 de cualquier origen apropiado, por ejemplo vegetal, animal, bacteriano, fúngico o de levaduras. Las enzimas amilasas se incorporan normalmente a la composición detergente en concentraciones del 0,0001 % al 2%, con preferencia del 0,0001 % al 0,5%, con mayor preferencia del 0,001% al 0,1 %, incluso con mayor preferencia del 0,001 % al 0,001% de active enzima del peso de la composición detergente.

Las enzimas amilasas pueden incluir a las descritas en WO 95/26397 y en la solicitud pendiente de aprobación 25 PCT/DK96/00056 de Novo Nordisk. Otras enzimas amilasas específicas para utilizarse en las composiciones detergentes de la presente invención incluyen por tanto:

(a) α -amilasas caracterizadas por tener una actividad específica por lo menos un 25% superior a la actividad específica del Termamyl[®] en un intervalo de temperaturas de 25°C a 55°C y en un valor de pH comprendido 30 entre 8 y 10, medido en el ensayo Phadebas[®] de actividad de la α -amilasa. Este ensayo Phadebas[®] de la actividad de la α -amilasa se ha descrito en las páginas 9-10 del documento WO 95/26397.

(b) α -amilasas del párrafo (a) que contienen la secuencia de aminoácidos recogida en el listado de SEQ ID de la referencia recién citada, o una α -amilasa que es homóloga por lo menos en un 80% con la secuencia de aminoácidos recogida en el listado de SEQ ID.

(c) α -amilasas del párrafo (a) obtenidas a partir de una especie de *Bacillus* alcalófilo, que contiene la siguiente 35 secuencia de aminoácidos en el extremo N: His-His-Asn-Gly-Thr-Asn-Gly-Thr-Met-Met-Gln-Tyr-Phe-Glu-Trp-Tyr-Leu-Pro-Asn-Asp.

Se considera que un polipéptido es homólogo en un X% con la amilasa original si, después de la comparación de las secuencias de aminoácidos respectivas, realizada mediante algoritmos, por ejemplo los descritos por Lipman y Pearson en Science 227, p. 1435, 1985, se pone de manifiesto una coincidencia del X%.

(d) α -amilasas de los párrafos (a-c), dicha α -amilasa puede obtenerse a partir de una especie de *Bacillus* 40 alcalófilo; y en particular, a partir de una cualquiera de las cepas NCIB 12289, NCIB 12512, NCIB 12513 y DSM 935.

En el contexto de la presente invención, el término "obtenible a partir de" se emplea para indicar no solo una amilasa producida por una cepa de *Bacillus* sino también una amilasa codificada por una secuencia de DNA 45 aislada a partir de una cepa de *Bacillus* de este tipo y producida en un organismo hospedante transformado con dicha secuencia de DNA.

(e) α -amilasa que presenta una actividad cruzada inmunológica positiva con anticuerpos dirigidos contra una α -amilasa que tiene una secuencia de aminoácidos correspondiente respectivamente a las α -amilasas de (a-d).

(f) Variantes de las siguientes α -amilasas originales, que (i) tienen por lo menos una de las secuencias de aminoácidos representada en las correspondientes α -amilasas de (a-e) o (ii) presentan por lo menos un 80% de homología con una o más de dichas secuencias de aminoácidos, y/o presentan reactividad inmunológica 50 cruzada con un anticuerpo dirigido contra una α -amilasa que tiene una de dichas secuencias de aminoácidos, y/o se codifica con una secuencia de DNA que se hibrida con la misma sonda que una secuencia de DNA que codifica a una α -amilasa que tiene una de dichas secuencias de aminoácidos; en dichas variantes:

55

1. se ha suprimido por lo menos un resto aminoácido de dicha α -amilasa original; y/o
2. se ha reemplazado por lo menos un resto aminoácido de dicha α -amilasa original por un resto aminoácido diferente; y/o
3. se ha insertado por lo menos un resto aminoácido en dicha α -amilasa original; dicha variante que tiene actividad de α -amilasa y presenta por lo menos una de las propiedades siguientes relativas a dicha α -amilasa original: mayor termoestabilidad, mayor estabilidad frente a la oxidación, menor dependencia del ion Ca, mayor estabilidad y/o actividad α -amilolítica en valores de pH desde neutros hasta relativamente altos, mayor actividad α -amilolítica a una temperatura relativamente elevada y aumento o disminución del punto isoeléctrico (pI) de modo que se adapta mejor el valor pI de la variante de α -amilasa al pH del medio. Dichas variantes se han descrito en la solicitud de patente PCT/DK96/00056.

Otras amilasas idóneas para la presente invención incluyen por ejemplo las α -amilasas descritas en el documento GB 1,296,839 de Novo; la RAPIDASE[®], de International Bio-Synthetics, Inc. y el TERMAMYL[®], de Novo. El FUNGAMYL[®] de Novo es especialmente útil. Ya es conocida la ingeniería aplicada a las enzimas para mejorar su estabilidad, p.ej. su estabilidad a la oxidación. Véase por ejemplo J. Biological Chem., vol. 260, n° 11, junio de 1985, pp. 6518-6521. Ciertas formas preferidas de ejecución de las composiciones presentes pueden utilizar las amilasas que tienen una mejor estabilidad en detergentes, por ejemplo los tipos de lavavajillas para máquinas automáticas, una estabilidad a la oxidación especialmente mejorada, medida frente al punto de referencia del TERMAMYL[®] en uso comercial desde 1993. Estas amilasas preferidas tienen en común la característica de ser amilasas de "mayor estabilidad", caracterizadas por lo menos por una mejora medible de una o más de las siguientes: estabilidad a la oxidación, p.ej. al peróxido de hidrógeno/tetraacetiltilenodiamina en una solución tamponada a pH 9-10; estabilidad térmica, p.ej. en las temperaturas habituales de lavado, por ejemplo en torno a 60°C; o estabilidad alcalina, p.ej. en un pH de 8 a 11, medidas frente a la amida del punto de referencia identificada previamente. La estabilidad puede medirse realizando uno cualquiera de los ensayos ya descritos en la técnica. Véase, por ejemplo, las referencias publicadas en WO 94/02597. Las amilasas de estabilidad mejorada pueden adquirirse a la empresa Novo o a Genencor International. Un grupo de amilasas especialmente preferidas para la presente tienen en común que se derivan realizando una mutagénesis dirigida a un sitio a partir de una o más amilasas de *Bacillus*, en especial α -amilasas de *Bacillus*, con independencia de si una, dos o múltiples cepas de amilasa con los precursores inmediatos. Las amilasas de mayor estabilidad a la oxidación frente a las amilasas de referencia identificadas anteriormente son preferidas para el uso de las composiciones detergentes presentes, en especial para el blanqueo, con mayor preferencia para el blanqueo con oxígeno, diferente del blanqueo con cloro. Estas amilasas preferidas incluyen (a) una amilasa según el documento antes incorporado WO 94/02597, de Novo, 3 de febrero de 1994, que se ilustra posteriormente con un mutante, en el que se ha realizado una sustitución, empleando la alanina o treonina, con preferencia la treonina, del resto metionina situado en la posición 197 de la alfa-amilasa del *B. licheniformis*, conocidas como TERMAMYL[®] o la variación de posición homóloga de una amilasa original similar, por ejemplo del *B. amiloliquefaciens*, *B. subtilis* o *B. stearothermophilus*; (b) amilasas de estabilidad mejorada, descritas por Genencor International en un artículo titulado "Oxidatively Resistant alpha-Amylases", cuyo autor es C. Mitchinson y fue presentado en la 207ª Convencional Nacional de la Sociedad Química Americana, celebrada los días 13-17 de marzo de 1994. Aquí se ha señalado que los blanqueos en detergentes para máquinas lavavajillas automáticas inactivan las alfa-amilasas, pero que la empresa Genencor ha producido amilasas de estabilidad mejorada a la oxidación a partir del *B. licheniformis* NCIB8061. Se ha identificado la metionina (Met) como resto que se ha modificado con mayor probabilidad. Se ha sustituido la Met, una en cada caso, en las posiciones 8, 15, 197, 256, 304, 366 y 438 lo cual ha conducido a mutantes específicos, siendo especialmente importantes las variantes M197L y M197T y siendo la variante M197T la que se expresa de modo más estable. Se mida la estabilidad en CASCADE[®] y SUNLIGHT[®]; (c) las amilasas especialmente preferidas para la presente incluyen las variantes de amilasa que tienen una modificación adicional en el original inmediato, descrito en el documento WO 95/10603 A y se suministran por parte de la empresa solicitante, Novo, con el nombre de DURAMYL[®]. Otras amilasas de estabilidad mejorada a la oxidación que son especialmente preferidas son las descritas en WO 94/18314 de Genencor International y en WO 94/02597 de Novo. Se pueden emplear todas las amilasas restantes de mayor estabilidad a la oxidación, por ejemplo las derivadas por mutagénesis dirigida a un sitio a partir de formas originales químicas, híbridas o mutantes simples ya conocidas de amilasas ya disponibles. Son accesibles otras modificaciones preferidas de las enzimas, véase el documento WO 95/09909 A de Novo.

En la presente invención pueden incluirse también varias enzimas carbohidrasas que confieren actividad antimicrobiana. Estas enzimas incluyen a la endoglucosidasa, endoglucosidasa de tipo II y glucosidasa descritas en las patentes US n° 5,041,236, 5,395,541, 5,238,843 y 5,356,803, cuyas publicaciones se incorporan a la presente como referencias. Obviamente pueden emplearse también otras enzimas que tengan actividad antimicrobiana, incluidas las peroxidasas, oxidasas y diversas enzimas más.

También es posible incluir un sistema de estabilización de enzimas en las composiciones de la presente invención si hay alguna enzima presente en la composición.

Perfumes - Los perfumes e ingredientes de perfumería útiles para las composiciones y procesos presentes comprenden un amplio abanico de ingredientes químicos naturales y sintéticos, incluidos, pero sin limitarse a ellos, los aldehídos, cetonas, ésteres y similares. Se incluyen también varios extractos y esencias naturales, que pueden contener mezclas complejas de ingredientes, por ejemplo la esencia de naranja, la esencia de limón, la lavanda (espliego), el almizcle, el aceite de pachulí, esencia balsámica, aceite de sándalo, aceite de pino, cedro y similares. Los perfumes acabados pueden contener mezclas extraordinariamente complejas de tales ingredientes. Los perfumes acabados constituyen normalmente del 0,01 % al 2 % en peso de las composiciones detergentes presentes y los ingredientes individuales de perfumería pueden constituir del 0,0001 % al 90% de una composición acabada de perfumería.

Los ejemplos no limitantes de ingredientes de perfume útiles para la presente incluyen: 7-acetil-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-1,1,6,7-tetrametil-naftaleno; metil-yonona; gamma-metil-yonona; metil-cedrilona; dihidrojasmonato de metilo; metil-1,6,10-trimetil-2,5,9-ciclododecatrien-1-il-cetona; 7-acetil-1,1,3,4,4,6-hexametil-tetralina; 4-acetil-6-tert-butil-1,1-dimetil-indano; para-hidroxi-fenil-butanona; benzófenona; metil-beta-naftil-cetona; 6-acetil-1,1,2,3,3,5-hexametil-indano; 5-acetil-3-isopropil-1,1,2,6-tetrametil-indano; 1-dodecanal, 4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexeno-1-carboxaldehído; 7-hidroxi-3,7-dimetil-ocatanal; 10-undecen-1-al; iso-hexenil-ciclohexil-carboxaldehído; formil-triclododecano; productos de condensación de hidroxicitronelal y antranilato de metilo, productos de condensación de hidroxicitronelal e indol, productos de condensación de fenil-acetaldehído e indol; 2-metil-3-(para-tert-butilfenil)-propionaldehído; etil-vanilina; heliotropina; aldehído hexil-cinámico; aldehído amil-cinámico; 2-metil-2-(para-isopropilfenil)-propionaldehído; cumarina; decalactona-gamma; ciclopentadecanólida; lactona del ácido 16-hidroxi-9-hexadecenoico; 1,3,4,6,7,8-hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexametilciclopenta-gamma-2-benzopirano; éter metílico del beta-naftol; ambroxano; dodecahidro-3a,6,6,9a-tetrametilnafto[2,1b]furano; cedrol, 5-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)-3-metilpentan-2-ol; 2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-2-buten-1-ol; cariofileno-alcohol; propionato de triclododecenilo; acetato de triclododecenilo; salicilato de bencilo; acetato de cedrilo; y acetato de para-(tert-butil)ciclohexilo.

Los materiales de perfume especialmente preferidos son los que proporcionan las mejoras más grandes en olor en las composiciones de producto acabado que contienen celulasas. Estos perfumes incluyen, pero no se limitan a: aldehído hexil-cinámico; 2-metil-3-(para-tert-butilfenil)-propionaldehído; 7-acetil-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-1,1,6,7-tetra-metil-naftaleno; salicilato de bencilo; 7-acetil-1,1,3,4,4,6-hexametil-tetralina; ciclohexil-acetato de para-tert-butilo; dihidrojasmonato de metilo; éter metílico del betanaftol; metil-beta-naftil-cetona; 2-metil-2-(para-iso-propilfenil)-propionaldehído; 1,3,4,6,7,8-hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexametil-ciclopenta-gamma-2-benzopirano; dodecahidro-3a,6,6,9a-tetrametilnafto[2,1b]furano; anisalaldehído; cumarina; cedrol; vanilina; ciclopentadecanólida; acetato de triclododecenilo; y propionato de triclododecenilo.

Otros materiales de perfume incluyen a los aceites esenciales, resinoides y resinas de un gran número de fuentes, incluyendo, pero sin limitarse a ellos: el bálsamo de Perú, resinoides de olibano, estoraque (benjuí), resina de láudano, nuez moscada, aceite de casia, resina de benzoína, culantro y lavandina. Otros compuestos químicos de perfume incluyen al alcohol fenil-etílico, terpineol, linalool, acetato de linalilo, geraniol, nerol, acetato de 2-(1,1-dimetiletil)-ciclohexanol, acetato de bencilo y eugenol. En las composiciones acabadas de perfume pueden utilizarse vehículos portadores, por ejemplo el ftalato de dietilo.

Agentes quelantes - Las composiciones detergentes presentes pueden contener además opcionalmente uno o más agentes quelantes de hierro y/o de manganeso. Estos agentes quelantes pueden elegirse entre el grupo formado por los amino-carboxilatos, amino-fosfonatos, agentes quelantes aromáticos sustituidos por múltiples grupos funcionales y mezclas de los mismos, todos ellos con el significado que se define a continuación. Sin pretender asumir ninguna teoría, se cree que el beneficio de estos materiales se debe en parte a su capacidad excepcional para eliminar los iones de hierro y de manganeso de las soluciones de lavado mediante la formación de quelatos solubles.

Los amino-carboxilatos útiles como agentes quelantes opcionales incluyen a los etilenodiaminatetracetatos, N-hidroxietil-etilenodiaminatriacetatos, nitrilo-tri-acetatos, etilenodiamina-tetrapropionatos, trietilenotetraaminahexacetatos, dietilenotriaminapentaacetatos y etanol diglicinas, sales de metales alcalinos, sales de amonio y de amonio sustituido y mezclas de los mismos.

Los amino-fosfonatos son también idóneos para el uso como agentes quelantes en las composiciones de la invención, si se permiten por lo menos los niveles bajos de fósforo total en las composiciones detergentes e incluyen a los etilenodiaminatetrakis(metilenofosfonatos) del tipo DEQUEST. Son preferidos estos amino-fosfonatos si no contienen grupos alquilo o alquenilo de más de 6 átomos de carbono.

Los agentes quelantes aromáticos sustituidos por múltiples grupos funcionales son también útiles para las composiciones presentes. Véase la patente US- 3,812,044, publicada el 21 de mayo de 1974, de Connor y col. Los

compuestos preferidos de este tipo en forma de ácido son los dihidroxidisulfobencenos, por ejemplo el 1,2-dihidroxi-3,5-disulfobenceno.

5 Un agente quelante biodegradable preferido para el uso presente es el etilenodiamina-disuccinato ("EDDS"), especialmente el isómero [S,S] que se ha descrito en la patente U.S. 4,704,233, de Hartman y Perkins, publicada el 3 de noviembre de 1987.

Las composiciones presentes pueden contener además sales del ácido metil-glicina-diacético (MGDA) solubles en agua (la forma de ácido) como agente quelante o sustancia soporte auxiliar. De igual manera pueden utilizarse como agentes quelantes los llamados sustancias soporte (builders) "débiles", por ejemplo el citrato.

10 Si se utilizan, estos agentes quelantes intervendrán en general en una cantidad del 0,1% al 15% en peso de las composiciones detergentes presentes. Con mayor preferencia, si se utilizan, los agentes quelantes estarán contenidos en una cantidad del 0,1% al 3,0% en peso en dichas composiciones.

pH de la composición

15 Las composiciones de lavavajillas de la invención estarán sometidas al ataque ácido generado por suciedades alimentarias en el momento de su utilización, es decir, diluidas y aplicadas a platos sucios. Si una composición con un pH superior a 7 debe ser más eficaz, entonces deberá contener con preferencia un agente tampón capaz de proporcionar un pH en general más alcalino en la composición y en soluciones diluidas de la composición, es decir, del 0,1 % al 0,4 % en peso de solución acuosa. El valor pK_a de este agente tampón debería situarse entre 0,5 y 1,0 unidades de pH por debajo del valor de pH deseado de la composición (determinado del modo descrito anteriormente). Con preferencia, el pK_a del agente tampón debería situarse entre 7 y 10. En estas condiciones, el agente tampón controla de forma muy eficaz el pH empleando la cantidad mínima del mismo.

25 El agente tampón puede ser un detergente activo por naturaleza o puede ser de un material orgánico o inorgánico de peso molecular bajo, que se emplea en esta composición únicamente para mantener el pH alcalino. Los agentes tampón preferidos para las composiciones de esta invención son los materiales nitrogenados. Algunos ejemplos de ello son los aminoácidos, por ejemplo la lisina o las (alcohol inferior)-aminas del tipo mono-, di- y tri-etanolamina. Otros agentes tampón nitrogenados preferidos son el tri(hidroximetil)amino-metano ($(HOCH_2)_3CNH_3$ (TRIS), 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol, 2-amino-2-metil-propanol, 2-amino-2-metil-1,3-propanol, glutamato disódico, N-metil-dietanolamida, 1,3-diamino-propanol N,N'-tetra-metil-1,3-diamino-2-propanol, N,N-bis(2-hidroxi-etil)glicina (bicina) y N-tris-(hidroximetil)metil-glicina (tricina). Son también aceptables las mezclas de cualesquiera de los anteriores. Las fuentes útiles de tampón/alcalinidad inorgánicas incluyen a los carbonatos de metales alcalinos y los fosfatos de metales alcalinos, p.ej. el carbonato sódico, el polifosfato sódico. Sobre otros tampones adicionales véase el manual de McCutcheon: EMULSIFIERS AND DETERGENTS, edición norteamericana, 1997, McCutcheon Division, MC Publishing Company Kirk y WO 95/07971, ambos se incorporan a la presente como referencias.

30 El agente tampón, si se emplea, estará presente en las composiciones de la presente invención en una cantidad del 0,1 % al 15%, con preferencia del 1% al 10%, con preferencia especial del 2% al 8% del peso de la composición.

35 Iones de calcio y/o de magnesio

40 La presencia de iones (divalentes) de calcio y/o magnesio mejora el lavado de suciedades grasas de varias composiciones, es decir, composiciones que contienen etoxisulfatos de alquilo y/o amidas de ácidos polihidrograsos. Esto se aplica en especial cuando se emplean las composiciones en agua blanda, que contiene pocos iones divalentes. Se cree que los iones de calcio y/o magnesio aumentan el empaquetamiento de los tensoactivos en la interfase entre aceite y agua, con lo cual reducen la tensión interfacial y mejoran la eliminación de las grasas.

45 Las composiciones de la presente invención que contienen iones de magnesio y/o calcio despliegan una buena eliminación de la grasa, manifiestan suavidad sobre la piel y proporcionan una buena estabilidad al almacenaje. Estos iones pueden estar presentes en las composiciones presentes en una concentración activa del 0,1% al 4%, con preferencia del 0,3% al 3,5%, con mayor preferencia del 0,5% al 1% en peso.

Con preferencia, los iones de magnesio o calcio se añaden en forma de hidróxido, de sales cloruro, acetato, formiato, óxido o nitrato a las composiciones de la presente invención. Los iones de calcio pueden añadirse también en forma de sales del hidrotropo.

50 La cantidad de iones de calcio o magnesio presentes en las composiciones de la invención dependerá de la cantidad de tensoactivo total presente en las mismas. Si están presentes iones de calcio en las composiciones de esta

invención, la proporción molar de los iones de calcio y el tensioactivo aniónico total debería situarse entre 0,25:1 y 2:1.

La formulación de estas composiciones que contienen iones divalentes en matrices de pH alcalino puede resultar difícil debido a la incompatibilidad de los iones divalentes, en particular de magnesio, con los iones hidróxido. Si en la mezcla tensioactiva de esta invención se combinan los iones divalentes con un pH básico, entonces la limpieza de la grasa se consigue en un grado superior al que se obtiene con pH alcalino solo o con iones divalentes solos. Además, durante el almacenaje, la estabilidad de estas composiciones es reducida, debido a la formación de precipitados de hidróxido. Por lo tanto pueden ser también necesarios los agentes quelantes descritos previamente.

Otros Ingredientes - Las composiciones detergentes contendrán también con preferencia uno o más auxiliares detergentes elegidos entre los siguientes: polímeros para eliminación de suciedad, dispersantes poliméricos, polisacáridos, abrasivos, bactericidas, inhibidores de deslustro, sustancias soporte (builders), enzimas, agentes que confieren opacidad, colorantes, tampones, agentes antifúngicos y de control de mildiu, repelentes de insectos, perfumes, hidrotropos, espesantes, auxiliares de proceso, intensificadores de espuma, abrillantadores, auxiliares anticorrosivos, estabilizantes, antioxidantes y quelantes. En las composiciones presentes puede incluirse también un amplio abanico de ingredientes adicionales útiles para composiciones detergentes, que incluyen a otros ingredientes activos, sustancias portadoras, hidrotropos, antioxidantes, auxiliares de proceso, colorantes y pigmentos, disolventes para formulaciones líquidas, cargas de relleno sólidas para composiciones de tipo barra, etc. Si se desea una espumación intensa, podrán incorporarse a las composiciones los intensificadores de espuma del tipo alcanolamidas C₁₀-C₁₆, por ejemplo en una concentración del 1 % al 10 %. Las (alquil C₁₀-C₁₄)-monoetanol- y -dietanol-amidas ilustran un grupo típico de tales intensificadores de espuma. Es también ventajoso el uso de estos intensificadores de espuma con tensioactivos auxiliares de alto poder de espumación, por ejemplo los óxidos de amina, las betainas y las sultainas, mencionados previamente.

Puede añadirse opcionalmente un antioxidante a las composiciones detergentes de la presente invención. El antioxidante puede ser cualquier antioxidante convencional empleado en composiciones detergentes, por ejemplo el 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol (BHT), carbamato, ascorbato, tiosulfato, monoetanolamina (MEA), dietanolamina, trietanolamina, etc. Es preferido que el antioxidante, si está presente, intervenga en la composición en una cantidad del 0,001% al 5% en peso.

Los diversos ingredientes detergentes empleados en las composiciones presentes pueden estabilizarse además opcionalmente absorbiendo dichos ingredientes sobre un sustrato hidrófobo poroso y después recubriendo dicho sustrato con un recubrimiento hidrófobo.

Con preferencia, se mezcla el ingrediente detergente con un tensioactivo antes de absorberlo en el sustrato poroso. Durante el uso, el ingrediente detergente se libera del sustrato y pasa al líquido acuoso del lavado, donde ya puede ejercer su función detergente deseada.

Para ilustrar esta técnica con más detalle se mezcla una sílice hidrófoba porosa (SIPERNAT D10, marca registrada de Degussa) con una solución de enzima proteolítica que contiene del 3 % al 5 % de tensioactivo no iónico de alcohol C₁₃₋₁₅ etoxilado (EO 7). Por ejemplo, la solución de enzima/tensioactivo contiene un 2,5 % en peso de sílice. Se dispersa el polvo resultante con agitación en aceite de silicona (pueden utilizarse diversos aceites de silicona, cuya viscosidad se sitúa entre 500 y 12.500). La dispersión de aceite de silicona resultante se emulsiona o bien se añade a la matriz detergente final. De este modo los ingredientes, por ejemplo las enzimas, blanqueantes, activadores de blanqueo, catalizadores de blanqueo, fotocatalizadores, colorantes, agentes fluorescentes, acondicionadores textiles y tensioactivos hidrolizables, mencionados anteriormente, pueden "protegerse" para el uso en detergentes, incluidas las composiciones detergentes líquidas para lavandería.

Además, estas formas de ejecución detergentes para el fregado de platos manual contienen con preferencia un hidrotropo. Los hidrotropos idóneos incluyen las sales del ácido toluenosulfónico, del ácido naftaleno sulfónico, del ácido cumenosulfónico y del ácido xilenosulfónico de sodio, de potasio, de amonio o de amonio sustituido, solubles en agua.

Las composiciones detergentes de esta invención adoptan cualquier forma de presentación, incluidas la granulada, la pastosa, la forma gel o la líquida. Las formas de ejecución especialmente preferidas son la forma líquida y la forma de gel. Las composiciones detergentes líquidas pueden contener agua y otros disolventes como sustancias portadoras. Son idóneos los alcoholes primarios y secundarios de bajo peso molecular, ejemplificados en el metanol, etanol, propanol e isopropanol. Son preferidos los alcoholes monohídricos para solubilizar a los tensioactivos, pero pueden utilizarse también los polioles, por ejemplo los que contienen de 2 a 6 átomos de carbono y de 2 a 6 grupos hidroxilo (p.ej. 1,3-propanodiol, etilenglicol, glicerina y 1,2-propanodiol). Las composiciones pueden contener del 5% al 90%, de forma típica del 10% al 50% de estas sustancias portadoras.

Un ejemplo del procedimiento de fabricación de granulados de las composiciones detergentes presentes es el siguiente: se mezclan entre sí el bencenosulfonato de alquilo lineal, el ácido cítrico, el silicato sódico, el sulfato sódico, el perfume, la diamina y el agua, se calienta y se mezclan en una trituradora. Se seca por atomización la suspensión resultante para que adopte la forma de granulado.

- 5 Un ejemplo del procedimiento de fabricación de composiciones de detergentes líquidos es el siguiente: en un matraz se introducen agua desmineralizada y citrato y se disuelven. A esta solución se le añaden el óxido de amina, la betaína, el hidrotropo y el tensioactivo no iónico. Si no se dispone de agua desmineralizada se añade el citrato a la mezcla anterior y se agita hasta que se disuelva. Entonces se añade ácido para neutralizar la formulación. Es preferible que el ácido se elija entre los ácidos orgánicos, por ejemplo el maleico y el cítrico, sin embargo pueden emplearse también ácidos minerales o inorgánicos. En las formas preferidas de ejecución, estos ácidos se añaden a la formulación después de haber añadido la diamina. En último lugar se añade el AExS.

Detergentes líquidos no acuosos

- 15 La fabricación de las composiciones de detergentes líquidos que contienen un medio portador no acuoso puede realizarse del modo descrito en las patentes US-4,753,570; 4,767,558; 4,772,413; 4,889,652; 4,892,673; GB-A-2,158,838; GB-A-2,195,125; GB-A-2,195,649; U.S. 4,988,462; U.S. 5,266,233; EP-A-225,654 (6/16/87); EP-A-510,762 (10/28/92); EP-A-540,089 (5/5/93); EP-A-540,090 (5/5/93); U.S. 4,615,820; EP-A-565,017 (10/13/93); EP-A-030,096 (6/10/81), que se incorporan a la presente como referencias. Estas composiciones pueden contener diversos ingredientes detergentes en forma de partículas que están suspendidos en ellas de modo estable. Tales composiciones no acuosas pueden contener, pues, una fase líquida y opcionalmente pero con preferencia, una fase sólida, que se describen a continuación con mayor detalle, al igual que en las referencias citadas.

- 20 Las composiciones de esta invención pueden utilizarse para formar soluciones acuosas de lavado para el fregado de platos manual. En general se añade una cantidad eficaz de tales composiciones al agua para formar soluciones acuosas de lavado o de impregnación. Después se pone en contacto la solución acuosa formada con la vajilla, los platos y los utensilios de cocina. Se añade una cantidad eficaz de las composiciones detergentes presentes al agua para formar soluciones acuosas de lavado, que pueden contener cantidades suficientes para alcanzar una cantidad de 500 a 20.000 ppm de composición en la solución acuosa. Con mayor preferencia, en el líquido acuoso de lavado estarán presentes de 800 a 5.000 ppm de las composiciones detergentes presentes.

Método de uso para el fregado de platos manual

- 30 La presente invención se refiere también a un método para proporcionar un mayor volumen y una mayor retención de espuma durante el lavado manual de la vajilla y de los utensilios de cocina que tengan que lavarse, que consiste en el paso de poner en contacto dichos artículos con una solución acuosa de una composición detergente idónea para el uso en el fregado manual de los platos, dicha composición consta de:

- 35 a) una cantidad eficaz de un estabilizador polimérico de espuma ya definido previamente;
b) una cantidad eficaz de un tensioactivo detergente; y
c) los estabilizadores de espuma (balance carriers) y otros ingredientes auxiliares; con la condición de que el pH de una solución acuosa al 10% de dicha composición se sitúe entre 4 y 12.

- 40 La presente invención se refiere también a un medio para prevenir la redeposición de la grasa, los aceites y suciedad, en especial la grasa, de una solución de lavado manual sobre la vajilla. Este método consiste en poner en contacto una solución acuosa de las composiciones de la presente invención con platos sucios y en lavar dichos platos sucios con dicha solución acuosa.

Se añade una cantidad eficaz de las composiciones detergentes al agua para formar una solución acuosa de lavado con arreglo al método de la presente invención que contiene una cantidad suficiente para incluir de 500 a 20.000 ppm de composición en la solución acuosa. Con mayor preferencia, de 800 a 2.500 ppm de las composiciones detergentes presentes estarán incluidas en el líquido acuoso de lavado.

- 45 Las composiciones detergentes líquidas de la presente invención son eficaces para prevenir la redeposición de la grasa de la solución de lavado sobre la vajilla durante el lavado. Una manera de medir la eficacia de las composiciones de la presente invención consiste en realizar ensayos de redeposición. Se realiza el ensayo siguiente y otros de índole similar para evaluar la idoneidad de las formulaciones aquí descritas.

- 50 Se llena un tubo cilíndrico graduado de polietileno de 2 l hasta la marca de 1 l con una solución acuosa (agua = dureza 7) que contiene de 500 a 20.000 ppm de una composición detergente líquida según la presente invención. Se añade al cilindro una composición de suciedad grasa sintética y se agita la solución. Después de un período de tiempo se decanta la solución del cilindro gradual y se enjuagan las paredes interiores del cilindro graduado con un

disolvente o combinación de disolventes apropiados para recuperar la suciedad grasa que se haya redepositado en las paredes. Se elimina el disolvente y se determina el peso de la suciedad grasa que permanece en solución por sustracción de la cantidad de suciedad recuperada de la cantidad añadida inicialmente a la solución acuosa.

5 Otro método para determinar la redeposición consiste en la inmersión de la vajilla, platos y similares y en la recuperación de la suciedad que se haya redepositado.

El ensayo anterior puede modificarse para determinar el aumento de la cantidad del volumen de espuma y de la duración de la espuma. En primer lugar se agita la solución y después se le añaden porciones de suciedad grasa con agitación entre cada adición posterior de suciedad. El volumen de la espuma puede determinarse fácilmente empleando como guía el volumen libre del cilindro graduado de 2 l.

10 Composiciones de productos de aseo personal

Champús y productos de lavado de manos y/o de cuerpo

15 Además de los polímeros de la presente invención, los productos de belleza y aseo personal de la presente invención, por ejemplo champús y jabones para lavado de manos y/o cuerpo, contienen ingredientes complementarios. Los antecedentes adicionales sobre tales productos se encontrará en la solicitud PC que lleva el número de serie PCT/US98/04474, depositada el 6 de marzo de 1998 y publicada como WO 98/38973, que se incorpora en su totalidad a la presente como referencia.

20 Los aditivos perleados, también conocidos como agente de efecto perleantes, se añaden a los productos de belleza y aseo personal, por ejemplo productos de aseo capilar y de la piel, para dar un aspecto perlado a estos productos. Los productos químicos, como son las agujas o plaquitas de estaño (de tamaño micrométrico) presentan a menudo este aspecto perlado. Los materiales que muestran este efecto son el mono- y diestearato del etilenglicol, la mica recubierta con TiO₂, el oxocloruro de bismuto y el nácar natural. Muchos materiales orgánicos presentan este efecto perlado, en el supuesto de que puedan producirse en una forma apropiada acicular o de plaquitas. El diestearato de etilenglicol (EGDS) o el monoestearato de etilenglicol (EGMS) son los agentes de efecto perleante más utilizados.

25 Un concentrado de efecto perleante estable, de fluidez moderada en frío, se obtiene normalmente empleando i) un agente de efecto perleante de esta invención, con preferencia un estearato de glicol; ii) un tensioactivo no iónico; iii) un tensioactivo anfótero emulsionante y estabilizador, iv) un emulsionante glicol y v) agua; para prescindir del uso de la cocodietanolamida y proporcionar una compatibilidad excelente con cualquier tensioactivo iónico. El concentrado estará normalmente libre de tensioactivos aniónicos de modo que el concentrado será esencialmente compatible con cualquier tensioactivo iónico que pueda utilizarse en el producto de aseo personal, al que se añada este
30 concentrado.

El agente de efecto perleante está presente en una concentración del 5% al 40%, con preferencia del 10% al 30% y con preferencia especial del 15% al 25% en peso, porcentaje referido al peso total del concentrado.

35 El agente de efecto perleante puede elegirse entre el grupo formado por el hidroxil-estearato, mono- y di-estearatos de polietilenglicol, mono- y di-estearatos de etilenglicol, monoetanolamida del ácido esteárico y mezclas de los mismos. Los agentes preferidos son mono- y di-estearatos de polietilenglicol y mono- y di-estearatos de etilenglicol. Los agentes de efecto perleante especialmente preferidos para este uso son los mono- y di-estearatos de etilenglicol.

40 El ingrediente basado en ácidos grasos tiene que derivarse de las fuentes de ácidos grasos (que incluyen a los ácidos grasos libres, las sales carboxilado, los mono-, di- y/o tri-glicéridos de ácidos grasos), que constan por lo menos en un 90 % en peso de ácido octadecanoico, es decir, el ácido graso saturado que tiene un grupo carboxilo (o un derivado del mismo) y una cadena alquilo de diecisiete carbonos que está unida de modo conveniente a dicho grupo. El ácido esteárico es un producto comercial que se suministra en diferentes calidades, normalmente contiene por lo menos algunas porciones de ácido palmítico, es decir, el ácido graso saturado que tiene un grupo carboxilo y una cadena alquilo de quince carbonos, unida mediante enlace covalente al grupo anterior. Por ejemplo, el ácido
45 esteárico se suministra en calidad que tienen una pureza del 37,5 % (nominal) y del 42,5 % (nominal). Por lo tanto, las calidades de ácido esteárico que contienen menos del 90 % de cadenas de ácido graso que son ácido octanoico no son útiles para la fabricación del ingrediente basado en ácidos grasos de la presente invención, a menos que el ácido esteárico se purifique previamente para eliminar el número suficiente de compuestos que no se derivan del ácido octadecanoico. Una calidad útil de ácido esteárico es la que tiene una pureza del 95 % (nominal) según las especificaciones CTFA, que corresponden a una concentración del 92,5 % al 97,5 % de ácido esteárico y como
50 máximo un 5 % de ácido palmítico. También podría ser útil un ácido graso que contenga un 90 % de ácido esteárico y un 10 % de ácido palmítico.

El agente de efecto perleante es especialmente útil como concentrado con otros componentes, p.ej. los componentes adicionales descritos en la solicitud del tratado de cooperación de patentes publicada con el nº WO 98/38973, publicada el 11 de setiembre de 1998, dicha publicación se incorpora a la presente en su totalidad como referencia.

- 5 Un segundo componente de los productos de belleza y aseo personal es un tensioactivo no iónico. Este tensioactivo puede actuar como emulsionante y estabilizador de la formulación. El término "tensioactivo no iónico" se emplea aquí para indicar mezclas de tensioactivos no iónicos.

Los ejemplos de tensioactivos no iónicos útiles incluyen a los condensados de óxido de etileno con un resto hidrófobo que tenga un equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) medio entre 8 y 16 y con mayor preferencia, entre 10 y 12,5. Estos tensioactivos incluyen los productos de condensación de alcoholes alifáticos primarios o secundarios que tienen de 8 a 24 átomos de carbono, con una configuración de cadena lineal o ramificada, que contienen de 2 a 40 y con preferencia de 2 a 9 moles de óxido de etileno por cada mol de alcohol.

En una forma preferida de ejecución, el alcohol alifático contiene de 9 a 18 átomos de carbono y está etoxilado con 3 - 12 moles de óxido de etileno por cada mol de alcohol alifático. Son especialmente preferidos los etoxilatos de alcohol primario de 12-15 carbonos que contienen 5-9 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Uno de estos materiales es un producto comercial suministrado con el nombre de NEODOL 25-9 por Shell Chemical Company. Otros tensioactivos no iónicos comerciales incluyen al NEODOL 25-6,5 y NEODOL 25-7 suministrados por Shell Chemical Company.

Otros tensioactivos no iónicos idóneos incluyen a los productos de condensación de alquil-fenoles de 6 a 12 átomos de carbono con 3 - 30 y con preferencia 5 - 14 moles de óxido de etileno. Los ejemplos de tales tensioactivos que son productos comerciales que se suministran con los nombres de Igepal CO 530, Igepal CO 630, Igepal CO720 e Igepal CO 730 por Rhodia, Inc. Otros tensioactivos no iónicos idóneos útiles son los descritos en la patente U.S. 3,976,586. En el alcance necesario, esta patente se incorpora explícitamente a la presente como referencia. Son especialmente preferidos para el uso los etoxilatos de alcoholes lineales mixtos, por ejemplo el Laureth-7 que la empresa Rhône-Poulenc Inc. suministra con el nombre de Rhodasurf L-790.

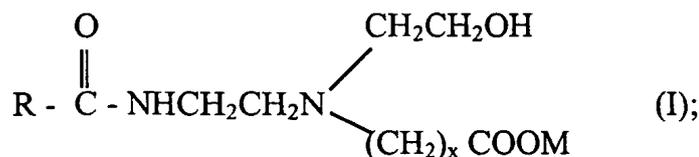
El tensioactivo no iónico se incorpora al concentrado de efecto perleante frío en una cantidad del 3% al 30%; con preferencia del 8% al 25% y con preferencia especial del 10% al 20%, porcentaje referido al peso total del concentrado.

Un tensioactivo anfótero contiene el tercer componente de la presente invención. El término "tensioactivo anfótero" se emplea aquí para indicar uno o más tensioactivos anfóteros, por ejemplo las mezclas de tensioactivos anfóteros.

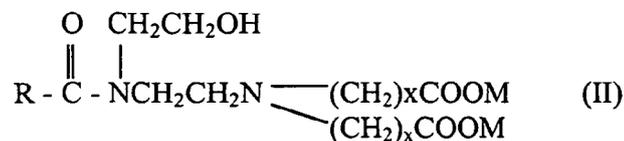
Se incorporan con preferencia los tensioactivos anfóteros conocidos como betaínas, sus derivados y mezclas de los mismos para proporcionar un efecto perlado más intenso.

Los ejemplos de tensioactivos anfóteros idóneos incluyen las sales de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos, amónicas y amónicas sustituidas de alquil-anfocarboxi-glicinatos y alquil-anfocarboxipropionatos, alquil-anfodipropionatos, alquil-anfodiacetatos, alquil-anfoglicinatos y alquil-anfopropionatos, en los que alquilo significa un grupo alquilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono. Otros tensioactivos anfóteros idóneos incluyen a los alquil-iminopropionatos, alquil-iminodipropionatos y alquil-anfopropilsulfonatos que tienen entre 12 y 18 átomos de carbono; alquil-betaínas y amidopropil-betaínas y alquil-sultaínas y alquilamidopropilhidroxi-sultaínas, en las que alquilo significa un grupo alquilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono.

Los tensioactivos anfóteros especialmente útiles incluyen no solo a los mono- sino también a los dicarboxilatos, por ejemplo los de las fórmulas:



y



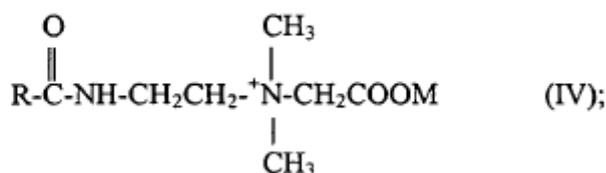
en las que R es un resto alquilo de 6-20 átomos de carbono, x es el número 1 ó 2 y M es hidrógeno o sodio. Son especialmente preferidas las mezclas de las estructuras recién representadas.

5 Otras fórmulas de los tensioactivos anfóteros anteriores incluyen a las siguientes:

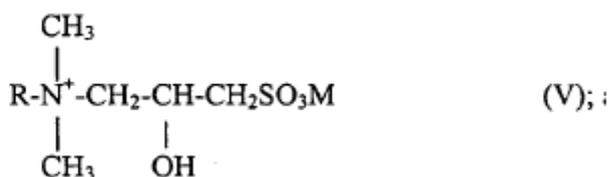
Alquil-betainas



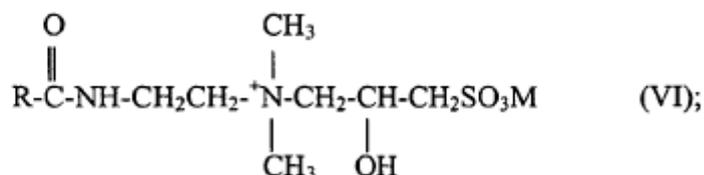
Amidopropil-betainas



Alquil-sultainas



Alquil-amidopropilhidroxi-sultainas



10 en las que R es un resto alquilo de 6-20 átomos de carbono y M es potasio, sodio o un catión monovalente.

De los anteriores tensioactivos anfóteros, son especialmente preferidas las sales alcalinas de los alquil-anfodipropionatos, alquil-anfodiacetatos, alquil-anfoglicinatos, alquil-anfopropil-sulfonatos y alquil-anfopropionatos, en los que alquilo significa un resto alquilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono. Son incluso más preferidos los compuestos en los que el resto alquilo se deriva de un aceite de coco o es un resto laurilo, por ejemplo el cocoanfodipropionato. Tales tensioactivos cocoanfodipropionato son productos comerciales que se suministran con

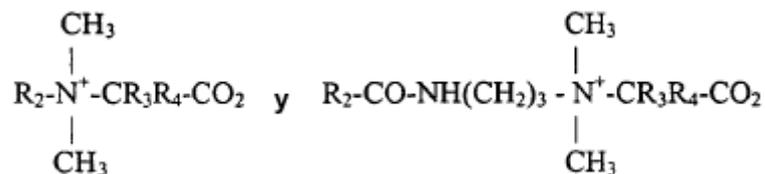
15

los nombres de MIRANOL C2M-SF CONC. y MIRANOL FBS por Rhodia, Inc. Otros tensioactivos anfóteros útiles que son productos comerciales incluyen:

- cocoanfoacetato (suministrado con las marcas registradas de MIRANOL ULTRA C-32 y MIRAPON FA),
- cocoanfopropionato (suministrado con las marcas registradas de MIRANOL CMSF CONC. y MIRAPON FAS),
- 5 • cocoanfodiacetato (suministrado con las marcas registradas de MIRANOL C2M CONC. y MIRAPON FB),
- lauroanfoacetato (suministrado con las marcas registradas de MIRANOL HM CONC. y MIRAPON LA),
- lauroanfodiacetato (suministrado con las marcas registradas de MIRANOL H2M CONC. y MIRAPON LB),
- lauroanfodipropionato (suministrado con las marcas registradas de MIRANOL H2M-SF CONC. y MIRAPON LBS),
- 10 • lauroanfodiacetato obtenido a partir de una mezcla de ácidos láurico y mirístico (suministrado con la marca registrada de MIRANOL BM CONC.) y
- cocoanfopropil-sulfonato (suministrado con la marca registrada MIRANOL CS CONC.),
- caproanfodiacetato (suministrado con la marca registrada MIRANOL S2M CONC.),
- caproanfoacetato (suministrado con la marca registrada MIRANOL SM CONC.),
- 15 y
- caproanfodipropionato (suministrado con la marca registrada MIRANOL S2M-SF CONC.),
- estearoanfoacetato (suministrado con la marca registrada MIRANOL DM).

El tensioactivo anfótero especialmente preferido para el uso es el cocoanfoacetato. Puede estar presente en una cantidad del 0% al 10%, porcentaje referido al peso total del concentrado. Con preferencia, el cocoanfoacetato estará presente en una cantidad del 1% al 7% y con preferencia especial del 2% al 4% del concentrado.

20 Aquí son también útiles las betaínas y amidobetaínas, que son compuestos de la estructura general:



respectivamente, en las que R² es alquilo o alqueno C₈ - C₂₂; R³ es H o alquilo C₁ - C₄; y R⁴ es H o alquilo C₁ - C₄.

25 Las betaínas útiles para la presente incluyen las (alquilo superior)-betaínas, por ejemplo la cocodimetil-carboximetil-betaína, lauril-dimetil-carboximetil-betaína, lauril-dimetil-alfa-carboxi-etil-betaína, cetil-dimetil-carboximetil-betaína, lauril-bis-(2-hidroxietil)carboxi-metil-betaína, estearil-bis-(2-hidroxi-propil)carboximetil-betaína, oleil-dimetil-gamma-carboxipropil-betaína y lauril-bis-(2-hidroxi-propil)alfa-carboxietil-betaína. Las sulfobetaínas son también preferidas y pueden representarse mediante la cocodimetil-sulfopropil-betaína, estearildimetil-sulfopropil-betaína, lauril-dimetil-sulfoetil-betaína, lauril-bis-(2-hidroxi-etil)sulfopropil-betaína y mezclas de las mismas. Una composición especialmente preferida utiliza la cocoamidopropil-betaína.

30 Con preferencia especial, el tensioactivo anfótero puede ser el cocoanfoacetato y la cocoamidopropil-betaína que actúan como co-emulsionantes anfóteros.

El tensioactivo anfótero puede estar presente en una cantidad del 2% al 20% peso, porcentaje referido al peso total del concentrado de efecto perleante. Con preferencia, el tensioactivo anfótero estará presente en una cantidad del 4% al 16%, con preferencia especial del 6% al 10%, del concentrado de efecto perleante.

35 El cuarto componente está formado por un emulsionante glicol. Son emulsionantes útiles el propilenglicol (1,2 y 1, 3) y otros alcoholes, por ejemplo el 1,3-butilenglicol, 2,3-butilenglicol, etilenglicol y mezclas de los mismos. El emulsionante glicol puede estar presente en una cantidad del 0% al 15%, con preferencia del 1% al 10% y con preferencia especial del 2% al 5%.

40 En cuanto al quinto componente, el resto es agua, con preferencia desionizada. En general, el agua se añade en una cantidad del 20% al 70%, con preferencia del 30% al 60% y con preferencia especial del 40% al 55%, porcentaje referido al peso total del concentrado.

45 Los componentes opcionales no esenciales pueden utilizarse en los concentrados de la presente invención como un medio conveniente de incorporación a los productos de belleza y aseo personal. Estos ingredientes opcionales no esenciales son bien conocidos por los expertos, p.ej. los conservantes como el alcohol bencílico, el metil-parabeno, el propil-parabeno y la imidazolidinil-urea; los espesantes y los modificadores de viscosidad, p.ej. los copolímeros de

bloques de óxido de etileno y óxido de propileno, p.ej. ANTAROX F-88 (Rhodia, Inc.), el cloruro sódico, sulfato sódico, polivinil-alcohol y alcohol etílico; los agentes para el ajuste del pH, por ejemplo el ácido cítrico, el ácido succínico, el ácido fosfórico, el hidróxido sódico, el carbonato sódico; los perfumes; los colorantes; y los agentes secuestrantes, por ejemplo el etilendiamina-tetra-acetato disódico. Estos agentes se emplean en general a título individual en cantidades del 0% al 2%, con preferencia del 0,01% al 1,0% en peso del concentrado.

El pH de las composiciones concentradas no es crítico y puede situarse en el intervalo de 2 a 12, con preferencia de 4 a 10 y con preferencia especial de 6 a 8. El pH puede ajustarse empleando un tampón, por ejemplo el ácido cítrico.

El orden de la adición al reactor de mezclado de los componentes individuales del concentrado no es crítico ni tampoco lo es una temperatura razonablemente elevada; sin embargo, el agua y el agente de efecto perleante se mezclarán íntimamente entre 50° y 90°C, con mayor preferencia entre 70° y 80°C con agitación intensa, hasta que se haya emulsionado el agente de efecto perleante. Después se mezclan los tensoactivos no iónicos y anfóteros incorporándose a la mezcla, hasta que esta sea transparente. Se deja enfriar la mezcla a temperatura ambiente. Por lo general se almacena el concentrado a una temperatura de 0°C a 45°C, con preferencia de 15°C a 35°C durante por lo menos un día y con preferencia dos días, con el fin de que despliegue plenamente el efecto perleante.

Las composiciones de aseo y cuidado personal pueden contener además un compuesto de silicona. Tal como se menciona aquí, un compuesto de silicona indica un siloxano no funcionalizado que tiene una viscosidad de 5 a 600.000 cs (centistokes) y con preferencia de 350 a 10.000 cs, a 25°C. Son también útiles las siliconas llamadas "rígidas", descritas en la patente U.S. 4,902,499, incorporada a la presente como referencia, que tienen una viscosidad superior a 600.000 cs a 20° C, p.ej. 700.000 cs y además un peso molecular promedio por lo menos de 500.000. El compuesto silicona es por ejemplo un polidimetilsiloxano, por ejemplo un polidimetilsiloxano lineal terminado en cada extremo con un grupo trimetilsililo. El compuesto silicona puede ser una dimeticona, definida según la CTFA, es decir, un alfa,omega-trimetilsililpolidimetilsiloxano que tenga una viscosidad a 25°C superior a 25 centistokes e inferior a 60.000 centistokes. El compuesto silicona se emplea normalmente en el contexto de un champú y se añade a la composición en una cantidad suficiente para impartir un mejor peinado y una mejor sensación, por ejemplo de suavidad, al cabello después de la aplicación del champú.

El agente de silicona acondicionador del pelo para el uso en la presente tendrá con preferencia una viscosidad de 1.000 a 2.000.000 centistokes a 25°C, con mayor preferencia de 10.000 a 1.800.000, incluso con mayor preferencia de 100.000 a 1.500.000. La viscosidad puede medirse mediante un viscosímetro de capilar de vidrio, definido en el método de ensayo CTM0004 de la empresa Dow Corning Corporate, de fecha 4 de julio de 1970.

El agente de silicona acondicionador del pelo se empleará en las composiciones de champú de la presente en una cantidad del 0,1% al 10% del peso de la composición, con preferencia del 0,5% al 8%, con mayor preferencia del 1% al 5%.

Los líquidos de silicona insolubles, no volátiles, idóneos incluyen a los polialquil-siloxanos, poliaryl-siloxanos, polialquilaril-siloxanos, copolímeros de poliéter-siloxano y mezclas de los mismos. Sin embargo pueden utilizarse también otros líquidos de silicona insolubles, no volátiles, que tengan propiedades acondicionadoras del pelo. El término "no volátil" se emplea aquí para indicar que el material de silicona presenta valores de presión de vapor muy bajos o insignificantes en las condiciones ambientales, tal como es entendido en la técnica. El término "líquido de silicona" indica materiales de silicona fluido, que tienen una viscosidad inferior a 1.000.000 centistokes a 25°C. En general, la viscosidad del líquido se situará entre 5 y 1.000.000 centistokes a 25°C., con preferencia entre 10 y 100.000. El término "silicona" se emplea aquí como sinónimo del término "polisiloxano".

Los polialquilsiloxano líquidos no volátiles que pueden utilizarse incluyen, por ejemplo, a los polidimetil-siloxanos. Estos siloxanos son productos comerciales suministrados, por ejemplo, por General Electric Company con el nombre de VISCASIL por Dow Corning con el nombre de Dow Corning serie 200.

Los líquidos de polialquilaril-siloxano que pueden utilizarse incluyen además, por ejemplo, a los polimetilfenilsiloxanos. Estos siloxanos son productos comerciales suministrados, por ejemplo, por General Electric Company con el nombre de SF 1075 methyl phenyl fluid o por Dow Corning con el nombre de 556 Cosmetic Grade Fluid.

Los copolímeros de poliéter-siloxano que pueden emplearse incluyen, por ejemplo, un dimetilpolisiloxano modificado con poli(óxido de propileno) (p.ej. Dow Corning DC-1248) aunque puedan utilizarse también el óxido de etileno o mezclas de óxido de etileno y óxido de propileno. La cantidad de óxido de etileno y poli(óxido de propileno) tiene que ser suficiente para impedir la solubilidad en agua y la composición de la misma.

Pueden utilizarse también los líquidos de silicona presentes que incluyen a los polialquil- o poliaryl-siloxanos que tienen la estructura indica en la patente US-5,573,709, cuya publicación se incorpora a la presente como referencia;

en ella, R es alquilo o arilo y x es un número entero de 7 a 8.000. "A" significa grupos que bloquean los extremos de las cadenas de silicona.

Los grupos alquilo o arilo sustituidos de la cadena siloxano (R) o de los extremos de las cadenas siloxano (A) pueden tener cualquier estructura, en el supuesto de que las siliconas resultantes continúen siendo líquidas a temperatura ambiente, sean hidrófobas, no sean irritantes, ni tóxicas ni inocuas en cualquier otro sentido cuando se aplican al pelo, sean compatibles con los demás componentes de la composición, sean químicamente estables en las condiciones normales de uso y almacenaje y sean capaces de depositarse y eliminarse del pelo que se pretende acondicionar.

Los grupos A idóneos incluyen al metilo, metoxi, etoxi, propoxi y ariloxi. Los dos grupos R del átomo de silicio pueden ser el mismo grupo o grupos diferentes. Con preferencia, los dos grupos R significan el mismo grupo. Los grupos R idóneos incluyen al metilo, etilo, propilo, fenilo, metilfenilo y fenilmetilo. Las siliconas preferidas son el polidimetil-siloxano, polidietilsiloxano y polimetilfenilsiloxano. Es especialmente preferido el 2,826,551, Geen; U.S. 3,964,500, Drakoff, publicada el 22 de junio de 1976; U.S. 4,364,837, Pader; y la patente británica 849,433, Woolston. Todas estas patentes se incorporan a la presente como referencias. Se incorpora también como referencia la obra Silicon Compounds distribuido por Petrarch Systems, Inc., 1984. Esta referencia aporta un extenso listado (aunque no exclusivo) de siliconas líquidas idóneas.

Otro material de silicona que puede ser especialmente útil en los agentes acondicionadores de silicona es la goma de silicona insoluble. El término "goma de silicona" se emplea aquí para indicar materiales de poliorganosiloxano que tienen una viscosidad a 25°C superior o igual a 1.000.000 centistokes. Petrarch y colaboradores han descrito las gomas de silicona, incluyendo la patente U.S. 4,152,416, de Spitzer y col., publicada el 1 de mayo de 1979 y Noll, Walter, Chemistry and Technology of Silicones, Nueva York, Academic Press, 1968. También describen gomas de silicona los folletos de producto de General Electric que llevan la referencia Silicone Rubber Product Data Sheets SE 30, SE 33, SE 54 y SE 76. Todas estas referencias se incorporan a la presente como referencias. Las "gomas de silicona" tienen normalmente un peso molecular superior a 200.000, por lo general entre 200.000 y 1.000.000. Los ejemplos específicos incluyen al polidimetilsiloxano, los copolímeros de (polidimetilsiloxano) y (metilvinilsiloxano), los copolímeros de poli(dimetilsiloxano)-(difeníl-siloxano)-(metilvinilsiloxano) y mezclas de los mismos.

Con preferencia, el agente de silicona acondicionar de pelo contiene una mezcla de una goma de polidimetilsiloxano que tiene una viscosidad superior a 1.000.000 centistokes y un líquido de polidimetilsiloxano que tiene una viscosidad de 10 centistokes a 100.000 centistokes, la proporción entre la goma y el líquido se sitúa entre 30:70 y 70:30, con preferencia entre 40:60 y 60:40.

Otro ingrediente opcional que puede incluirse en el agente de silicona acondicionador es la resina de silicona. Las resinas de silicona son sistemas de siloxano polimérico muy reticulado. La reticulación se introduce con la incorporación de silanos trifuncionales y tetrafuncionales, con unidades monoméricas monofuncionales o difuncionales o ambas, durante la fabricación de la resina de silicona. Tal como se entiende en la técnica, el grado de reticulación que se requiere para lograr una resina de silicona variará en función de las unidades silano específicas que se incorporan a la resina de silicona. En general se consideran resinas de silicona los materiales de silicona que tienen una concentración suficiente de unidades monoméricas siloxano trifuncionales y tetrafuncionales (y por tanto, un nivel suficiente de reticulación), de modo que solidifican dando lugar a una película rígida y dura. La proporción entre los átomos de oxígeno y los átomos de silicona es un índice del nivel de reticulación de un material de silicona concreto. Los materiales de silicona que tienen menos de 1,1 átomos de oxígeno por cada átomo de silicio serán en general resinas de silicona de la presente. Con preferencia la proporción entre átomos de oxígeno y silicio será por lo menos de 1,2:1,0. Los silanos empleados para la fabricación de resinas de silicona incluyen a los monometil-, dimetil-, monofenil-, difenil-, metilfenil-, monovinil- y metilvinil-clorosilanos y tetra-clorosilano, utilizándose principalmente los silanos sustituidos por metilo. Las resinas preferidas son las que suministra General Electric con el nombre de GE SS4230 y SS4267. Las resinas de silicona que son productos comerciales se suministran en forma no reticulada, en un líquido de silicona volátil o no volátil, de viscosidad baja. Las resinas de silicona para utilizar en la presente pueden suministrarse e incorporarse a las composiciones presentes en dicha forma no reticulada, extremo que los expertos comprenderán fácilmente.

Los antecedentes bibliográficos de las siliconas incluidas las secciones dedicadas a los líquidos, gomas y resinas de silicona así como la fabricación de siliconas se encontrarán en la Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, volumen 15, segunda edición, pp. 204-308, John Wiley & Sons, Inc., 1989, que se incorpora a la presente como referencia.

Los materiales de silicona y las resinas de silicona en particular pueden identificarse de modo conveniente con el sistema de nomenclatura abreviado, que los expertos conocen bien, ya que es la nomenclatura "MDTQ". En este sistema se describe la silicona en función de la presencia de varias unidades de monómeros silano que componen la silicona. Resumiendo, el símbolo M indica la unidad monofuncional $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$; D indica la unidad difuncional $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$; T indica la unidad trifuncional $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{1,5}$; y Q indica la unidad tetra-funcional SiO_2 . Los símbolos prima

de las unidades, p.ej. M', D', T' y Q' indican sustituyentes diferentes del metilo y tienen que definirse específicamente para cada aparición. Los sustituyentes alternativos típicos incluyen grupos del tipo vinilo, fenilo, amina, hidroxilo, etc. La proporción molar entre las distintas unidades, ya sea en términos de subíndices de los símbolos que indican el número total de cada tipo de unidad en la silicona (o en un promedio de la misma), ya sea en proporciones indicadas específicamente en combinación con el peso molecular completan la descripción del material de silicona dentro del sistema MDTQ. Las cantidades molares relativamente altas de T, Q, T' y/o de Q' a D, D', M y/o a M' en una resina de silicona indican niveles elevados de reticulación. Sin embargo, tal como se ha mencionado antes, el nivel global de reticulación puede indicarse también por la proporción entre el oxígeno y el silicio.

Son preferidas las resinas de silicona para el uso en la presente son las resinas MQ, MT, MTQ, MQ y MDTQ. Por lo tanto, el sustituyente preferido de la silicona es el metilo. Son especialmente preferidas las resinas MQ en las que la proporción M:Q es de 0,5:1,0 a 1,5:1,0 y el peso molecular medio de la resina es de 1000 a 10.000.

La proporción ponderal del componente de silicona líquida no volátil y el componente de resina de silicona es de 4:1 a 400:1, con preferencia esta proporción es de 9:1 a 200:1, con mayor preferencia de 19:1 a 100:1, en especial cuando el componente líquido de silicona es un líquido de polidimetilsiloxano o una mezcla de polidimetilsiloxano líquido y polidimetilsiloxano goma, ya descrita anteriormente.

El champú puede contener un tensioactivo detergente. Estos incluyen a los tensioactivos aniónicos, catiónicos, tensioactivos no iónicos, tensioactivos anfóteros, tensioactivos bipolares. Los ejemplos de tensioactivos aniónicos se han descrito en la patente U.S. 5,573,709, cuya publicación completa se incorpora a la presente como referencia. Sin embargo, el champú puede estar esencialmente libre de tensioactivos aniónicos, p.ej. puede contener menos del 0,5% en peso de compuestos que pueden caracterizarse como tensioactivos aniónicos propiamente dichos. Si la formulación no incluye un tensioactivo aniónico, entonces pueden utilizarse también tensioactivos detergentes catiónicos.

Los tensioactivos detergentes no iónicos que pueden utilizarse incluyen a los definidos en sentido lato como compuestos producidos por condensación de grupos óxidos de alqueno (de índole hidrófila) con un compuesto orgánico hidrófobo, que puede ser de índole alifática o alquil-aromática. Los ejemplos de los grupos preferidos de tensioactivos detergentes no iónicos son:

1. Los condensados de poli(óxido de etileno) con alquil-fenoles, p.ej. los productos de condensación de alquil-fenoles que tienen un resto alquilo que contiene de 6 a 20 átomos de carbono en una configuración de cadena ya sea lineal, ya sea ramificada, con óxido de etileno, dicho óxido de etileno estará presente en cantidades iguales a 10 - 60 moles de óxido de etileno por mol de alquil-fenol. El sustituyente alquilo de tales compuestos puede derivarse de un propileno polimerizado, diisobutileno, octano o nonano, por ejemplo.

2. Los derivados de la condensación de óxido de etileno con el producto resultante de la reacción de óxido de propileno y productos de etileno-diamina que pueden ser variables en la composición en función del equilibrio entre los elementos hidrófobos e hidrófilos, que se desee. Por ejemplo, son satisfactorios los compuestos que contienen del 40% al 80% de polioxietileno en peso y tienen un peso molecular de 5.000 a 11.000 resultantes de la reacción de grupos óxido de etileno con una base hidrófoba constituida por el producto de reacción de la etileno-diamina y un exceso de óxido de propileno, dicha base tiene un peso molecular del orden de 2.500 a 3.000.

3. El producto de condensación de alcoholes alifáticos que tienen de 8 a 18 átomos de carbono, en una configuración de cadena ya sea lineal, ya sea ramificada, con óxido de etileno, p.ej. un condensado de alcohol de coco con óxido de etileno que tenga de 10 a 30 moles de óxido de etileno por mol de alcohol de coco, la fracción del alcohol de coco tiene de 10 a 14 átomos de carbono.

4. Los óxidos de amina terciaria de cadena larga, que se ajustan a la siguiente fórmula general:



en la que R¹ contiene un resto alquilo, alqueno o monohidroxialquilo de 8 a 18 átomos de carbono, de 0 a 10 restos óxido de etileno y de 0 a 1 restos glicerilo y R² y R³ contienen de 1 a 3 átomos de carbono y de 0 a 1 grupos hidroxilo, p.ej. restos metilo, etilo, propilo, hidroxietilo o hidroxipropilo. La flecha de la fórmula es la representación convencional de un enlace semipolar. Los ejemplos de óxidos de amina idóneos para el uso en esta invención incluyen al óxido de dimetildodecilamina, óxido de oleildi(2-hidroxietil)amina, óxido de dimetiloctilamina, óxido de dimetil-decilamina, óxido de dimetil-tetradecilamina, óxido de 3,6,9-trioxaheptadecil-dietilamina, óxido de di(2-hidroxietil)-tetradecilamina, óxido de 2-dodeciloxietildimetilamina, óxido de 3-dodeciloxi-2-hidroxipropildi(3-hidroxipropil)amina, óxido de dimetilhexadecilamina.

5. Los óxidos de fosfina terciaria de cadena larga, que se ajustan a la siguiente fórmula general:



en la que R significa un resto alquilo, alqueno o monohidroxialquilo que contiene de 8 a 18 átomos de carbono en longitud de cadena, de 0 a 10 restos óxido de etileno y de 0 a 1 restos glicerilo y R' y R'' son en cada caso grupos alquilo o monohidroxialquilo que contienen de 1 a 3 átomos de carbono. La flecha de la fórmula es la representación convencional de un enlace semipolar. Los ejemplos de óxidos de fosfina idóneos son: el óxido de dodecildimetilfosfina, óxido de tetradecildimetilfosfina, óxido de

tetradecilmetiletilfosfina, óxido de 3,6,9,-trioxaoctadecildimetilfosfina, óxido de cetildimetilfosfina, óxido de 3-dodeciloxi-2-hidroxiopropildi(2-hidroxietyl)fosfina, óxido de estearildimetilfosfina, óxido de cetiletilpropilfosfina, óxido de oleildietilfosfina, óxido de dodecildietilfosfina, óxido de tetradecildietilfosfina, óxido de dodecildipropilfosfina, óxido de dodecildi(hidroxietyl)fosfina, óxido de dodecildi(2-hidroxietyl)fosfina, óxido de tetradecilmetil-2-hidroxiopropilfosfina, óxido de oleildimetilfosfina, óxido de 2-hidroxi-dodecildimetilfosfina.

6. Los sulfóxidos de dialquilo de cadena larga, que contienen un resto alquilo o hidroxialquilo de cadena corta de 1 a 3 átomos de carbono (normalmente el metilo) y una cadena larga hidrófoba, que incluyen restos alquilo, alqueno, hidroxialquilo o cetoalquilo que contienen de 8 a 20 átomos de carbono, de 0 a 10 restos óxido de etileno y de 0 a 1 restos glicerilo. Los ejemplos incluyen: al sulfóxido de octadecil-metilo, sulfóxido de 2-cetotridecil-metilo, sulfóxido de 3,6,9,-trioxaoctadecil-2-hidroxietyl, sulfóxido de dodecil-metilo, sulfóxido de oleil-3-hidroxiopropilo, sulfóxido de tetradecil-metilo, sulfóxido de 3-metoxitridecil-metilo, sulfóxido de 3-hidroxitridecil-metilo, sulfóxido de 3-hidroxi-4-dodeciloxibutil-metilo.

Los tensioactivos detergentes bipolares se ilustran con los que ya se han descrito ampliamente como derivados de compuestos de amonio, fosfonio y sulfonio alifático cuaternario, en los que los restos alifáticos pueden tener cadena lineal o ramificada y uno de los sustituyentes alifáticos contiene de 8 a 18 átomos de carbono y uno contiene un grupo aniónico, p.ej. carboxi, sulfonato, sulfato, fosfato o fosfonato. La fórmula general de estos compuestos se encontrará en la patente U.S. 5,573,709, que se incorpora a la presente como referencia, en la que R² contiene un resto alquilo, alqueno o hidroxialquilo de 8 a 18 átomos de carbono, de 0 a 10 restos óxido de etileno y de 0 a 1 restos glicerilo; Y se elige entre el grupo formado por los átomos de nitrógeno, fósforo y azufre; R³ es un resto alquilo o monohidroxialquilo que contiene de 1 a 3 átomos de carbono; X es 1 cuando Y es un átomo de azufre y 2 cuando Y es un átomo de nitrógeno o de fósforo; R⁴ es un resto alqueno o hidroxialqueno de 1 a 4 átomos de carbono y Z es un resto elegido entre el grupo formado por los restos carboxilato, sulfonato, sulfato, fosfonato y fosfato.

Los ejemplos de estos tensioactivos incluyen:

butano-1-carboxilato de 4-[N,N-di(2-hidroxietyl)-N-octadecilamonio];
 3-hidroxi-pentano-1-sulfato de 5-[S-3-hidroxiopropil-S-hexadecilsulfonio];
 2-hidroxi-propano-1-fosfato de 3-[P,P-dietil-P-3,6,9-trioxa-tetradecoxilfosfonio];
 propano-1-fosfonato de 3-[N,N-dipropil-N-3-dodecoxi-2-hidroxiopropilamonio];
 propano-1-sulfonato de 3-(N,N-dimetil-N-hexadecilamonio);
 2-hidroxi-propano-1-sulfonato de 3-(N,N-dimetil-N-hexadecilamonio);
 butano-1-carboxilato de 4-[N,N-di(2-hidroxietyl)-N-(2-hidroxi-dodecil)amonio];
 propano-1-fosfato de 3-[S-etil-S-(3-dodecoxi-2-hidroxiopropil)sulfonio];
 propano-1-fosfonato de 3-[P,P-dimetil-P-dodecilfosfonio]; y
 2-hidroxi-pentano-1-sulfato de 5-[N,N-di(3-hidroxiopropil)-N-hexadecilamonio].

Otros tensioactivos bipolares, por ejemplo las betaínas, pueden ser útiles para la presente invención. Los ejemplos de betaínas útiles para la presente incluyen las (alquilo superior)-betaínas, por ejemplo la coco-dimetil-carboximetil-betaína, cocoamidopropil-betaína, cocobetaína, lauril-amidopropil-betaína, oleil-betaína, lauril-dimetil-carboximetil-betaína, lauril-dimetil-alfacarboxietil-betaína, cetil-dimetil-carboximetil-betaína, lauril-bis-(2-hidroxietyl)-carboximetil-betaína, estearil-bis-(2-hidroxiopropil)-carboximetil-betaína, oleil-dimetil-gamma-carboxiopropil-betaína y lauril-bis-(2-hidroxiopropil)alfa-carboxietil-betaína. Son también útiles para esta invención las sulfobetaínas pueden representarse mediante la coco-dimetil-sulfopropil-betaína, estearil-dimetil-sulfopropil-betaína, lauril-dimetil-sulfoetil-betaína, lauril-bis-(2-hidroxietyl)-sulfopropil-betaína y similares; amidobetaínas y amidosulfobetaínas, en las que el resto RCONH(CH₂)₃ está unido al átomo de nitrógeno de la betaína. Las betaínas preferidas para el uso en las composiciones presentes son la cocoamidopropil-betaína, cocobetaína, lauril-amidopropil-betaína y oleil-betaína.

Los ejemplos de tensioactivos detergentes anfóteros, que pueden utilizarse en las composiciones de la presente invención, son aquellos que ya se han descrito ampliamente como derivados de aminas alifáticas secundarias y terciarias, en los que el resto alifático puede tener cadena lineal o ramificada y en los que uno de los sustituyentes alifáticos contiene de 8 a 18 átomos de carbono y uno contiene un grupo aniónico solubilizante en agua, p.ej. carboxi, sulfonato, sulfato, fosfato o fosfonato. Los ejemplos de compuestos incluidos dentro de esta definición son el 3-dodecil-aminopropionato sódico, 3-dodecilaminopropanosulfonato sódico, lauril-sarcosinato sódico, N-alquiltaurinas como las que se obtienen por reacción de la dodecilamina con isetionato sódico con arreglo al método descrito en la patente U.S. 2,658,072, ácidos N-(alquilo superior)-aspárticos por ejemplo los obtenidos con arreglo al método descrito en la patente U.S. 2,438,091 y los productos suministrados con la marca registrada "MIRANOL" TM y descritos en la patente U.S. 2,528,378. Otro tensioactivo detergente opcional para el uso en las composiciones de la presente invención es el cocoanfocarboxi-glicinato.

Los champús más preferidos de la presente invención contienen combinaciones de tensioactivos anfóteros, tensioactivos bipolares y tensioactivos no iónicos y están esencialmente exentos de tensioactivos aniónicos. Los champús contienen normalmente del 0% al 6% de tensioactivos anfóteros, del 0% al 8% de tensioactivos bipolares,

del 0% al 14% de alquil-sulfatos etoxilados y del 0% al 10% de un tensioactivo aniónico opcional, p.ej. del 3% al 7% de alquil-sulfatos, con una cantidad total de tensioactivos del 10% al 25%.

- Los sistemas formulados de champú y jabón de la presente invención pueden contener un gran número de componentes opcionales no esenciales, idóneos para hacer que las composiciones resulten más aceptables. Tales ingredientes opcionales convencionales son bien conocidos de los expertos, p.ej. conservantes, por ejemplo el alcohol bencílico, el metil-parabeno, el propil-parabeno y la imidazolidinil-urea; tensioactivos catiónicos, por ejemplo el cloruro de cetil-trimetil-amonio, el cloruro de lauril-trimetil-amonio, el cloruro de tricetil-metil-amonio, el cloruro de estearildimetil-bencil-amonio y el cloruro de di(sebo parcialmente hidrogenado)dimetilamonio; espesantes y modificadores de la viscosidad, por ejemplo polímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno, p.ej. ANTAROX F-88 (Rhodia, Inc.), cloruro sódico, sulfato sódico, polivinil-alcohol y alcohol etílico; agentes para ajustar el pH, por ejemplo el ácido cítrico, el ácido succínico, ácido fosfórico, hidróxido sódico, carbonato sódico; perfumes; colorantes; y agentes secuestrantes, por ejemplo el etilenodiamina-tetra-acetato disódico. Estos agentes se emplean en general a título individual en cantidades del 0,01% al 10%, con preferencia del 0,5% al 5,0% del peso de la composición.
- 15 Los champús pueden incluir también agentes anticaspa, por ejemplo las sales de piritona, con preferencia la piritona de cinc, descrita en la solicitud de patente PCT que lleva el número PCT/US98/04139, depositada el 4 de marzo de 1998 y publicada como WO 98/41505, que se incorpora a la presente en su totalidad como referencia.

Productos depilatorios de aseo personal

- El intensificador de espuma de la presente invención puede emplearse también en geles de afeitado y cremas de afeitado que formen espuma. Los geles de afeitado que forman espuma posteriormente se han descrito en las patentes U.S. 5,902,778 de Hartmann y col.; 5,858,343 de Szymczak; y 5,853,710 de Dehan y col., todas ellas se incorporan a la presente en su totalidad como referencias. Las cremas de afeitado que forman espuma se han descrito en las patentes U.S. 5,686,024 de Dahanayake y col.; 5,415,860 de Beucherie y col.; 5,902,574 de Stoner y col.; y 5,104,643 de Grollier y col., todas ellas se incorporan a la presente en su totalidad como referencias.
- 25 El intensificador de espuma es también útil en un depilatorio de tipo espuma. Un ejemplo de depilatorio de espuma se ha descrito en la patente U.S. 4,734,099 de Cyprien.

Composiciones y métodos de uso de detergentes de lavandería

- Además de los polímeros de la presente invención (empleados como agentes de eliminación de suciedad), los detergentes de lavandería de la presente invención (para el lavado manual o a máquina) incluyen además ingredientes complementarios. Se ha descrito un gran número de ingredientes detergentes complementarios de lavandería en la publicación internacional PCT que lleva el número WO 98/39401, que se incorpora a la presente en su totalidad como referencia.
- 35 En general, las composiciones de detergentes de lavandería son granulados sólidos, líquidos o geles y contienen un cantidad principal en peso de detergente y una cantidad inferior de polímero para la eliminación de la suciedad según la presente invención. Además, en general el método de lavado de textiles de la presente invención consta del lavado de un artículo textil en un medio de lavado formado por una cantidad principal en peso de agua y una cantidad inferior en peso de detergente y una segunda cantidad inferior en peso de un polímero de eliminación de la suciedad. Pueden estar presentes además cantidades menores de componentes complementarios.

I. Compuestos de aminoalquil/alcoxisilano-silicona

- 40 Uno de los componentes auxiliares de las composiciones y métodos de esta invención es un compuesto aminosilicona, por ejemplo un compuesto aminosilicona de la fórmula:

5 sustancias portadoras incluyen a las tierras de diatomeas, p.ej. Celite, marca registrada (Johns Manville Corp., Denver, Col.) y las arcillas de esmectita, por ejemplo las saponitas y las arcillas coloidales de montmorillonita, por ejemplo el Veegum, marca registrada y Van Gel, marca registrada (Vanderbilt Minerals, Murray, KY) o el Magnabrite, marca registrada (American Colloid Co., Skokie, IL). Las sustancias vehiculares que son silicatos sintéticos incluyen a los silicatos de calcio hidratados, Micro-Cel, marca registrada, y el silicato magnésico hidratado, Celkate, marca registrada (Seegot, Inc., Parsippany, NJ). Cabe mencionar también los materiales soporte inosilicatos, por ejemplo los metasilicatos cálcicos de origen natural, por ejemplo la wollastonita, suministrada en forma de NYAD, marca registrada, serie wollastonita (Processed Minerals Inc., Willsboro, NY). Pueden mencionarse también como sustancias vehiculares las arcillas de silicato sódico-magnésico sintéticos, las arcillas hectorita y las sílices calcinadas. Las sustancias soporte pueden presentarse en forma de material finamente dividido, de un diámetro medio de partícula inferior a 0,1 micras. Los ejemplos de estas sustancias portadoras son la sílice calcinada y la sílice precipitada; estos materiales tienen en general una superficie específica (BET) de aprox. 40 m²/g.

15 Las arcillas que son elementos especialmente útiles de las composiciones y métodos de esta invención son las que cooperan con los compuestos de silicona para lavar la ropa y tejidos mejor de lo que cabría esperar de las acciones de los componentes individuales de las composiciones detergentes. Tales arcillas incluyen a las arcillas que contienen montmorillonita, que tienen propiedades hinchantes (en agua) y que tienen la estructura de esmectita. Es típica de las arcillas esmectitas para uso en la presente invención la bentonita y normalmente las bentonitas óptimas son las que tienen una capacidad sustancial de hinchamiento en agua, por ejemplo las bentonitas sódicas, las bentonitas potásicas o que son hinchables en presencia de iones sodio o potasio, por ejemplo las bentonitas cálcicas. Estas bentonitas hinchables se conocen también como bentonitas occidentales o de Wyoming, que son esencialmente bentonitas sódicas. Otras bentonitas, por ejemplo la bentonita cálcica, normalmente no son hinchables. Entre las bentonitas preferidas están la sódica y la potásica, que normalmente son hinchables, y la cálcica y la magnésica, que normalmente no son hinchables, pero pueden convertirse en hinchables. Entre ellas es preferible emplear las bentonitas cálcica (en la que está presente una fuente de sodio) y la sódica. Las bentonitas empleadas no se limitan a las que se producen en los Estados Unidos de América, por ejemplo la bentonita de Wyoming, sino que pueden emplearse también las obtenidas en Europa, incluyendo Italia y España, por ejemplo la bentonita cálcica, que puede convertirse en bentonita sódica por tratamiento con carbonato sódico o puede emplearse como bentonita cálcica. Normalmente, la arcilla tendrá un alto contenido de montmorillonita y un bajo contenido de cristobalita y/o cuarzo. Además, otras arcillas esmectita que contienen montmorillonita, que tienen propiedades similares a las de las bentonitas aquí descritas, pueden sustituir total o parcialmente a las bentonitas aquí descritas, pero normalmente la arcilla será una bentonita sódica con alto contenido de montmorillonita y bajo contenido de cristobalita y de cuarzo.

35 Las bentonitas hinchables y las arcillas operativamente similares tienen tamaños de partícula acabados del intervalo micrométrico, p.ej. de 0,01 a 20 micras y de tamaños de partícula reales inferiores a 100 o a 150 micras, por ejemplo de 40 a 150 micras o de 45 a 105 micras. Estos intervalos de tamaños de aplican también a las sustancias soporte (builders) de tipo zeolita, que se describirán a continuación. La bentonita y otras arcillas hinchables adecuadas pueden aglomerarse para formar tamaños de partícula mayor, por ejemplo de 2 a 3 mm de diámetro.

La proporción entre el compuesto aminosilicona y el material portador se situará normalmente entre 0,001 y 2, con mayor frecuencia entre 0,02 y 0,5 y de modo muy típico entre 0,1 y 0,3.

40 III. Detergentes

Los métodos y composiciones de este detergente de lavandería de la invención emplean todos un detergente y opcionalmente otros ingredientes funcionales. Los ejemplos de detergentes y otros ingredientes funcionales que pueden utilizarse se han descrito en el documento U.S. que lleva el número de serie 08/726,437, depositado el 4 de octubre de 1996, cuya publicación se incorpora a la presente como referencia. El detergente puede elegirse entre una gran variedad de agentes tensioactivos.

A. Tensioactivos no iónicos

Los tensioactivos no iónicos, incluidos los que tienen un HLB de 5 a 17, son bien conocidos en la técnica de la detergencia. Los ejemplos de tales tensioactivos se enumeran en la patente U.S. 3,717,630, de Booth, publicada el 20 de febrero de 1973 y la patente U. S. 3,332,880, de Kessler y col., publicada el 25 de julio de 1967, ambas se incorporan a la presente como referencia. Los ejemplos no limitantes de tensioactivos no iónicos idóneos, que pueden utilizarse en la presente invención son los siguientes:

55 (1) Los condensados de poli(óxido de etileno) con alquil-fenoles. Estos compuestos incluyen los productos de condensación de alquil-fenoles que tienen un resto alquilo que contiene de 6 a 12 átomos de carbono en una configuración de cadena lineal o ramificada con óxido de etileno, dicho óxido de etileno está presente en una cantidad igual a 5 - 25 moles de óxido de etileno por mol de alquil-fenol. El sustituyente alquilo de tales compuestos puede derivarse, por ejemplo, de propileno polimerizado, diisobutileno y similares. Los ejemplos

de compuestos de este tipo incluyen al nonil-fenol condensado con unos 9,5 moles de óxido de etileno por mol de nonil-fenol; el dodecilfenol condensado con unos 12 moles de óxido de etileno por mol de fenol; dinonil-fenol condensado con unos 15 moles de óxido de etileno por mol de fenol; y diisooctil-fenol condensado con unos 15 moles de óxido de etileno por mol de fenol. Los tensioactivos no iónicos de este tipo que son productos comerciales incluyen al Igepal CO-630, suministrado por Rhodia, Inc. y Triton X-45, X-114, X-100 y X-102, todos ellos suministrados por Union Carbide.

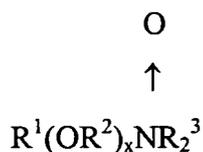
(2) Los productos de condensación de alcoholes alifáticos con 1 - 25 moles de óxido de etileno. La cadena alquilo del alcohol alifático puede ser lineal o ramificada, primaria o secundaria y por lo general contiene de 8 a 22 átomos de carbono. Los ejemplos de tales alcoholes etoxilados incluyen el producto de condensación del alcohol miristílico con unos 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol; y el producto de condensación de unos 9 moles de óxido de etileno con alcohol de coco (una mezcla de alcoholes grasos de cadenas alquilo de longitud variable, entre 10 y 14 átomos de carbono). Los ejemplos de tensioactivos no iónicos de este tipo que son productos comerciales incluyen al Tergitol 15-S-9, suministrado por Union Carbide Corporation, Neodol 45-9, Neodol 23-6,5, Neodol 45-7 y Neodol 45-4, suministrados por Shell Chemical Company.

(3) Los productos de condensación de óxido de etileno con una base hidrófoba formados por condensación de óxido de propileno con propilenglicol. La porción hidrófoba de estos compuestos tiene normalmente un peso molecular de 1500 a 1800 y no presenta solubilidad en agua. La adición de restos polioxietileno a esta porción hidrófoba tiende a aumentar la solubilidad de la molécula en agua en su conjunto y se mantiene el carácter líquido del producto hasta el punto en el que el contenido de polioxietileno se sitúa en torno a 50% del peso total del producto de condensación, que equivale a la condensación con hasta 40 moles de óxido de etileno. Los ejemplos de compuestos de este tipo incluyen ciertos productos comerciales de los tensioactivos Pluronic, suministrados por Wyandotte Chemical Corporation.

(4) Los productos de condensación de óxido de etileno con el producto resultante de la reacción de óxido de propileno con etilendiamina. El resto hidrófobo de estos productos está formado por el producto de reacción de la etilendiamina con un exceso de óxido de propileno, dicho resto tiene un peso molecular de 2500 a 3000. Se condensa este resto hidrófobo con óxido de etileno hasta el punto que el producto de condensación contenga del 40% al 80% en peso de polioxietileno y tenga un peso molecular de 5.000 a 11.000. Los ejemplos de este tipo de tensioactivo no iónico incluyen a ciertos productos comerciales de los compuestos Tetronic, suministrados por Wyandotte Chemical Corporation.

(5) Los tensioactivos detergentes no iónicos semipolares incluyen óxidos de amina solubles en agua que contienen un resto alquilo de 10 a 18 átomos de carbono y 2 restos que se eligen entre el grupo formado por grupos alquilo y grupos hidroxialquilo que contienen de 1 a 3 átomos de carbono; los óxidos de fosfina solubles en agua que contienen un resto alquilo de 10 a 18 átomos de carbono y 2 restos que se eligen entre el grupo formado por grupos alquilo y grupos hidroxialquilo que contienen de 1 a 3 átomos de carbono; y sulfóxidos solubles en agua que contienen un resto alquilo de 10 a 18 átomos de carbono y un resto alquilo elegido el grupo formado por los restos alquilo e hidroxialquilo que tienen de 1 a 3 átomos de carbono.

Los tensioactivos detergentes no iónicos semipolares preferidos son los tensioactivos detergentes de tipo óxido de amina que tienen la fórmula:



en la que R^1 es un resto alquilo, hidroxialquilo o alquil-fenilo o mezclas de los mismos, que contienen de 8 a 22 átomos de carbono. R^2 es un resto alquilenol o hidroxialquilenol que contiene de 2 a 3 átomos de carbono o mezclas de los mismos, x es un número de 0 a 3 y cada R^3 es un resto alquilo o hidroxialquilo que contiene de 1 a 3 átomos de carbono o un resto poli(óxido de etileno) que contiene más de uno y hasta 3 restos óxido de etileno y dichos restos R^3 pueden estar unidos entre sí, p.ej. mediante un átomo de oxígeno o nitrógeno para formar una estructura de anillo.

Los tensioactivos detergentes de tipo óxido de amina preferidos son los óxidos de (alquilo $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$)-dimetil-amina, óxido de (alquilo $\text{C}_8\text{-C}_{18}$)-dihidroxi-etil-amina y óxido de (alcoxi $\text{C}_8\text{-C}_{12}$)-etil-dihidroxi-etil-amina.

Como tensioactivos detergentes no iónicos (1)-(4) pueden utilizarse los tensioactivos detergentes no iónicos etoxilados convencionales y mezclas de los mismos.

Los tensioactivos no iónicos de tipo etoxilato de alcohol preferidos para utilizar en las composiciones de las formulaciones líquidas, en polvo y en forma de gel son biodegradables y tienen la fórmula



5 en la que R es una cadena alquilo primaria o secundaria de 8 a 22, con preferencia de 10 a 20 átomos de carbono y n es un promedio de 2 a 12, en especial de 2 a 9. Los tensioactivos no iónicos tienen un HLB (equilibrio hidrófilo/lipófilo) de 5 a 17, con preferencia de 6 a 15. El HLB se define con detalle en la obra *Nonionic Surfactants*, de M.J. Schick, Marcel Dekker, Inc., 1966, páginas 606-613, que se incorpora a la presente como referencia.

En los tensioactivos no iónicos preferidos, n es un número de 3 a 7. Los etoxilatos de alcoholes lineales primarios (p.ej. etoxilatos de alcoholes producidos a partir de alcoholes orgánicos que contienen un 20% de isómeros ramificados con 2-metilo, productos comerciales de Shell Chemical Company que se suministran con la marca registrada Neodol) son preferidos desde el punto de vista de la eficacia.

10 Los tensioactivos no iónicos especialmente preferidos para el uso en formulaciones líquidas, en polvo o en forma de gel, incluyen el producto de condensación de un alcohol C₁₀ con 3 moles de óxido de etileno; el producto de condensación de alcohol de sebo con 9 moles de óxido de etileno; el producto de condensación de alcohol de coco con 5 moles de óxido de etileno; el producto de condensación de alcohol de coco con 6 moles de óxido de etileno; el producto de condensación de un alcohol C₁₂ con 5 moles de óxido de etileno; el producto de condensación de un alcohol C₁₂₋₁₃ con 6,5 moles de óxido de etileno y el mismo producto de condensación que se arrastra en la destilación para eliminar sustancialmente todas las fracciones de etoxilato inferior y fracciones no etoxiladas; el producto de condensación de un alcohol C₁₂₋₁₃ con 2,3 moles de óxido de etileno y el mismo producto de condensación que se arrastra para eliminar sustancialmente todas las fracciones de etoxilato inferior y fracciones no etoxiladas; el producto de condensación de alcohol C₁₂₋₁₃ con 9 moles de óxido de etileno; el producto de condensación de alcohol C₁₄₋₁₅ con 2,25 moles de óxido de etileno; el producto de condensación de alcohol C₁₄₋₁₅ con 4 moles de óxido de etileno; el producto de condensación de alcohol C₁₄₋₁₅ con 7 moles de óxido de etileno; y el producto de condensación de alcohol C₁₄₋₁₅ con 9 moles de óxido de etileno. En cuanto a las formulaciones de jabón en barra, los tensioactivos no iónicos son con preferencia sólidos a temperatura ambiente de punto de fusión superior a 25°C, con preferencia superior a 30°C. Las composiciones de la presente invención en forma de barra fabricadas con tensioactivos no iónicos de punto de fusión bajo son por lo general demasiado blandas, no cumplen los requisitos de rigidez de barra de la presente invención.

Además si aumenta la cantidad de tensioactivo no iónico, es decir, si es superior al 20% en peso de tensioactivo, entonces la barra tiene por lo general una consistencia aceitosa.

30 Los ejemplos de tensioactivos no iónicos utilizables en la presente, pero sin limitarse a las formulaciones de barra, incluyen los ésteres de ácidos grasos con glicerina y poliglicerina, los ésteres de ácidos grasos con sorbita y sucrosa, los éteres de alquilo y alquil-alilo con polioxietileno, el alcohol de lanolina y polioxietileno, los ésteres de ácidos grasos con glicerina y polioxietileno-glicerina, los ésteres de ácidos grasos con polioxietileno-propilenglicol y sorbita, el polioxietileno-lanolina, el aceite de ricino o los derivados de aceite de ricino hidrogenado, las amidas de ácidos grasos con polioxietileno, las alquil-aminas con polioxietileno, alquilpirrolidona, glucamidas, alquilpoliglucósidos y mono- y dialcanol-amidas.

Los ésteres de glicerina y poliglicerina de ácidos grasos típicos así como los ésteres de ácidos grasos con sorbita y sucrosa típicos, las amidas de ácidos grasos y los copolímeros de bloques de poli(óxido de etileno)/poli(óxido de propileno) se han descrito en la patente U.S. 5,510,042, de Hartman y col., que se incorpora a la presente como referencia.

40 Los derivados de aceite de ricino son por ejemplo el aceite de ricino etoxilado. Nótese que también son adecuados otras grasas, aceites y ceras naturales etoxiladas.

Las midas de ácidos grasos con polioxietileno se obtienen por etoxilación de amidas de ácidos grasos con uno o dos moles de óxido de etileno o por condensación de mono- o dietanol-aminas con ácidos grasos.

45 Las alquil-aminas con polioxietileno incluyen las de la fórmula: RNH-(CH₂CH₂O)_n-H, en la que R es alquilo de C₆ a C₂₂ y n es un número de 1 a 100.

Las monoalcanol-amidas incluyen las de la fórmula: RCONHR¹OH, en la que R es alquilo de C₆ a C₂₂ y R¹ es alquilenno de C₁ a C₆. Las dialcanol-amidas son normalmente mezclas de:

dietanolamida: RCON(CH₂CH₂OH)₂;

éster de amida: RCON(CH₂CH₂OH)-CH₂CH₂OOCR;

50 éster de amina: RCOOCH₂CH₂NHCH₂CH₂OH; y

jabón de amina: RCOOH₂N(CH₂CH₂OH)₂,

en las que R de las fórmulas anteriores es un alquilo de 6 a 22 átomos de carbono.

Los ejemplos de tensioactivos preferidos pero limitantes de los productos detergentes en barra son los siguientes:

Alcoxilatos de alcoholes primarios de cadena lineal

5 Los deca-, undeca-, dodeca-, tetradeca- y pentadeca-etoxilatos de n-hexadecanol y n-hexadecanol y n-octadecanol que tienen un HLB dentro del intervalo aquí indicado son útiles como tensioactivos no iónicos en el contexto de esta invención.

10 Los alcoholes primarios etoxilados ilustrativos, útiles para la presente como tensioactivos no iónicos convencionales de las composiciones son el n-C₁₈ EO(10); n-C₁₄EO(13); y n-C₁₀EO(11). Los etoxilatos de alcoholes naturales o sintéticos mixtos del intervalo de longitudes de cadena del "sebo" son también útiles para la presente. Los ejemplos específicos de estos materiales incluyen al alcohol de sebo-EO(11), alcohol de sebo-EO(18) y alcohol de sebo-EO(25).

Alcoxilatos de alcohol secundario de cadena lineal

15 Los deca-, undeca-, dodeca-, tetradeca-, pentadeca-, octadeca- y nonadeca-etoxilatos de 3-hexadecanol, 2-octadecanol, 4-eicosanol y 5-eicosanol que tienen un HLB dentro del intervalo aquí indicado son útiles como tensioactivos no iónicos en el contexto de esta invención. Los alcoholes secundarios etoxilados ilustrativos, útiles para la presente, son el 2-C₁₆ EO(11); 2-C₁₀ EO(11); y 2-C₁₆ EO(14).

Alcoxilatos de alquil-fenol

20 Al igual que en el caso de los alcoxilatos de alcoholes, los de hexa- a octadeca-etoxilatos de fenoles alquilados, en especial de alquilfenoles monohídricos, que tienen un HLB dentro del intervalo aquí indicado son útiles como tensioactivos no iónicos convencionales para las composiciones presentes. Los de hexa- a octadeca-etoxilatos de p-tridecilfenol, m-pentadecilfenol y similares, son útiles para la presente. Los alquilfenoles etoxilados ilustrativos, útiles para las mezclas presentes son: el p-tridecilfenol EO(11) y p-pentadecilfenol EO(18). Es especialmente preferido el nonil-nonoxinol-49 conocido como Igepal[®] DM-880 de Rhodia, Inc.

25 Tal como se emplea aquí y se reconocen de modo general en la técnica, un grupo fenileno en la fórmula no iónica es equivalente a un grupo alquileo que contenga de 2 a 4 átomos de carbono. Para los fines presentes, los tensioactivos no iónicos que contienen un grupo fenileno se considera que contienen un número equivalente de átomos de carbono calculado como suma de átomos de carbono del resto alquilo más unos 3,3 átomos de carbono por cada grupo fenileno.

Alcoxilatos olefínicos

30 Los alqueni-alcoholes, tanto primarios como secundarios, y los alqueni-fenoles equivalentes a los descritos inmediatamente antes pueden etoxilarse para que alcancen un HLB dentro del intervalo aquí indicado y utilizarse como tensioactivos no iónicos convencionales en las composiciones presentes.

Alcoxilatos de cadena ramificada

Los alcoholes primarios y secundarios de cadena ramificada, que están disponibles, pueden etoxilarse y emplearse como tensioactivos no iónicos convencionales en las composiciones presentes.

35 Los tensioactivos no iónicos etoxilados anteriores son útiles en las composiciones presentes, solos o en combinación y el término "tensioactivo no iónico" abarca a los agentes tensioactivos no iónicos mixtos.

Alquilpolisacáridos

Otros tensioactivos no iónicos idóneos de esta invención incluyen a los alquilpolisacáridos, con preferencia alquilpoliglucósidos de la fórmula:

40 $RO(C_nH_{2n}O)_t(Z)_x$

en la que

Z se deriva de la glucosa;

R es un grupo hidrófobo elegido entre el grupo formado por un resto alquilo C₁₀-C₁₈, con preferencia C₁₂-C₁₄, un resto alquil-fenilo, un resto hidroxialquilo, un resto hidroxialquilfenilo y mezclas de los mismos;

n es el número 2 ó 3; con preferencia el 2;
 t es un número de 0 a 10; con preferencia el 0; y
 x es un número de 1,5 a 8; con preferencia de 1,5 a 4; con mayor preferencia de 1,6 a 2,7.

- 5 Estos tensioactivos se han descrito en las patentes U.S. 4,565,647, de Llenado, publicada el 21 de enero de 1986; 4,536,318, de Cook y col., publicada el 20 de agosto de 1985; 4,536,317, de Llenado y col., publicada el 20 de agosto de 1985; 4,599,188 de Llenado, publicada el 8 de julio de 1986; y 4,536,319, de Payne, publicada el 20 de agosto de 1985; todas ellas se incorporan a la presente como referencias.

Las composiciones de la presente invención pueden contener también mezclas de los anteriores tensioactivos no iónicos.

- 10 Una revisión en profundidad de los tensioactivos no iónicos para productos detergentes de barra y líquidos se ha presentado en las patentes U.S. 5,510,042, de Hartman y col. y 4,483,779, de Llenado y col., que se incorporan a la presente como referencias.

B. Tensioactivos aniónicos

- 15 Los tensioactivos aniónicos incluyen cualquiera de los restos hidrófobos conocidos unidos a un resto solubilizador polar carboxilato, sulfonato, sulfato o fosfato, incluidas las sales. Las sales pueden ser la sal sódica, potásica, amónica y de amina de dichos tensioactivos. Los tensioactivos aniónicos útiles pueden ser productos orgánicos de reacción en medio ácido sulfúrico que tienen un su estructura molecular un resto alquilo que contiene de 8 a 22 átomos de carbono y un resto éster de ácido sulfónico o de ácido sulfúrico o mezclas de los mismos. (Se incluye en el término "alquilo" es la porción alquilo de los restos acilo.) Los ejemplos de este grupo de tensioactivos detergentes
 20 sintéticos, que pueden utilizarse en la presente invención, son los alquil-sulfatos, en especial los obtenidos por sulfatación de alcoholes superiores (C_8 - C_{18} átomos de carbono) producidos a partir de glicéridos de sebo o aceite de coco; y alquil-benceno-sulfonatos.

- 25 Otros tensioactivos aniónicos útiles para la presente incluyen los ésteres de ácidos grasos alfa-sulfonados que contienen con preferencia de 6 a 20 átomos de carbono en el grupo éster; los ácidos 2-aciloxialcano-1-sulfónicos que contienen con preferencia de 2 a 9 átomos de carbono en el grupo acilo y de 9 a 23 átomos de carbono en el resto alcano; alquil-éter-sulfatos que contienen con preferencia de 10 a 20 átomos de carbono en resto alquilo y de 1 a 30 moles de óxido de etileno; los sulfonatos olefínicos que contienen con preferencia de 12 a 24 átomos de carbono; y los beta-alquiloxi-alcano-sulfonatos que contienen con preferencia de 1 a 3 átomos de carbono en el resto alquilo y de 8 a 20 átomos de carbono en el resto alcano.

- 30 Los tensioactivos aniónicos basados en ácidos grasos superiores, es decir, los "jabones", son tensioactivos aniónicos útiles para la presente. Los ácidos grasos superiores que contienen de 8 a 24 átomos de carbono y con preferencia de 10 a 20 átomos de carbono y los jabones de coco y de sebo pueden utilizarse también en la presente como inhibidores de la corrosión.

- 35 Los tensioactivos orgánicos aniónicos solubles en agua preferidos para la presente incluyen los (alquilo lineal)-benceno-sulfonatos que contienen de 10 a 18 átomos de carbono en el resto alquilo; (alquilo ramificado)-benceno-sulfonatos que contienen de 10 a 18 átomos de carbono en el resto alquilo; los (alquilo del grupo sebo)-sulfatos; los (alquilo del grupo coco)-gliceril-sulfonatos; alquil-éter-sulfatos (etoxilados) en los que el resto alquilo contiene de 12 a 18 átomos de carbono y el grado medio de etoxilación varía entre 1 y 12, en especial entre 3 y 9; los productos de condensación de alcohol de sebo sulfatados que tienen de 3 a 12, en especial de 6 a 9 moles de óxido de etileno; y
 40 los sulfonatos olefínicos que contienen de 14 a 16 átomos de carbono.

- Los tensioactivos aniónicos específicamente preferidos para el uso presente incluyen: los (alquil C_{10} - C_{14} lineal)-benceno-sulfonatos (LAS); los (alquil C_{10} - C_{14} ramificado)-benceno-sulfonatos (ABS); los (alquilo de sebo)-sulfatos, los (alquilo de coco)-gliceril-éter-sulfonatos; los productos de condensación sulfatados de alcoholes de sebo mixtos C_{10} - C_{18} que contienen de 1 a 14 moles de óxido de etileno; y las mezclas de ácidos grasos superiores que contienen
 45 de 10 a 18 átomos de carbono.

- Hay que reconocer que los tensioactivos aniónicos anteriores pueden utilizarse por separado o como mezclas en las formulaciones presentes. Además, las calidades comerciales de los tensioactivos pueden contener componentes que no interfieran, por ejemplo productos secundarios de la fabricación. Por ejemplo, los alcaril-sulfonatos comerciales, con preferencia C_{10} - C_{14} , pueden contener alquil-benceno-sulfonatos, alquil-tolueno-sulfonatos, alquil-naftaleno-sulfonatos y alquil-poli-benceno-sulfonatos. Dichos materiales y mezclas de los mismos se contemplan
 50 plenamente para el uso presente.

Otros ejemplos de tensioactivos aniónicos para el uso presente incluyen a los jabones de ácidos grasos, ácidos éter-carboxílicos y sales de los mismos, sales alcano-sulfonato, sales de α -olefina-sulfonato, sales sulfonato de ésteres de ácidos grasos superiores, sales éster sulfato de alcoholes superiores o sales éter-éster, ésteres fosfato de alquilo, con preferencia ésteres fosfato de alcoholes superiores y sales éter-éster y condensados de ácidos grasos superiores y de aminoácidos.

Los jabones de ácidos grasos incluyen a los que tienen la fórmula: $R-C(O)OM$, en la que R es alquilo de C_6 a C_{22} y M es con preferencia sodio.

Las sales de ácidos éter-carboxílicos y sus sales incluyen a las que tienen la fórmula: $R-(OR^1)_n-OCH_2C(O)OM$, en las que R es alquilo de C_6 a C_{22} , R^1 es alquilo de C_2 a C_{10} , con preferencia alquilo C_2 y M es con preferencia sodio.

10 Las sales alcano-sulfonato y las sales α -olefina-sulfonato tienen la fórmula: $R-SO_3M$, en la que R es alquilo de C_6 a C_{22} y α -olefina, respectivamente y M es con preferencia sodio.

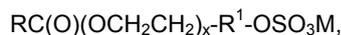
Las sales sulfonato de ésteres de ácidos grasos superiores incluyen a los que tienen la fórmula:



15 en la que R es alquilo de C_{12} a C_{22} , R^1 es alquilo de C_1 a C_{18} y M es con preferencia sodio. Las sales de ésteres sulfato de alcoholes superiores incluyen a las que tienen la fórmula:

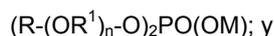


en la que R es alquilo de C_{12} a C_{22} , R^1 es hidroxialquilo de C_1 a C_{18} , M es con preferencia sodio. Las sales de éter-ésteres sulfato de alcoholes superiores incluyen a las que tienen la fórmula:



20 en la que R es alquilo de C_{12} a C_{22} , R^1 es hidroxialquilo de C_1 a C_{18} , M es con preferencia sodio y x es un número entero de 5 a 25.

Las sales de éster- y de éter-éster-fosfato de alcoholes superiores incluyen a los compuestos de las fórmulas:



25 $(R-(OR^1)_n-O)_3-PO,$

en las que R es alquilo o hidroxialquilo de 12 a 22 átomos de carbono, R^1 es C_2H_4 , n es un número entero de 5 a 25 y M es con preferencia sodio.

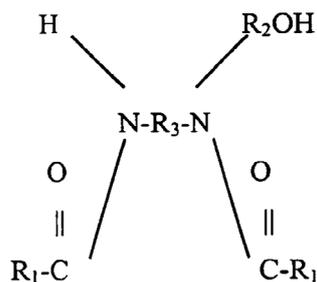
30 Otros tensioactivos aniónicos presentes son los sulfonatos y sulfatos sódicos de monoglicéridos de ácidos grasos de coco; las sales sódica o potásica de los éter-sulfatos de alquil-fenol con óxido de etileno, que contienen de 1 a 10 unidades de óxido de etileno por molécula y dichos grupos alquilo contienen de 8 a 12 átomos de carbono; y las sales sódica o potásica de los éter-sulfatos de alquilo con óxido de etileno que contienen de 1 a 10 unidades de óxido de etileno por molécula y dichos grupos alquilo contienen de 10 a 20 átomos de carbono.

C. Tensioactivos catiónicos

35 Los tensioactivos catiónicos preferidos de la presente invención son los productos de reacción de ácidos grasos superiores con una poliamina elegida entre el grupo formado por hidroxialquilalquilenodiaminas y dialquilenuotriaminas y mezclas de las mismas.

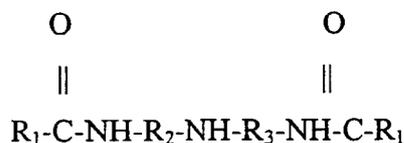
Un componente preferido es un compuesto nitrogenado elegido entre el grupo formado por:

40 (i) las mezclas de productos de reacción de ácidos grasos superiores con hidroxialquilalquilenodiaminas en una proporción molar aprox. de 2:1, dicho producto de reacción contiene una composición que tiene un compuesto de la fórmula:



en la que R¹ es un resto hidrocarburo C₁₅-C₂₁ alifático acíclico y R² y R³ son restos alqueno C₁-C₃ divalentes; que son productos comerciales que se suministran con el nombre de Mazamida 6 por PPG;

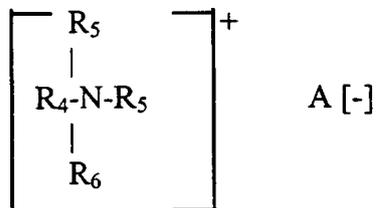
- 5 (ii) el producto de reacción de ácidos grasos superiores con dialquilenotriaminas en una proporción molar aprox. de 2:1; dicho producto de reacción contiene una composición que tiene un compuesto de la fórmula:



en la que R¹, R² y R³ tienen los significados definidos previamente; y mezclas de los mismos.

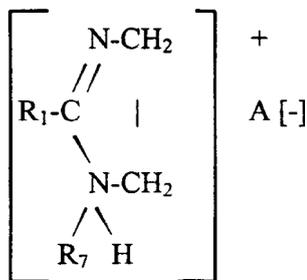
Otro componente preferido como sal nitrogenada catiónica que contiene un resto hidrocarburo C₁₅-C₂₂ alifático acíclico de cadena larga, elegido entre el grupo formado por:

- 10 (i) sales de amonio cuaternario acíclicas que tienen la fórmula:



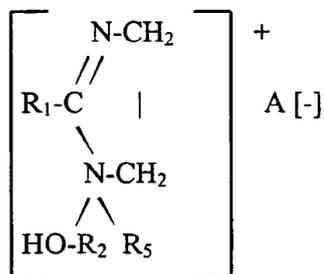
en la que R⁴ es un resto hidrocarburo C₁₅-C₂₂ alifático acíclico, R⁵ y R⁶ son restos alquilo o hidroxialquilo C₁-C₄ saturado y A [-] es un anión, especialmente el descrito con mayor detalle a continuación, los ejemplos de estos tensioactivos son los comercializados por Sherex Chemical Company con las marcas registradas Adgen;

- 15 (ii) sales de imidazolinio sustituido que tienen la fórmula:



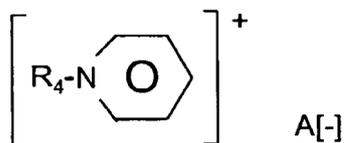
en la que R¹ es un resto hidrocarburo C₁₅-C₂₁ alifático acíclico, R⁷ es un hidrógeno o un resto alquilo o hidroxialquilo C₁-C₄ saturado y A [-] es un anión;

(iii) sales de imidazolinio sustituido que tienen la fórmula:



en la que R² es un resto alquileo C₁-C₃ divalente y R¹, R⁵ y A [-] tienen los significados definidos previamente; un ejemplo de ello es el producto comercial de la marca registrada Monaquat ISIES de Mona Industries, Inc.;

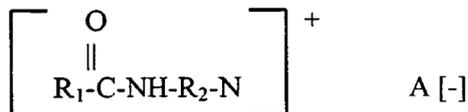
(iv) sales de alquilpiridinio que tienen la fórmula:



5

en la que R⁴ es resto hidrocarburo C₁₆-C₂₂ alifático acíclico y A [-] es un anión; y

(v) sales de alcanamida-alquileo-piridinio que tienen la fórmula:

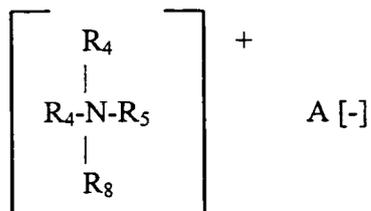


10

en la que R¹ es un resto hidrocarburo C₁₅-C₂₁ alifático acíclico, R² es un resto alquileo C₁-C₃ divalente y A [-] es un grupo aniónico; y mezclas de los mismos.

Otro grupo de sales nitrogenadas catiónicas preferidas, que tienen dos o más restos hidrocarburo C₁₅-C₂₁ alifáticos acíclicos de cadena larga o uno de dichos grupos y un grupo arilalquilo, se elige entre el grupo formado por:

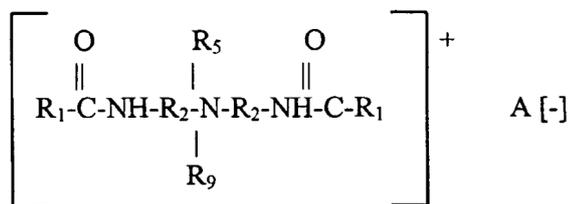
(i) sales de amonio cuaternario acíclico que tienen la fórmula:



15

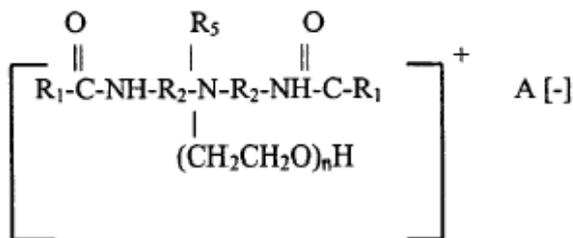
en la que cada R⁴ es un resto hidrocarburo C₁₅-C₂₂ alifático acíclico, R⁵ es un resto alquilo o hidroxialquilo C₁-C₄ saturado; R⁸ se elige entre el grupo formado por los restos R⁴ y R⁵ y A [-] es un anión ya definido previamente; los ejemplos son productos comerciales de Sherex Company que se suministran con la marca registrada de Adgen;

(ii) sales de amonio cuaternario-diamido que tienen la fórmula:



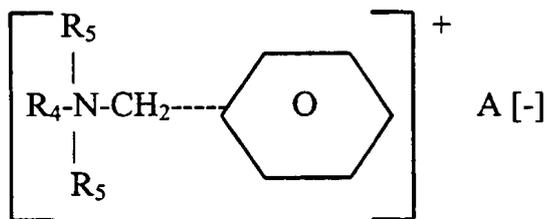
en la que cada R¹ es un resto hidrocarburo C₁₅-C₂₁ alifático acíclico, R² es un resto alqueno divalente que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, R⁵ y R⁹ son restos alquilo o hidroalquilo C₁-C₄ saturado y A [-] es un anión; los ejemplos de ello son productos comerciales de Sherex Chemical Company suministrados con la marca registrada Varisoft;

5 (iii) sales de amonio cuaternario alcoxiladas-diamino que tienen la fórmula:



en la que n es un número de 1 a 5 y R¹, R², R⁵ y A [-] tienen los significados definidos previamente;

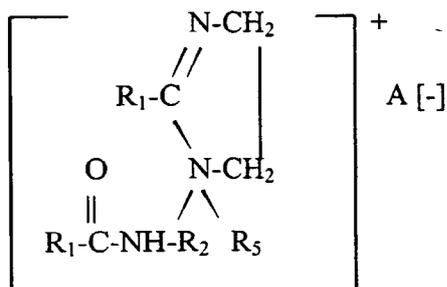
(iv) compuestos de amonio cuaternario que tienen la fórmula:



10

en la que cada R⁴ es un resto hidrocarburo C₁₅-C₂₂ alifático acíclico, cada R⁵ es un resto alquilo o hidroalquilo C₁-C₄ saturado y A [-] es un anión; los ejemplos de tales tensioactivos son productos comerciales de Onyx Chemical Company suministrados con la marca registrada Amonyx[®] 490;

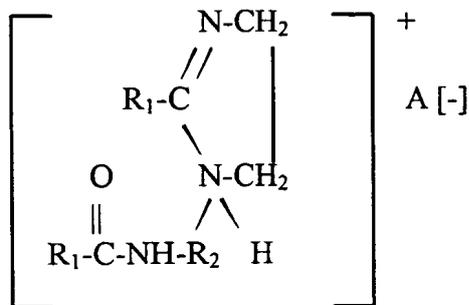
(v) sales de imidazolinio sustituido que tienen la fórmula:



15

en la que cada R¹ es un resto hidrocarburo C₁₅-C₂₁ alifático acíclico, R² es un resto alquileo divalente que tiene de 1 a 3 átomos de carbono y R5 y A [-] tienen los significados definidos previamente; los ejemplos son productos comerciales de Sherex Chemical Company suministrados con las marcas registradas de Varisoft 475 y Varisoft 445; y

5 (vi) sales de imidazolinio sustituido que tienen la fórmula:



en las que R¹, R² y A - tienen los significados definidos previamente; y mezclas de los mismos.

Los tensioactivos catiónicos convencionales más preferidos se eligen entre el grupo formado por una sal de alquiltrimetilamonio, una sal de dialquildimetilamonio, una sal de alquildimetilbencilamonio, una sal de alquilpiridinio, una sal de alquilisoquinolinio, cloruro de bencetonio y un tensioactivo catiónico de acilaminoácido.

Anión A

En las sales nitrogenadas catiónicas presentes, el anión A [-] proporciona la neutralidad eléctrica. Más a menudo, el anión empleado para aportar la neutralidad eléctrica a estas sales es un haluro, por ejemplo un cloruro, bromuro o yoduro. Sin embargo, pueden utilizarse también otros aniones, por ejemplo el metilsulfato, etilsulfato, acetato, formiato, sulfato, carbonato y similares. Aquí son preferidos como anión A el cloruro y el metilsulfato.

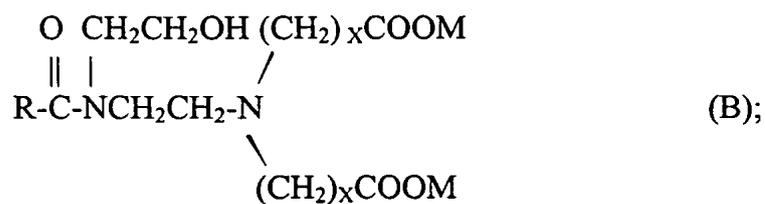
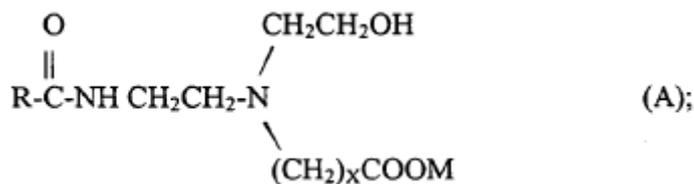
Los tensioactivos catiónicos empleados habitualmente son suavizantes para textiles en composiciones añadidas durante el ciclo de enjuague de lavado de ropa. Se han utilizado muchos tipos diferentes de agentes acondicionadores de textiles a las composiciones de acondicionado de textiles añadidas al ciclo de enjuague, que se han descrito en la patente US-5,236,615, de Trinh y col. y la patente US-5,405,542, de Trinh y col., ambas patentes se incorporan a la presente en su totalidad como referencias. El tipo más favorecido de agente ha sido el de los compuestos de amonio cuaternario. Muchos agentes de amonio cuaternario de este tipo se han descrito por ejemplo en la patente US-5,510,042, de Hartman y col. que se incorpora a la presente en su totalidad como referencia. Estos compuestos pueden adoptar la forma de sales de amonio cuaternario no cíclico y tienen con preferencia dos grupos alquilo de cadena larga unidos a los átomos de nitrógeno. Además se han utilizado las sales de imidazolinio tal cual o en combinación con otros agentes para el tratamiento de tejidos, tal como se ha descrito en la patente US-4,127,489, de Pracht y col., que se incorpora a la presente en su totalidad como referencia; en la patente US-2,874,074, de Johnson se describe el uso de sales de imidazolinio para el acondicionado textil; y en la patente US-3,681,241, de Rudy y US-3,033,704, de Sherrill y col. se describen composiciones de acondicionado textil que contienen mezclas de sales de imidazolinio y otros agentes acondicionadores textiles. Estas patentes se incorporan a la presente en su totalidad como referencias.

D. Tensioactivos anfóteros

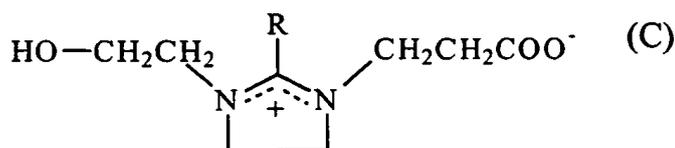
Los tensioactivos anfóteros tienen una carga positiva o negativa o ambas en la parte hidrófila de la molécula en medios ácidos o alcalinos.

Los ejemplos de tensioactivos anfóteros que pueden utilizarse en la presente incluyen aminoácidos, betaínas, sultaínas, fosfobetaínas, derivados de imidazolinio, fosfolípidos de soja y lecitina de suarda. Los ejemplos de tensioactivos anfóteros idóneos incluyen las sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, amónicas o de amonio sustituido de alquil-anfocarboxi-glicinatos y alquil-anfocarboxipropionatos, alquil-anfodipropionatos, alquil-anfodiacetatos, alquil-anfoglucinatatos y alquil-anfopropionatos, en los que alquilo significa un resto alquilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono. Otros tensioactivos anfóteros idóneos incluyen a los alquiliminopropionatos, alquiliminodipropionatos y alquil-anfopropilsulfonatos que tienen entre 12 y 18 átomos de carbono. Son especialmente preferidas las alquilbetaínas y amidopropilbetaínas y alquilsultaínas y alquilamidopropilhidroxi-sultaínas, en las que el resto alquilo es un resto alquilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono.

Los tensioactivos anfóteros especialmente útiles incluyen tanto a los mono- como a los dicarboxilatos, por ejemplo los de las fórmulas:



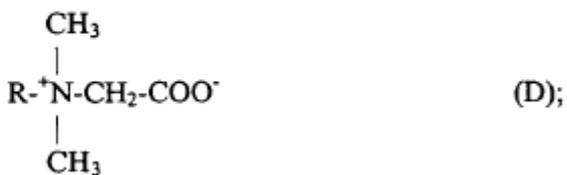
5 y



en las que R es un resto alquilo de 6-20 átomos de carbono, x es el número 1 ó 2 y M es hidrógeno o sodio. Son especialmente preferidas las mezclas de las estructuras anteriores.

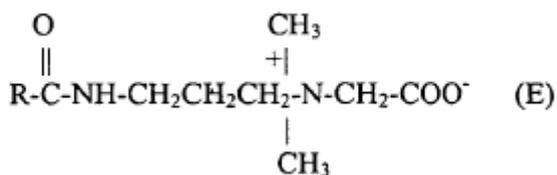
Otras fórmulas de los anteriores tensioactivos anfóteros incluyen a las siguientes:

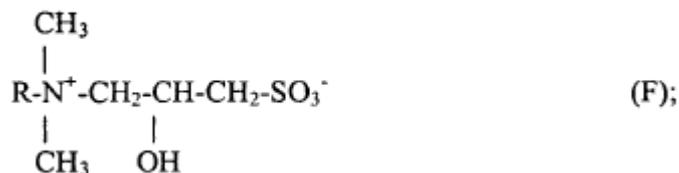
Alquil-betainas



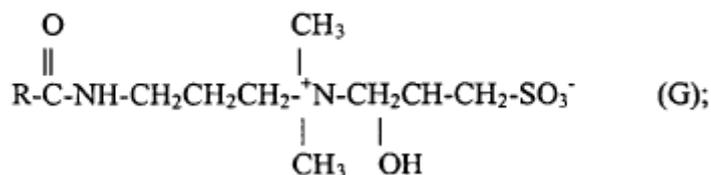
10

Amidopropil-betainas



Alquil-sultainas

y

Alquil-amidopropilhidroxi-sultainas

en las que R es un resto alquilo de 6-20 átomos de carbono y M es hidrógeno o sodio.

- 5 De los anteriores tensioactivos anfóteros son especialmente preferidos las sales alcalinas de alquil-anfocarboxiglicinatos y alquil-anfocarboxipropionatos, alquil-anfodipropionatos, alquil-anfodiacetatos, alquil-anfoglicinatos, alquil-anfopropil-sulfonatos y alquil-anfopropionatos, en los que alquilo significa un resto alquilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono. Son incluso más preferidos los compuestos en los que el resto alquilo se deriva del aceite de coco o es un resto laurilo, por ejemplo, el cocoanfodipropionato. Tales tensioactivos cocoanfodipropionato son productos
- 10 comerciales de las marcas registradas Miranol C2M-SF CONC. y Miranol FBS de la empresa Rhodia, Inc.

Otros tensioactivos anfóteros útiles son productos comerciales suministrados por Rhodia, Inc. e incluyen:

- cocoanfoacetato (suministrado con las marcas registradas MIRANOL CM CONC. y MIRAPON FA),
 cocoanfopropionato (suministrado con las marcas registradas MIRANOL CM-SF CONC. y MIRAPON FAS),
 cocoanfodiacetato (suministrado con las marcas registradas MIRANOL C2M CONC. y MIRAPON FB),
- 15 lauroanfoacetato (suministrado con las marcas registradas MIRANOL HM CONC. y MIRAPON LA),
 lauroanfodiacetato (suministrado con las marcas registradas MIRANOL H2M CONC. y MIRAPON LB),
 lauroanfodipropionato (suministrado con las marcas registradas MIRANOL H2M SF CONC. y MIRAPON LBS),
 lauroanfodiacetato obtenido a partir de una mezcla de ácidos láurico y mirístico (suministrado con la marca registrada MIRANOL BM CONC.), y
- 20 cocoanfopropil-sulfonato (suministrado con la marca registrada MIRANOL CS CONC.).

Algo menos preferidos son:

- caproanfodiacetato (suministrado con la marca registrada MIRANOL S2M CONC.),
 caproanfoacetato (suministrado con la marca registrada MIRANOL SM CONC.),
 caproanfodipropionato (suministrado con la marca registrada MIRANOL S2M-SF CONC.) y
- 25 estearoanfoacetato (suministrado con la marca registrada MIRANOL DM).

E. Tensioactivos dímeros (gemini)

Los tensioactivos dímeros (gemini) forman un grupo especial de tensioactivos. Estos tensioactivos tienen la fórmula general:



- 30 y su nombre se debe a que contienen dos restos tensioactivos (A,A¹) unidos mediante un espaciador (G), cada resto tensioactivo (A,A¹) tiene un grupo hidrófilo y un grupo hidrófobo. En general, los dos restos tensioactivos (A,A¹) son gemelos, pero pueden ser diferentes.

Los tensioactivos dímeros son ventajosos porque tienen concentraciones micelares críticas bajas (cmc) y por ello las soluciones de cmc bajas contienen un tensioactivo dímero (gemini) y un tensioactivo convencional. Las cmc bajas

proporcionan una mejor solubilización y una mayor detergencia en concentraciones de uso bajas del tensioactivo y de modo inesperado aumentan la deposición de los polímeros de eliminación de suciedad reivindicados en esta invención con los resultados que se demuestran a continuación. Los agentes de eliminación de suciedad se adhieren al tejido que se está lavando mucho mejor que cuando están mezclados solamente con tensioactivos convencionales no dímeros (no gemini).

Además, los tensioactivos dímeros proporcionan un valor pC_{20} bajo y puntos Krafft bajos. El valor pC_{20} es una medida de la concentración de tensioactivo en la fase solución que reducirá la tensión superficial del disolvente en 20 dinas/cm. Es una medida de la tendencia del tensioactivo a absorber en la superficie de la solución. El punto Krafft es la temperatura en la que la solubilidad del tensioactivo se igual con la cmc. Los puntos Krafft bajos implican una mejor solubilidad en agua y conducen a una mayor amplitud en el momento de hacer las formulaciones.

En la bibliografía técnica se ha descrito un gran número de tensioactivos dímeros (gemini), véase por ejemplo, Okahara y col., J. Japan Oil Chem. Soc. 746 (Yukagaku) (1989); Zhu y col., 67 JAOCS 7,459 (julio de 1990); Zhu y col., 68 JAOCS 7,539 (1991); Menger y col., J. Am. Chemical Soc. 113, 1451 (1991); Masuyama y col., 41 J. Japan Chem. Soc. 4,301 (1992); Zhu y col., 69 JAOCS 1,30 (enero de 1992); Zhu y col., 69 JAOCS 7,626 (julio de 1992); Menger y col., 115 J. Am. Chem. Soc. 2, 10083 (1993); Rosen, Chemtech 30 (marzo de 1993); y Gao y col., 71 JAOCS 7,771 (julio de 1994), todas estas citas de la bibliografía técnica se incorporan a la presente como referencias.

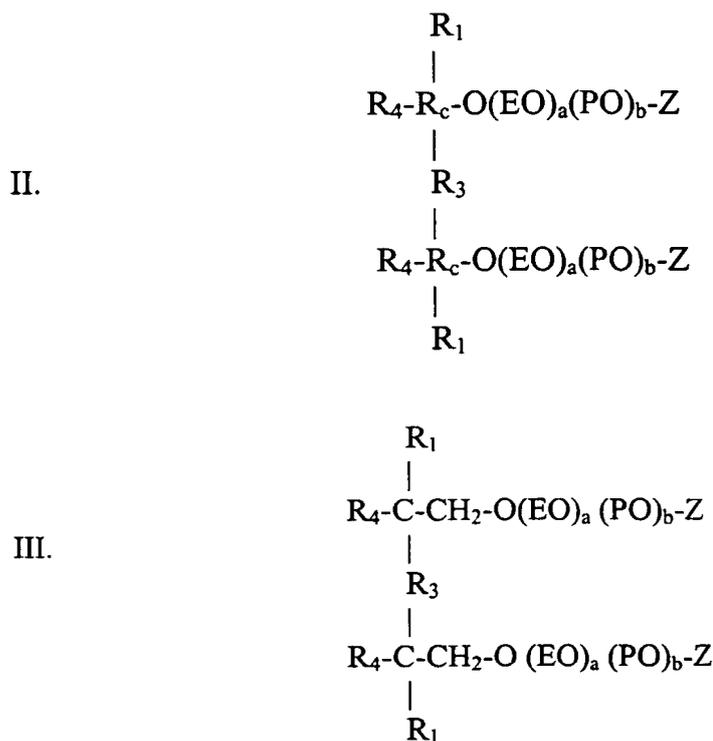
Los tensioactivos dímeros se han descrito también en las patentes US-2,374,354, de Kaplan; 2,524,218, de Bersworth; 2,530,147, de Bersworth (dos colas hidrófobas y tres cabezas hidrófilas); 3,244,724, de Guttmann; 5,160,450, Okahara y col., todas ellas se incorporan a la presente como referencias.

Los tensioactivos dímeros pueden ser aniónicos, no iónicos, catiónicos o anfóteros. Los grupos hidrófilos e hidrófobos de cada resto tensioactivo (A, A^1) pueden ser cualesquiera de los ya conocidos para uso en los tensioactivos convencionales que tienen un grupo hidrófilo y un grupo hidrófobo.

Por ejemplo, un tensioactivo dímero no iónico típico es, p.ej. un bis-polioxitileno-alkil-éter, que contiene dos restos polioxitileno-alkil-éter.

Cada resto contendrá un grupo hidrófilo, p.ej. poli(óxido de etileno) y un grupo hidrófobo, p.ej. una cadena alquilo.

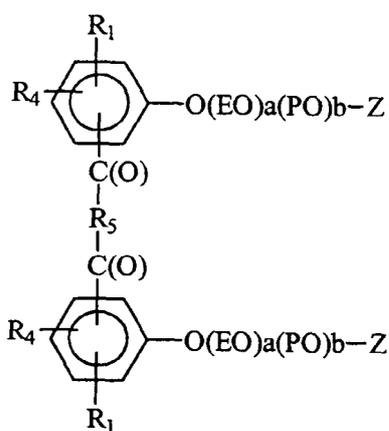
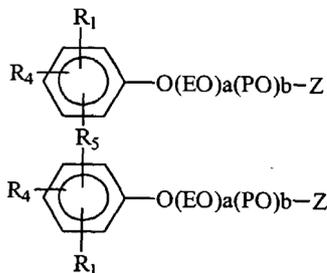
Los tensioactivos dímeros (gemini) especialmente útiles para la presente invención incluyen a tensiodímeros activos aniónicos o no iónicos de las fórmulas:



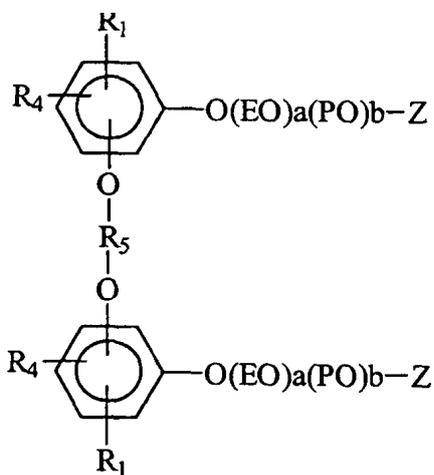
en las que R_c significa arilo, con preferencia fenilo.

R_1 , R_3 , R_4 , Y , Z , a y b tienen los significados definidos previamente.

Más específicamente, estos compuestos contienen:



5



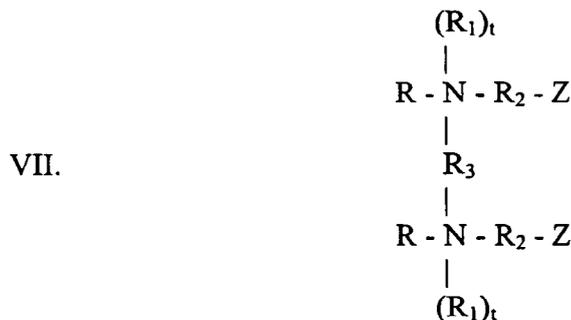
en las que R_1 , R_4 , R_5 , Z , a y b tienen los significados definidos previamente.

El grupo hidroxilo primario de estos tensioactivos puede fosfatarse, sulfatarse o carboxilarse fácilmente por técnicas estándar.

- 10 Los compuestos incluidos en la fórmula II pueden obtenerse por un gran número de métodos de síntesis. Por ejemplo, los compuestos de la fórmula IV pueden obtenerse por condensación de un monoalquil-fenol con paraformaldehído en la presencia de un catalizador ácido, por ejemplo el ácido acético. Los compuestos de la fórmula V pueden sintetizarse en una reacción catalizada por un ácido de Lewis de un alquilfenol con un ácido dicarboxílico, p.ej. el ácido tereftálico.

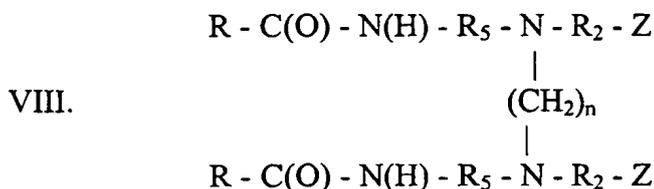
Los compuestos de la fórmula II se describen con mayor detalle en solicitud de patente pendiente de aprobación U.S.S.N. 60/009,075 depositada el 21/12/95, cuya descripción entera de que se incorpora a la presente como referencia.

5 Un grupo de tensioactivos dímeros (gemini), que pueden utilizarse para conseguir emulsiones mejores y que se pueden emplear en concentraciones bajas, como las descritas en la presente invención, es el formado por tensioactivos anfóteros y catiónicos cuaternarios que contienen los compuestos de la fórmula:

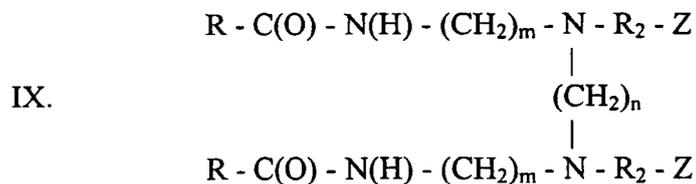


10 en la que R, t y Z tienen los significados definidos previamente. R₁ tiene el significado definido antes y incluye el resto $[-(EO)_a(PO)_bO-]_n$, R₂ tiene el significado definido antes, sin embargo, D incluye a los restos siguientes: $-N(R_6)-C(O)-R_5-CH_2O-$ y $-N(R_6)-C(O)-R_5-N(R_6)-R_4-$. Si t es cero, los compuestos son anfóteros y si t es 1, los compuestos son compuestos cuaternarios catiónicos; R₃ se elige entre el grupo formado por un enlace, alquilo C₁-C₁₀ y $-R_8-D_1-R_8-$, en los que D₁, R₅, R₆, a, b y R₈ tienen los significados definidos previamente (excepto que R₈ no es $-OR_5O-$).

Con preferencia, los compuestos de la fórmula VII comprenden:



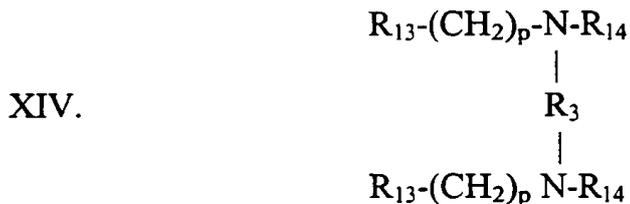
15 en la que R, R₂, R₅ y Z tienen los significados definidos previamente y n es un número 2 a 10. Más en particular, los compuestos de la fórmula VII comprenden:



en la que R, R₂, R₅, Z y n tienen los significados definidos previamente; y m es con independencia un número entre 2 y 10.

Los compuestos de la fórmula XIII pueden obtenerse por un gran número de métodos de síntesis, a pesar de que se ha constatado que pueden obtenerse con una eficacia especial por cuaternizado de una bisimidazolina obtenida por el proceso descrito y reivindicado en la solicitud pendiente de aprobación "Amphoteric Surfactants having Multiple Hydrophobic and Hydrophilic Groups", U.S.S.N. 08/292,993, depositada el 19/08/94, en la que se hace reaccionar una poliamina que tiene por lo menos cuatro grupos amino, de los cuales dos son grupos terminales amina primaria, con un agente acilante, por ejemplo un ácido carboxílico, un éster y los ésteres triglicéridos de origen natural de los mismos o los cloruros de dichos ácidos, en una cantidad suficiente para proporcionar por lo menos 1,8 grupos de ácidos grasos [R₁C(O)-] por poliamina para obtener la bisimidazolina.

Se incluyen también en los tensioactivos dímeros (gemini) útiles para esta invención los de la fórmula:



10

en la que R₁₃ es un resto azúcar, p.ej. un monosacárido, disacárido o polisacárido, por ejemplo la glucosa; o un compuesto polihidroxi, por ejemplo la glicerina; p es con independencia un número de 0 a 4; R₃ tiene el significado definido en la anterior fórmula VII; y R₁₄ es a alquilo C₁-C₂₂ o -C(O)R₄, en el que R₄ tiene el significado definido previamente.

15 Algunos de los compuestos descritos anteriormente se han publicado con mayor detalle en la patente US-5,534,197, cuya descripción se incorpora a la presente como referencia.

En los compuestos empleados en la invención, muchos de los restos pueden derivarse de fuentes naturales, que normalmente contienen mezclas de diferentes longitudes de cadena de carbonos, saturadas e insaturadas. Las fuentes naturales pueden ilustrarse como aceite de coco o fuentes naturales de aceite similares, por ejemplo aceite de palmiste, aceite de palma, aceite de soja, aceite de colza, aceite de ricino y fuentes grasas animales, por ejemplo el aceite de bacalao y el sebo de vacuno. En general, los ácidos grasos de fuentes naturales en forma de ácidos grasos o de aceite triglicéridos pueden contener una mezcla de restos alquilo que tienen de 5 a 22 átomos de carbono.

25 Los ejemplos ilustrativos de ácidos grasos naturales son el caprílico (C₈), cáprico (C₁₀), láurico (C₁₂), mirístico (C₁₄), palmítico (C₁₆), esteárico (C₁₈), oleico (C₁₈, monoinsaturado), linoleico (C₁₈, diinsaturado), linolénico (C₁₈, triinsaturado), ricinoleico (C₁₈, monoinsaturado), araquídico (C₂₀), gadólico (C₂₀, monoinsaturado), behénico (C₂₂) y erúxico (C₂₂). Estos ácidos grasos pueden utilizarse tal cual, en forma concentrada o en fraccionamientos de los ácidos naturales originales. Los ácidos grasos de las longitudes de cadena de carbonos de números pares se presentan como meramente ilustrativos, aunque pueden utilizarse también ácidos grasos que tengan un número impar de átomos de carbono. Pueden utilizarse además ácidos carboxílicos individuales, p.ej. el ácido láurico, u otras mezclas, suponiendo que sean apropiadas para una aplicación concreta.

35 Si se desea, los tensioactivos empleados en la presente invención pueden oxialquilarse por reacción del producto con un óxido de alquileo con arreglo a métodos ya conocidos, con preferencia en la presencia de un catalizador alcalino. Los grupos hidroxilo libres del derivado alcoxilado pueden seguidamente sulfatarse, fosfatarse o acilarse aplicando métodos normales, por ejemplo por sulfamación con ácido sulfámico o con un complejo de trióxido de azufre-piridina o por acilación con un agente acilante del tipo ácido carboxílico, éster y los ésteres triglicéridos de origen natural de los mismos.

40 En cuanto a las condiciones de alquilación y a los agentes alquilantes empleados habitualmente, véase Amphoteric Surfactants, vol. 12, coord. B.R. Bluestein y C.L. Hilton, Surfactant Science Series 1982, pg. 17 y las referencias citadas en esta obra, cuya publicación se incorpora a la presente como referencia.

Para la sulfamación y fosfatación, véase Surfactant Science Series, vol. 7, parte 1, S. Shore & D. Berger, página 135, cuya publicación se incorpora a la presente como referencia. Respecto a la fosfatación, véase Surfactant Science Series, vol. 7, parte II, E. Jungermann & H. Silbertman, página 495, cuya publicación se incorpora a la presente como referencia.

Las composiciones de tensioactivo de la invención son extraordinariamente eficaces en solución acuosa en las concentraciones bajas aquí definidas. Los tensioactivos de la invención pueden utilizarse en cualquier cantidad que se necesite para una aplicación concreta, que los expertos podrán determinar fácilmente sin perder el tiempo en experimentos innecesarios.

5 IV. Ingredientes detergentes auxiliares

A. Sustancias soporte (builders) detergentes

10 Las composiciones de la presente invención pueden incluir sustancias portadoras (builders) detergentes elegidas entre las sales portadoras convencionales, inorgánicas y orgánicas, solubles en agua, incluidas las sales neutras y las alcalinas, así como varias sustancias portadoras insolubles en agua y las llamadas sustancias portadoras "sembradas".

Las sustancias portadoras (builders) se eligen con preferencia entre los diversos fosfatos, polifosfatos, fosfonatos, polifosfonatos, carbonatos, silicatos, boratos, polihidroxisulfonatos, poliactatos, carboxilatos y policarboxilatos alcalinos, amónicos y amónicos sustituidos, solubles en agua. Los más preferidos son las sales de metales alcalinos, en especial las sódicas, de los anteriores.

15 Los ejemplos específicos de sustancias portadoras fosfato inorgánico son el tripolifosfato sódico y potásico, el pirofosfato, el metafosfato polimérico que tiene un grado de polimerización de 6 a 21 y el ortofosfato. Los ejemplos de sustancias portadoras polifosfonato son las sales sódica y potásica del ácido etileno-1,1-difosfónico, las sales sódica y potásica del ácido etano-1-hidroxi-1,1-difosfónico y las sales sódica y potásica del ácido etano-1,1,2-trifosfónico.

20 Los ejemplos de sustancias portadoras inorgánicas no fosforadas son el carbonato, bicarbonato, sesquicarbonato, tetraborato decahidratado y silicato sódicos y potásicos, que tienen una proporción molar entre el SiO_2 y el óxido de metal alcalino de 0,5 a 4,0, con preferencia de 1,0 a 2,4.

25 Las sustancias portadoras orgánicas no fosforadas, solubles en agua, útiles para la presente, incluyen los diversos poliactatos, carboxilatos, policarboxilatos y polihidroxisulfonatos de metales alcalinos, de amonio y de amonio sustituido. Los ejemplos de sustancias portadoras (builders) poliactato y policarboxilato son las sales de sodio, potasio, litio, amonio y amonio sustituido del ácido etilendiamina-tetraacético, ácido nitrilotriacético, ácido oxidisuccínico, ácido melítico, ácido benceno-policarboxílico y ácido cítrico.

30 Las sustancias portadoras policarboxilato especialmente preferidas para la presente se han descrito en la patente US-3,308,067, de Diehl, publicada el 7 de marzo de 1967, que se incorpora a la presente como referencia. Estos materiales incluyen las sales solubles en agua de homo- y copolímeros de ácidos carboxílicos alifáticos, por ejemplo el ácido maleico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido fumárico, ácido aconítico, ácido citracónico y ácido metilnomalónico.

Otras sustancias portadoras incluyen los carbohidratados carboxilados de la patente US-3,723,322, de Diehl, que se incorpora a la presente como referencia.

35 Otras sustancias portadoras útiles para la presente son el carboximetiloximalonato, carboximetiloxisuccinato, cis-ciclohexanoheptacarboxilato, cis-ciclopentanotetracarboxilato, floroglucinol-trisulfonato sódicos y potásicos, los poliactatos solubles en agua (que tienen pesos moleculares por ejemplo de 2.000 a 200.000) y los copolímeros de anhídrido maleico con éter de vinilo y metilo o etileno.

40 Otros policarboxilatos idóneos para el uso en la presente son los poliactetal-carboxilatos descritos en la patente US-4,144,226, publicada el 13 de marzo de 1979, de Crutchfield y col.; y la patente US-4,246,495, publicada el 27 de marzo de 1979, de Crutchfield y col., ambas se incorporan a la presente como referencias.

45 Las sustancias portadoras "insolubles" incluyen tanto las sustancias portadoras "sembradas", por ejemplo las mezclas 3:1 en peso de carbonato sódico y carbonato cálcico; y las mezclas 2,7:1 en peso de sesquicarbonato sódico y carbonato cálcico. Los silicatos de aluminio amorfos y cristalinos, por ejemplo la zeolita A sódica hidratada se emplean habitualmente en formulaciones detergentes para lavandería. Tienen un diámetro de partícula de 0,1 micras a 10 micras, en función del contenido de agua de estas moléculas. Estos materiales se denominan materiales de intercambio iónico. Los silicatos de aluminio cristalinos se caracterizan por su capacidad de intercambio de iones calcio. Los silicatos de aluminio amorfos se caracterizan normalmente por su capacidad de intercambio de iones magnesio. Pueden ser de origen natural o bien obtenidos por métodos sintéticos.

Un listado detallado de sustancias portadoras detergentes idóneas para la presente se encontrará en la patente US-3,936,537, citada anteriormente, que se incorpora a la presente como referencia.

B. Ingredientes detergentes diversos

5 Los componentes de la composición detergente pueden incluir también hidrotropos, enzimas (p.ej. proteasas, amilasas y celulasas), agentes estabilizadores de enzimas, agentes para el ajuste del pH (monoetanolamina, carbonato sódico, etc.), blanqueantes halogenados (p.ej. dicloroisocianuratos sódico y potásico), blanqueantes de tipo peroxiácido (p.ej. el ácido diperoxidodecano-1,12-dioico), blanqueantes inorgánicos de tipo compuestos "per" (p.ej. perborato sódico), antioxidantes como estabilizadores opcionales, agentes reductores, activadores de compuestos blanqueantes de tipo "per" (p.ej. tetraacetiltilenodiamina y nonanoiloxibenceno-sulfonato sódico),
10 agentes para mantener la suciedad en suspensión (p.ej. carboximetil-celulosa sódica), agentes que impiden la redeposición de la suciedad, inhibidores de la corrosión, perfumes y colorantes, tampones, agentes blanqueantes, disolventes (p.ej. glicoles y alcoholes alifáticos) y blanqueantes ópticos. En las composiciones detergentes de la invención pueden utilizarse cualquiera de los aditivos auxiliares empleados habitualmente, por ejemplo sales inorgánicas, sal común, humectantes, agentes solubilizantes, absorbentes UV, suavizantes, agentes quelantes,
15 agentes de control de cargas electrostáticas y modificadores de la viscosidad.

Para las composiciones de barra, se emplean opcionalmente auxiliares de proceso, por ejemplo sales y/o alcoholes de bajo peso molecular, por ejemplo los alcoholes monohídricos, dihídricos (glicoles, etc.), trihídricos (glicerina, etc.) y polihídricos (polioles). Las composiciones de barra pueden incluir además componentes de material insoluble dividido en partículas, también llamados "cargas de relleno", por ejemplo el carbonato cálcico, sílice y similares.

20 V. Concentraciones de la composición

La cantidad del compuesto aminosilicona empleado en las composiciones detergentes para lavandería y en los métodos de esta invención será normalmente suficiente para generar una concentración del compuesto de aminosilicona en el medio de lavado 0,001 a 0,2 gramos de compuesto aminosilicona por litro de medio de lavado, más habitualmente de 0,005 a 0,1 g/l y de modo incluso más típico de 0,01 a 0,04 g/l.

25 En las composiciones de la invención, el compuesto aminosilicona puede estar presente normalmente en una cantidad del 0,005 al 30 % en peso, más normalmente del 1 al 10 % en peso.

Las composiciones pueden adoptarse cualquier forma que sea conveniente para el uso de detergente, p.ej. barra, polvo, escamas, pastas o líquidos, que pueden ser acuosos o no acuosos, estructurados o no estructurados. Las composiciones detergentes pueden fabricarse por cualquier método que sea conveniente y apropiado para conseguir la forma física deseada, por ejemplo por co-aglomeración, por secado de atomización o por dispersión en un líquido.
30

Los porcentajes ponderales totales de los tensioactivos convencionales de la presente invención, todos los porcentajes en peso se refieren al peso activo total de las composiciones de esta invención formadas por el compuesto aminosilicona, un vehículo opcional, tensioactivo(s) convencional(es), tensioactivo(s) dímero(s) (gemini), agente(s) de eliminación de suciedad y (opcionalmente) sustancias(s) portadora(s) detergente(s) (builders), se situarán entre el 10 y el 99,9 por ciento en peso, normalmente entre el 15 y el 75 por ciento en peso.
35

Los tensioactivos dímeros (gemini) se hallarán presentes normalmente, si se emplean, en una cantidad del 0,005 al 50, por lo general del 0,02 al 15,0 por ciento del peso activo de la composición.

40 Los agentes poliméricos de eliminación de la suciedad estarán presentes normalmente, si se emplean, en una cantidad del 0,05 al 40, por ejemplo del 0,2 al 15 por ciento del peso activo.

Las sustancias portadoras detergentes opcionales estarán presentes de modo conveniente en una cantidad del 0 al 70 por ciento en peso, normalmente del 5 al 50 por ciento en peso.

VI. Aplicabilidad industrial

45 Las composiciones y métodos de esta invención pueden utilizarse para la limpieza de materiales textiles diversos, p.ej. lana, algodón, seda, poliésteres, poliamida (Nylon), otros tejidos sintéticos, mezclas de múltiples materiales sintéticos y/o mezclas de fibras sintéticas/naturales. Las composiciones y métodos son especialmente útiles para tejidos coloreados, es decir, aquellos que tienen un color perceptible visualmente. Las composiciones y métodos son también especialmente útiles en relación con medios de lavado que contienen una fragancia. La fragancia no necesita en modo alguno mezclarse ni reaccionarse previamente con el aceite de aminosilicona ni tampoco es necesario que la fragancia tenga como principio activo un compuesto con grupos funcionales hidroxilo.
50

- Las sustancias de fragancia, que pueden utilizarse en el contexto de la invención, incluyen fragancias naturales y sintéticas, perfumes y esencias y cualquier otro tipo de sustancia y mezclas de líquidos y/o composiciones pulverulentas que puedan emitir fragancia. Como fragancias naturales cabe mencionar las que son de origen animal, por ejemplo el almizcle, el civeto (algalia), el castóreo, el ámbar gris y similares y los de origen vegetal, por ejemplo la esencia de limón, la esencia de rosas, la esencia de citronela, la esencia de sándalo, la esencia de menta, la esencia de cinamomo y similares. Como fragancias sintéticas, existen fragancias mixtas de alfa-pineno, limoneno, geraniol, linalool, lavandulol, nerolidol y similares.

VII. Composiciones detergentes solubles en polvo sin fosfatos inorgánicos

Para la buena puesta en práctica de la invención, dichas composiciones contienen:

- 10 - del 5 al 60%, con preferencia del 8 al 40% en peso de por lo menos un agente tensioactivo (S)
- del 5 al 80%, con preferencia del 8 al 40% en peso de por lo menos una sustancia portadora (builder) orgánica o inorgánica soluble (B)
- del 0,01 al 8%, con preferencia del 0,1 al 5%, con preferencia especial del 0,3 al 3%, en peso de por lo menos una aminosilicona (AS).
- 15 Cabe mencionar, entre los agentes tensioactivos, a los agentes tensioactivos aniónicos o no iónicos empleados habitualmente en el ámbito de los detergentes para lavandería.

Agentes tensioactivos aniónicos

Los agentes tensioactivos aniónicos incluyen a los siguientes:

- 20 - éster-sulfonatos de alquilo de la fórmula $R-CH(SO_3M)-COOR^1$, en la que R significa un resto alquilo C_8-C_{20} , con preferencia $C_{10}-C_{16}$, R^1 significa un resto alquilo C_1-C_6 , con preferencia C_1-C_3 y M un catión de metal alcalino (sodio, potasio o litio), un catión de amonio sustituido o sin sustituir (metil-, dimetil-, trimetil- o tetrametilamonio, dimetilpiperidinio y similares) o un catión derivado de una alcanolamina (monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina y similares);
- 25 - alquil-sulfatos de la fórmula $ROSO_3M$, en la que R significa un resto alquilo o hidroxialquilo C_5-C_{24} , con preferencia $C_{10}-C_{18}$, M significa un átomo de hidrógeno o un catión que tiene la misma definición anterior y sus derivados etoxilados (EO) y/o propoxilados (PO) que tienen en promedio de 0,5 a 30, con preferencia de 0,5 a 10 unidades EO y/o PO;
- 30 - sulfatos de alquilamida de la fórmula $RCONHR^1OSO_3M$, en la que R significa un resto alquilo C_2-C_{22} , con preferencia C_6-C_{20} , R^1 significa un resto alquilo C_2-C_3 , M significa un átomo de hidrógeno o un catión que tiene la misma definición anterior y sus derivados etoxilados (EO) y/o propoxilados (PO) que tienen en promedio de 0,5 a 60 unidades EO y/o PO;
- 35 - sales de ácidos grasos C_8-C_{24} , con preferencia $C_{14}-C_{18}$, saturados o insaturados, (alquil C_9-C_{20})-bencenosulfonatos, (alquilo primario o secundario C_8-C_{22})-sulfonatos, alquilglicerina-sulfonatos, los ácidos policarboxílicos sulfonados descritos en GB-A-1,082,179, los parafina-sulfonatos, N-acil-N-alquiltauratos, alquil-fosfatos, isetionatos, alquilsuccinatos, alquilsulfosuccinatos, los monoésteres o diésteres de sulfosuccinatos, N-acilsarcosinatos, alquilglucósido-sulfatos o polietoxicarboxilatos, cuyo catión es un metal alcalino (sodio, potasio o litio) un resto amonio sustituido o sin sustituir (metil-, dimetil-, trimetil- o tetrametilamonio, dimetilpiperidinio y similares) o un resto derivado de una alcanolamina (monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina y similares);
- 40 - soforolípidos, por ejemplo los que tienen forma de ácido o de lactona, derivados del ácido 17-hidroxiocetadecenoico; y similares.

Agentes tensioactivos no iónicos

Los agentes tensioactivos no iónicos típicos incluyen a los siguientes:

- 45 - alquilfenoles polioxialquilenados (polioxietilenados, polioxipropilenados o polioxibutilenados), cuyo sustituyente alquilo es C_6-C_{12} , que contienen de 5 a 25 unidades oxialquileno; cabe mencionar a título ilustrativo los productos Triton X-45, X-114, X-100 o X-102, suministrados por Rohm & Haas Co. o Igepal de NP2 a NP17 de Rhône-Poulenc;

- 5 - alcoholes alifáticos polioxialquilenados C₈-C₂₂ que contienen de 1 a 25 unidades oxialquileno (oxietileno u oxipropileno); cabe mencionar a título ilustrativo el Tergitol 15-S-9 o Tergitol 24-L-6 NMW, suministrado por Union Carbide Corp., Neodol 45-9, Neodol 23-65, Neodol 45-7 o Neodol 45-4, suministrados por Shell Chemical Co., Kyro EOB, suministrados por The Procter & Gamble Co., Synperonic A3 a A9 de la empresa ICI o Rhodasurf IT, DB y B de la empresa Rhône-Poulenc;
- los productos resultantes de la condensación de óxido de etileno o de óxido de propileno con propilenglicol o etilenglicol, de un peso molecular medio del orden de 2000 a 10.000, por ejemplo el Pluronic suministrado por BASF;
- 10 - los productos resultantes de la condensación de óxido de etileno o de óxido de propileno con etilendiamina, por ejemplo el Tetronics suministrado por BASF;
- los ácidos grasos C₈-C₁₈ etoxilados y/o propoxilados que contienen de 5 a 25 unidades oxietileno y/o oxipropileno;
- amidas de ácidos grasos C₈-C₂₀ que contienen de 5 a 30 unidades oxietileno;
- aminas etoxiladas que contienen de 5 a 30 unidades oxietileno;
- 15 - amidoaminas alcoxiladas que contienen de 1 a 50, con preferencia de 1 a 25, muy especialmente de 2 a 20 unidades oxialquileno (con preferencia unidades oxietileno);
- óxidos de amina, por ejemplo los óxidos de (alquil C₁₀-C₁₈)-dimetilamina o los óxidos de (alcoxi C₈-C₂₂)-etilhidroxi-etilamina;
- hidrocarburos terpénicos alcoxilados, por ejemplo los a- o b-pinenos etoxilados y/o propoxilados, que contienen de 1 a 30 unidades oxietileno y/o oxipropileno;
- 20 - los alquilpoliglucósidos obtenidos por condensación (por ejemplo por catálisis ácida) de glucosa con alcoholes grasos primarios (US-A-3,598,865, US-A-4,565,647, EP-A-132,043, EP-A-132,046 y similares) que posee un resto alquilo C₄-C₂₀, con preferencia C₈-C₁₈, y un número medio de unidades glucosa del orden de 0,5 a 3, con preferencia del orden de 1,1 a 1,8, por mol de alquilpoliglucósido (APG); cabe mencionar en especial a los que poseen:
 - un resto alquilo C₈-C₁₄ y, en promedio, 1,4 unidades glucosa por mol
 - 25 - un resto alquilo C₁₂-C₁₄ y, en promedio, 1,4 unidades glucosa por mol
 - un resto alquilo C₈-C₁₄ y, en promedio, 1,5 unidades glucosa por mol
 - un resto alquilo C₈-C₁₀ y, en promedio, 1,6 unidades glucosa por mol,
 suministrados respectivamente con los nombres de Glucopton[®] 600 EC, Glucopton[®] 600 CSUP, Glucopton[®] 650 EC y Glucopton[®] 225 CSUP por Henkel.
- 30 Cabe mencionar en especial entre las sustancias portadoras (builders) inorgánicas solubles (B) a:
 - los silicatos de metales alcalinos, amorfos o cristalinos, de la fórmula xSiO₂•M₂O•yH₂O, en la que 1 ≤ x ≤ 3,5 y 0 ≤ y/ (x+1+y) ≤ 0,5, en la que M es un metal alcalino y muy en especial el sodio, incluidos los silicatos laminares de metales alcalinos, entre ellos los descritos en US-A-4,664,839;
 - carbonatos (bicarbonatos, sesquicarbonatos) alcalinos;
 - 35 - granulados de silicatos de metales alcalinos hidratados y de carbonatos de metales alcalinos (sodio o potasio) que tienen un contenido elevado de átomos de silicio en forma Q2 o Q3, descritos en EP-A-488,868; y
 - tetraboratos o compuestos previos de la síntesis de boratos.
 Cabe mencionar en especial entre las sustancias portadoras (builders) orgánicas solubles (B) a:
 - polifosfonatos (etano-1-hidroxi-1,1-difosfonatos, sales de metilendifosfonatos y similares) solubles en agua;
 - 40 - sales de polímeros o copolímeros carboxilo solubles en agua, por ejemplo las sales de ácidos policarboxílicos solubles en agua que tienen un peso molecular del orden de 2000 a 100.000, obtenidas por polimerización o copolimerización de ácidos carboxílicos provistos de insaturaciones etilénicas, por ejemplo el ácido acrílico, ácido maleico o anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido citracónico o ácido metilomalónico y muy en especial los poliácridatos que tienen un peso molecular medio del orden de 2000 a
 - 45 10.000 (US-A-3,308,067) o copolímeros de ácido acrílico y anhídrido maleico que tienen un peso molecular del orden de 5000 a 75.000 (EP-A-066,915);

- éteres de policarboxilato (ácido oxidisuccínico y sus sales, ácido tartrato-monosuccínico y sus sales, ácido tartrato-disuccínico y sus sales);
- éteres de hidroxipolicarboxilato;
- ácido cítrico y sus sales, ácido melítico, ácido succínico y sus sales;
- 5 - sales de ácidos poliacéticos (etilenodiaminatetraacetatos, nitrilotriacetatos, N-(2-hidroxietil)nitrilodiacetatos);
- ácidos (alquil C₅-C₂₀)succínicos y sus sales (2-dodecenilsuccinatos, laurilsuccinatos y similares);
- ésteres de ácidos poliactal-carboxílicos;
- ácido poliaspártico, ácido poliglutámico y sus sales;
- poliimididas derivadas de la policondensación de ácido aspártico y/o de ácido glutámico;
- 10 - derivados de ácido glutámico policarboximetilados (por ejemplo el ácido N,N-bis(carboximetil)glutámico y sus sales, en particular la sal sódica) o de otros aminoácidos; y
- aminofosfonatos, por ejemplo los nitrilotris(metilenofosfonato)s.

Para la buena puesta en práctica de la invención, dicha aminosilicona (AS) puede elegirse entre los aminopoliorganosiloxanos (APS) formados por unidades siloxano de las fórmulas generales:



en la que $a+b = 3$, con $a = 0, 1, 2$ ó 3 y $b = 0, 1, 2$ ó 3



en la que $c+d = 2$, con $c = 0$ ó 1 y $d = 1$ ó 2



20 y opcionalmente



en las que $e+f = 0$ ó 1 , siendo $e = 0$ ó 1 y $f = 0$ ó 1

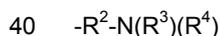
en dichas fórmulas,

- 25 - los símbolos R^1 , que son iguales o diferentes, significan un resto alifático saturado o insaturado, lineal o ramificado, que contiene de 1 a 10 átomos de carbono o un resto fenilo, opcionalmente sustituido por flúor o grupos ciano;
- los símbolos A, que son iguales o diferentes, significan un resto amino primario, secundario, terciario o cuaternario, unido a la silicona mediante un enlace SiC;
- los símbolos B, que son iguales o diferentes, significan :
 - 30 - un grupo funcional OH;
 - un grupo funcional OR, en el que R significa un resto alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, con preferencia de 3 a 6 átomos de carbono, muy especialmente 4 átomos de carbono;
 - un grupo funcional OCOR' en el que R' significa un resto alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, con preferencia 1 átomo de carbono; o
 - el símbolo A.

35 Los aminopoliorganosiloxanos (APS) contienen con preferencia unidades de las fórmulas (I), (II), (III) y opcionalmente (IV), en las que

- en las unidades de la fórmula (I), $a = 1, 2$ ó 3 y $b = 0$ ó 1 y
- en las unidades de la fórmula (II), $c = 1$ y $d = 1$.

El símbolo A es con preferencia un grupo amino de la fórmula



en la que

- el símbolo R^2 significa un resto alquileo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, dicho grupo está opcionalmente sustituido o interrumpido por uno o más átomos de nitrógeno u oxígeno,
- los símbolos R^3 y R^4 , que son iguales o diferentes, significan :

45 - H,

- un grupo alquilo o hidroxialquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, con preferencia de 1 a 6 átomos de carbono,
- un resto aminoalquilo, con preferencia un resto aminoalquilo primario, cuyo grupo alquilo tiene de 1 a 12 átomos de carbono, con preferencia de 1 a 6 átomos de carbono, dicho grupo está opcionalmente sustituido y/o interrumpido por lo menos por un átomo de nitrógeno y/u oxígeno, dicho grupo amino está opcionalmente cuaternizado, por ejemplo con un ácido hidrohálico o un haluro de alquilo o arilo.

Cabe mencionar en especial como ejemplos del símbolo A los que tienen las fórmulas:

- $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$; $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+ \text{X}^-$;
- $-(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$; $-(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{18}\text{H}_{37}) \text{X}^-$;
- $-(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$; $-(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$; y
- $-(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$.

Entre ellas, las fórmulas preferidas son:

- $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$; $-(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ y $-(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$.

El símbolo R1 significa con preferencia restos metilo, etilo, vinilo, fenilo, trifluorpropilo o cianopropilo. De modo muy especial significa el resto metilo (por lo menos de modo predominante).

El símbolo B significa con preferencia un grupo OR, en el que R tiene de 1 a 6 átomos de carbono, muy en especial 4 átomos de carbono o el símbolo A. El símbolo B significa con gran preferencia un resto metilo o butoxi.

La aminosilicona es con preferencia por lo menos sustancialmente lineal. Con gran preferencia es lineal, es decir, no contiene unidades de la fórmula (IV). Puede tener un peso molecular medio numérico del orden de 2000 a 50.000, con preferencia del orden de 3000 a 30.000.

Para la buena puesta en práctica de la invención, las aminosiliconas (AS) o los aminopoliorganosiloxanos (APS) pueden tener en su cadena para un total de 100 átomos de silicio de 0,1 a 50 átomos de silicio funcionalizados con amino, con preferencia de 0,3 a 10, con preferencia muy especial de 0,5 a 5.

Los sustancias portadoras (builders) inorgánicas insolubles pueden estar adicionalmente presentes, pero en una cantidad limitada, con el fin de no rebasar la cantidad de menos del 20 % de materiales inorgánicos insolubles definida anteriormente.

Cabe mencionar entre estos auxiliares a los aluminosilicatos cristalinos o amorfos de metales alcalinos (sodio o potasio) o de amonio, por ejemplo las zeolitas A, P, X y similares.

Las composiciones detergentes pueden contener otros aditivos estándar de las composiciones detergentes en polvo.

Estos ingredientes adicionales típicos son los siguientes:

Agentes adicionales de eliminación de suciedad

Los agentes adicionales de eliminación de suciedad pueden aportarse en cantidades del orden del 0,01 al 10 %, con preferencia del orden del 0,1 al 5 % y muy en especial del orden del 0,2 al 3 % en peso. Los agentes típicos incluyen a los siguientes:

- derivados de celulosa, por ejemplo los hidroxietéres de celulosa, metilcelulosa, etilcelulosa, hidroxipropil-metilcelulosa o hidroxibutil-metilcelulosa;
- poli(vinilésteres) injertados sobre troncos de polialquileno, por ejemplo poli(acetato vinilo) injertado sobre troncos de polioxietileno (EP-A-219,048);
- poli(vinilalcoholes);
- copolímeros de poliéster basados en unidades de tereftalato de etileno y/o tereftalato de propileno y polioxietileno-tereftalato, con una proporción molar entre el número de unidades de etileno tereftalato y/o propileno tereftalato y el número de unidades de polioxietileno tereftalato del orden de 1/10 a 10/1, con preferencia del orden de 1/1 a 9/1, los polioxietileno-tereftalatos poseen unidades polioxietileno que tienen un peso molecular del orden de 300 a 5000, con preferencia del orden de 600 a 5000 (US-A-3,959,230, US-A-3,893,929, US-A-4,116,896, US-A-4,702,857 y US-A-4,770,666);
- oligómeros de poliéster sulfonados, obtenidos por sulfonación de un oligómero derivados de alcohol alílico etoxilado, a partir de tereftalato de dimetilo y de 1,2-propanodiol, que poseen de 1 a 4 grupos sulfonato (US-A-4,968,451);

- copolímeros de poliéster basados en unidades de tereftalato de propileno y polioxietileno-tereftalato que están opcionalmente sulfonadas o carboxiladas y terminadas en unidades etilo o metilo (US-A-4,711,730) u opcionalmente oligómeros de poliéster sulfonados y terminados en grupos alquilpolietoxi (US-A-4,702,857) u oligómeros sulfopolietoxi aniónicos (US-A-4,721,580) o grupos sulfoarilo (US-A-4,877,896);
- 5 - poliésteres sulfonados que tienen un peso molecular inferior a 20.000, obtenidos a partir de un diéster del ácido tereftálico, ácido isoftálico, un diéster del ácido sulfoisoftálico y un diol, en particular el etilenglicol (WO 95/32997);
- poliésterpoliuretanos obtenidos por reacción de un poliéster con un peso molecular numérico promedio de 300 a 4000, obtenidos a partir del ácido adípico y/o ácido sulfoisoftálico y un diol, con un prepolímero que contiene grupos isocianato terminales, obtenidos a partir de un poli(etilenglicol) de un peso molecular de 600-4000 y un diisocianato
- 10 (FR-A-2,334,698).

Agentes anti-redeposición de suciedad

Los agentes anti-redeposición pueden aportarse en cantidades de aproximadamente el 0,01-10% en peso para una composición detergente en polvo en cantidades de aproximadamente el 0,01-5 % en peso para una composición detergente líquida. Los agentes típicos incluyen a uno cualquiera de los siguientes:

- 15 - monoaminas o poliaminas etoxiladas o polímeros de amina etoxilados (US-A-4,597,898, EP-A-011,984);
- carboximetilcelulosa;
- oligómeros de poliéster sulfonados obtenidos por condensación de ácido isoftálico, sulfosuccinato de dimetilo y dietilenglicol (FR-A-2,236,926); y
- polivinilpirrolidonas.

20 Agentes blanqueantes

Los agentes blanqueantes pueden aportarse en una cantidad de aproximadamente el 0,1-20%, con preferencia el 1-10% del peso de dicha composición detergente en polvo. Los agentes típicos incluyen a cualquiera de los siguientes:

- perboratos, por ejemplo el perborato sódico monohidratado o tetrahidratado;
- compuestos peroxigenados, por ejemplo el carbonato sódico peroxohidratado, pirofosfato peroxohidratado, urea-peróxido de hidrógeno, peróxido sódico o persulfato sódico;
- 25 - ácidos percarboxílicos y sus sales (conocidos como "percarbonatos"), por ejemplo el monoperoxifitalato magnésico hexahidratado, meta-cloroperbenzoato magnésico, el ácido 4-nonilamino-4-oxoperoxibutírico, el ácido 6-nonilamino-6-oxoperoxicaproico, el ácido diperoxidodecanodioico, la nonilamida del ácido peroxisuccínico o el ácido decildiperoxisuccínico, con preferencia en combinación un activador de blanqueo que genere "in situ" en el líquido de lavado un ácido peroxicarboxílico; cabe mencionar entre estos activadores a la tetraacetiletlenodiamina,
- 30 tetraacetilmtilenodiamina, tetraacetilglicolurilo, p-acetoxibencenosulfonato sódico, pentaacetilglucosa, octaacetilactosa y similares.

Agentes fluorescentes

- Los agentes fluorescentes pueden aportarse en una cantidad de aproximadamente el 0,05-1,2% en peso. Los agentes típicos incluyen a cualquier derivado del estilbena, pirazolina, cumarina, ácido fumárico, ácido cinámico, azoles, metinacianinas, tiofenos y similares.

Agentes supresores de espuma

Los agentes supresores de espuma pueden aportarse en cantidades no superiores al 5 % en peso. Los agentes típicos incluyen a cualquiera de los siguientes:

- 40 - ácidos (grasos C₁₀-C₂₄)-monocarboxílicos o sus sales de metales alcalinos, amónicas o de alcanolamina o los triglicéridos de ácidos grasos;
- los hidrocarburos saturados o insaturados, alifáticos, alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos, por ejemplo las parafinas o las ceras;
- N-alkilaminotriazinas;
- 45 - monoestearil-fosfatos o fosfato de alcohol monoestearílico; y
- aceites o resinas de poliorganosiloxano, opcionalmente combinadas con partículas de sílice;

Suavizantes

Los suavizantes pueden aportarse en cantidades de aproximadamente el 0,5-10% en peso. Los agentes típicos son las arcillas (esmeclitas, por ejemplo la montmorillonita, hectorita o saponita).

Enzimas

Las enzimas pueden aportarse en una cantidad no superior a 5 mg en peso, con preferencia del orden de 0,05 a 3 mg de enzima activa/g de composición detergente. Las enzimas típicas son proteasas, amilasas, lipasas, celulasas o peroxidadas (US-A-3,553,139, US-A-4,101,457, US-A-4,507,219 y US-A-4,261,868).

Otros aditivos

5 Los aditivos adicionales típicos pueden ser cualquiera de los siguientes:

- alcoholes (metanol, etanol, propanol, isopropanol, propanodiol, etilenglicol o glicerina);
- agentes tampón o cargas de relleno, por ejemplo sulfato sódico o carbonatos o bicarbonatos alcalinotérreos; y
- pigmentos,

10 las cantidades de los aditivos inorgánicos insolubles adicionales tienen que limitarse de modo que no rebasen el nivel de menos del 20 % de los materiales inorgánicos insolubles que se ha definido previamente.

Espumas agroquímicas

Los intensificadores de espuma de la presente invención pueden emplearse también en espumas para la entrega de productos agroquímicos (fitosanitarios), por ejemplo, herbicidas, pesticidas, fungicidas o agentes destoxicantes. Los ejemplos de espumas para productos agroquímicos se han descrito en las patentes US-3,960,763, de Lambou y col.; 5,346,699, de Tieman y col.; 5,549,869, de Iwakawa; 5,686,024, de Dahanayake y col.; y 5,735,955, de Monaghan y col., todas ellas se incorporan a la presente en su totalidad como referencias.

15

Espumas para campos petrolíferos

Los intensificadores de espuma de la presente invención pueden emplearse en espumas destinadas a formaciones subterráneas, por ejemplo pozos de petróleo. Por ejemplo, las espumas se emplean en los líquidos de perforación, así como para una mejor recuperación del petróleo con vapor o dióxido de carbono. Los ejemplos de espumas para el uso en pozos de petróleo se ha descrito en las patentes US-5,821,203, de Williamson; 5,706,895, de Sydansk; 5,714,001, de Savoly y col.; 5,614,473, de Dino y col.; 5,042,583, de D'Souza y col.; y 5,027,898, de Naae, todas ellas se incorporan a la presente en su totalidad como referencias.

20

Espumas contra incendios

Los intensificadores de espuma de la presente invención pueden emplearse en espumas destinadas a apagar incendios. Las espumas contra incendios se han descritos en las patentes US-5,882,541, de Achtmann; 5,658,961, de Cox, Sr.; 5,496,475, de Jho y col.; 5,218,021, de Clark y col.; y 4,713,182, de Hiltz y col., todas ellas se incorporan a la presente en su totalidad como referencias.

25

Coagulantes para tratar el agua en la fabricación del papel

Los intensificadores de espuma de la presente invención pueden emplearse también en otro uso que no guarda relación con espumación. Son auxiliares de retención del dióxido de titanio (TiO₂) que se emplea para el blanqueo durante la fabricación del papel. Estos auxiliares de retención actúan como coagulantes que causan la coagulación de las partículas de dióxido de titanio. Las partículas coaguladas se depositan sobre el papel. De ello resulta que el agua se drena con mayor rapidez del papel después de haberse depositado el dióxido de titanio coagulado. El uso del dióxido de titanio para el blanqueo del papel se ha descrito en las patentes US-5,665,466, de Guez y col.; 5,705,033, de Gerard y col.; y 5,169,441, de Lauzon, todas ellas se incorporan a la presente en su totalidad como referencias.

30
35

Productos de limpieza para superficies duras

Los intensificadores de espuma de la presente invención pueden emplearse en productos de limpieza de tipo espuma para superficies duras, que se emplean en las superficies de azulejos de los baños. Los ejemplos de estos productos de limpieza de tipo espuma se han descrito en las patentes US-5,612,308, de Woo y col. y US-5,232,632, de Woo y col., que se incorporan a la presente como referencias.

40

Productos de enjuague de ducha

Los polímeros de la presente invención son también útiles para productos de enjuague de la ducha, para que mantengan la ducha limpia e impidan la formación de depósitos molestos. Los productos de enjuague de ducha

45

típicos se han descrito en las patentes US-5,536,452, de Black y 5,587,022, de Black, que se incorporan a la presente como referencias.

La presente invención se ilustra a continuación con los siguientes ejemplos de agentes intensificadores poliméricos, con la condición de que las observaciones o otras definiciones realizadas en esta descripción se tomen para limitar la invención, a menos que se indique de forma explícita en las reivindicaciones anexas. Todas las cantidades, partes, porcentajes y proporciones mencionadas en esta descripción, incluidas las reivindicaciones, se refieren al peso, a menos que en el texto resulte evidente otra cosa.

Ejemplo 1

Obtención de un terpolímero de poli(HEA-co-DMAM-co-AA) (9:3:1)

10 En un matraz de tres bocas, fondo redondo y 500 ml de capacidad, equipado con manta de calentamiento, agitador magnético, termómetro interno y tubo para la entrada de argón, se depositan el acrilato de 2-hidroxietilo (25,00 g, 215,3 mmoles), metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo (11,28 g, 71,8 mmoles), ácido acrílico (1,71 g, 23,7 mmoles), 2,2'-azobisisobutironitrilo (0,26 g, 1,6 mmoles), 1,4-dioxano (150 ml) y 2-propanol (30 ml). Se hace burbujear nitrógeno a través de la mezcla durante 30 minutos para eliminar el oxígeno disuelto. Se calienta la mezcla con agitación a 65°C durante 18 horas. La CCF (éter de dietilo) indica que el monómero se ha consumido. Se añade un volumen igual de agua y se concentra la mezcla con vacío en el evaporador rotatorio para eliminar el disolvente. Se añade agua para formar una solución al 10%, se liofiliza la mezcla y se pulveriza en la mezcladora, formándose un polvo blanco mate. La RMN es consistente con el compuesto deseado.

Ejemplo 2

20 Obtención de un terpolímero de poli(HPA-co-DMAM-co-AA) (9:3:1)

25 En un matraz de tres bocas, fondo redondo y 500 ml de capacidad, equipado con manta de calentamiento, agitador magnético, termómetro interno y tubo para la entrada de argón, se depositan el acrilato de hidroxipropilo (25,00 g, 192,1 mmoles), metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo (10,07 g, 64,0 mmoles), ácido acrílico (1,52 g, 21,1 mmoles), 2,2'-azobisisobutironitrilo (0,23 g, 1,4 mmoles), 1,4-dioxano (150 ml) y 2-propanol (30 ml). Se hace burbujear nitrógeno a través de la mezcla durante 30 minutos para eliminar el oxígeno disuelto. Se calienta la mezcla con agitación a 65°C durante 18 horas. La CCF (éter de dietilo) indica que el monómero se ha consumido. Se añade un volumen igual de agua y se concentra la mezcla con vacío en el evaporador rotatorio para eliminar el disolvente. Se añade agua para formar una solución al 10%, se liofiliza la mezcla y se pulveriza en la mezcladora, formándose un polvo blanco mate. La RMN es consistente con el compuesto deseado.

Ejemplo 3

Obtención de un copolímero de poli(HEA-co-DMAM) (3:1)

35 En un matraz de tres bocas, fondo redondo y 500 ml de capacidad, equipado con manta de calentamiento, agitador magnético, termómetro interno y tubo para la entrada de argón, se depositan el acrilato de 2-hidroxietilo (30,00 g, 258,4 mmoles), metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo (13,54 g, 86,1 mmoles), 2,2'-azobisisobutironitrilo (0,28 g, 1,7 mmoles), 1,4-dioxano (150 ml) y 2-propanol (30 ml). Se hace burbujear nitrógeno a través de la mezcla durante 30 minutos para eliminar el oxígeno disuelto. Se calienta la mezcla con agitación a 65°C durante 18 horas. La CCF (éter de dietilo) indica que el monómero se ha consumido. Se añade un volumen igual de agua y se concentra la mezcla con vacío en el evaporador rotatorio para eliminar el disolvente. Se añade agua para formar una solución al 10%, se liofiliza la mezcla y se pulveriza en la mezcladora, formándose un polvo blanco mate. La RMN es consistente con el compuesto deseado.

Ejemplo 4

Obtención de un terpolímero de poli(HEA-co-DMAM-co-AA) (3:9:1)

45 En un matraz de tres bocas, fondo redondo y 250 ml de capacidad, equipado con manta de calentamiento, agitador magnético, termómetro interno y tubo para la entrada de argón, se depositan el acrilato de 2-hidroxietilo (5,00 g, 43,1 mmoles), metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo (20,31 g, 129,2 mmoles), ácido acrílico (1,02 g, 14,2 mmoles), 2,2'-azobisisobutironitrilo (0,16 g, 1,0 mmoles), 1,4-dioxano (92 ml) y 2-propanol (18 ml). Se hace burbujear nitrógeno a través de la mezcla durante 30 minutos para eliminar el oxígeno disuelto. Se calienta la mezcla con agitación a 65°C durante 18 horas. La CCF (éter de dietilo) indica que el monómero se ha consumido. Se añade un volumen igual de agua y se concentra la mezcla con vacío en el evaporador rotatorio para eliminar el disolvente. Se añade agua para

formar una solución al 10%, se liofiliza la mezcla y se pulveriza en la mezcladora, formándose un polvo blanco mate. La RMN es consistente con el compuesto deseado.

Ejemplo 5

Obtención de un terpolímero de poli(PEG-acrilato-co-DMAM-co-AA) (9:3:1)

- 5 En un matraz de tres bocas, fondo redondo y 250 ml de capacidad, equipado con manta de calentamiento, agitador magnético, termómetro interno y tubo para la entrada de argón, se depositan el acrilato de poli(etilenglicol) (20,00 g, 41,1 mmoles), metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo (2,15 g, 13,7 mmoles), ácido acrílico (0,33 g, 4,5 mmoles), 2,2'-azobisisobutironitrilo (0,001 g, 0,3 mmoles), 1,4-dioxano (79 ml) y 2-propanol (16 ml). Se hace burbujear nitrógeno a través de la mezcla durante 30 minutos para eliminar el oxígeno disuelto. Se calienta la mezcla con agitación a 65°C durante 18 horas. La CCF (éter de dietilo) indica que el monómero se ha consumido. Se añade un volumen igual de agua y se concentra la mezcla con vacío en el evaporador rotatorio para eliminar el disolvente. Se añade agua para formar una solución al 10%, se liofiliza la mezcla y se pulveriza en la mezcladora, formándose un aceite viscoso amarillo. Se añade agua para formar una solución al 10%. La RMN es consistente con el compuesto deseado.

Ejemplo 6

- 15 Obtención de un copolímero de poli(DMAM-co-butilviniléter) (1:1)

En un matraz de tres bocas, fondo redondo y 250 ml de capacidad, equipado con manta de calentamiento, agitador magnético, termómetro interno y tubo para la entrada de argón, se depositan el metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo (8,00 g, 50,9 mmoles), n-butilviniléter (5,10 g, 50,9 mmoles), 2,2'-azobisisobutironitrilo (0,08 g, 0,5 mmoles), 1,4-dioxano (75 ml) y 2-propanol (15 ml). Se hace burbujear nitrógeno a través de la mezcla durante 30 minutos para eliminar el oxígeno disuelto. Se calienta la mezcla con agitación a 65°C durante 18 horas. La CCF (éter de dietilo) indica que el monómero se ha consumido. Se añade un volumen igual de t-butanol y se concentra la mezcla con vacío en el evaporador rotatorio para eliminar el disolvente. Se añade t-butanol para formar una solución al 10% y se liofiliza la mezcla, formándose un sólido ceroso. La RMN es consistente con el compuesto deseado.

Ejemplo 7

- 25 Obtención del poli(2-dietilaminoetil-vinil-éter-co-monoviléter del etilenglicol)

En un matraz que contiene benceno (200 ml) se introduce el cloruro de aluminio (1,0 g, 7,5 mmoles). Se añade gradualmente una mezcla de 2-dietilaminoetil-vinil-éter (100,24 g, 0,70 moles) y monoviléter del etilenglicol (183,25 g, 2,08 moles) de modo que la mezcla reaccionante se mantenga entre 60° y 80°C. Una vez finalizada la adición, se calienta la mezcla reaccionante durante 3 h. Se elimina el disolvente en el evaporador rotatorio a temperatura ambiente y después se arrastra por destilación en el tubo de bolas a 60°C (0,5 mm Hg) durante 2 h, formándose el polímero.

Los que siguen son los ejemplos no limitantes de las composiciones de detergentes líquidos que contienen los agentes intensificadores poliméricos empleados como intensificadores de espuma según un aspecto de la presente invención.

- 35 Tabla I

ingredientes	% en peso		
	8	9	10
sulfato de alquilo C ₁₂ -C ₁₅	--	28,0	25,0
sulfato (E _{0,6-3}) de alquilo C ₁₂ -C ₁₃	30	--	--
óxido de amina C ₁₂	5,0	3,0	7,0
betaína C ₁₂ -C ₁₄	3,0	--	1,0
amida de ácido polihidroxi-graso C ₁₂ -C ₁₄	--	1,5	--
alcohol C ₁₀ etoxilado E ₉ ¹	2,0	--	4,0
diamina ²	1,0	--	7,0
Mg ²⁺ (en forma de MgCl ₂)	0,25	--	--
citratato (cit2K3)	0,25	--	--
intensificador polimérico de espuma ³	1,25	2,6	0,9
materiales secundarios y agua ⁴	equilibrio	equilibrio	equilibrio
pH de una solución acuosa al 10%	9	10	10

1. alcoholes etoxilados E₉ suministrados por Shell Oil Co.

2. 1,3-diaminopentano suministrado con el nombre de Dytek EP.
3. intensificador de espuma según la presente invención, con preferencia un intensificador de espuma según los ejemplos 1-7, con mayor preferencia el terpolímero poli(HEA-co-DMAM-co-AA) (9:3:1) del ejemplo 1.
4. incluyen perfumes, colorantes, etanol, etc.

Tabla II

ingredientes	% en peso		
	11	12	13
sulfato (E _{0,6-3}) de alquilo C ₁₂ -C ₁₃	--	15,0	10,0
sulfonato de parafina	20,0	--	--
(alquil C ₁₂ -C ₁₃ lineal)-benceno sulfonato Na	5,0	15,0	12,0
betaína C ₁₂ -C ₁₄	3,0	1,0	--
amida de ácido polihidrograso C ₁₂ -C ₁₄	3,0	--	1,0
alcohol C ₁₀ etoxilado E ₉ ¹	--	--	20,0
diamina ²	1,0	--	7,0
DTPA ³	--	0,2	--
Mg ²⁺ (en forma de MgCl ₂)	1,0	--	--
Ca ²⁺ (en forma de Ca(citrato) ₂)	--	0,5	--
proteasa ⁴	0,01	--	0,001
amilasa ⁵	--	0,001	0,001
hidrotropo ⁶	2,0	1,5	3,0
intensificador polimérico de espuma ⁷	0,5	3,0	0,5
materiales secundarios y agua ⁸	equilibrio	equilibrio	equilibrio
pH de una solución acuosa al 10%	9,3	8,5	11

1. alcoholes etoxilados E₉ suministrados por Shell Oil Co.
2. 1,3-bis(metilamino)ciclohexano.
3. dietilenotriaminapentaacetato.
4. las enzimas proteasas idóneas incluyen Savinase[®]; Maxatase[®]; Maxacal[®]; Maxapem[®] 15; subtilisina BPN y BPN'; proteasa B; proteasa A; proteasa D; Primase[®]; Durazym[®]; Opticlean[®]; y Optimase[®]; y Alcalase[®].
5. las enzimas amilasas idóneas incluyen al Termamyl[®], Fungamyl[®]; Duramyl[®]; BAN[®] y las amilasas descritas en WO 95/26397 y en la solicitud pendiente de aprobación PCT/DK/96/00056 de Novo Nordisk.
6. los hidrotropos idóneos incluyen las sales de sodio, potasio, amonio o amonio sustituido solubles en agua del ácido toluenosulfónico, ácido naftalenosulfónico, ácido cumenosulfónico, ácido xileno-sulfónico.
7. intensificador de espuma según la presente invención, con preferencia un intensificador de espuma de los ejemplos 1-7, con mayor preferencia el terpolímero poli(HPA-co-DMAM-co-AA) (9:3:1) del ejemplo 2.
8. incluyen perfumes, colorantes, etanol, etc.

Tabla III

ingredientes	% en peso			
	14	15	16	17
(alquil C ₁₂ -C ₁₅)-(E ₁) sulfato	--	30,0	--	--
(alquil C ₁₂ -C ₁₅)-(E _{1,4}) sulfato	30,0	--	27,0	--
(alquil C ₁₂ -C ₁₅)-(E _{2,2}) sulfato	--	--	--	15
óxido de amina C ₁₂	5,0	5,0	5,0	3,0
betaína C ₁₂ -C ₁₄	3,0	3,0	--	--
alcohol C ₁₀ etoxilado E ₉ ¹	2,0	2,0	2,0	2,0
diamina ²	1,0	2,0	4,0	2,0
Mg ²⁺ (en forma de MgCl ₂)	0,25	0,25	--	--
Ca ²⁺ (en forma de Ca(citrato) ₂)	--	0,4	--	--
intensificador polimérico de espuma ³	0,5	1,0	0,75	5,0
materiales secundarios y agua ⁴	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio
pH de una solución acuosa al 10%	7,4	7,6	7,4	7,8

1. alcoholes etoxilados E₉ suministrados por Shell Oil Co.
2. 1,3-diaminopentano suministrado con el nombre de Dytek EP.
3. intensificador de espuma de la presente invención, con preferencia un intensificador de espuma de los ejemplos 1-7, con mayor preferencia el copolímero poli(HEA-co-DMAM) (3:1) del ejemplo 3.
4. incluyen perfumes, colorantes, etanol, etc.

Tabla IV

ingredientes	% en peso		
	18	19	20
sulfato (E _{0,6-3}) de alquilo C ₁₂ -C ₁₃	--	15,0	10,0
sulfonato de parafina (alquil C ₁₂ -C ₁₃ lineal)-benceno sulfonato Na	20,0	--	--
betaína C ₁₂ -C ₁₄	5,0	15,0	12,0
amida de ácido polihidrograso C ₁₂ -C ₁₄	3,0	1,0	--
alcohol C ₁₀ etoxilado E ₉ ¹	3,0	--	1,0
diamina ²	--	--	20,0
Mg ²⁺ (en forma de MgCl ₂)	1,0	--	7,0
Ca ²⁺ (en forma de Ca(citrato) ₂)	1,0	--	--
proteasa ³	--	0,5	--
amilasa ⁴	0,1	--	--
lipasa ⁵	--	0,02	--
DTPA ⁶	--	--	0,025
citrato (cit2K3)	--	0,3	--
intensificador polimérico de espuma ⁷	0,65	--	--
materiales secundarios y agua ⁸	1,5	2,2	3,0
pH de una solución acuosa al 10%	equilibrio	equilibrio	equilibrio
	9,3	8,5	11

1. alcoholes etoxilados E₉ suministrados por Shell Oil Co.
2. 1,3-bis(metilamino)ciclohexano.
3. las enzimas proteasas idóneas incluyen a la Savinase[®], Maxatase[®], Maxacal[®], Maxapem[®] 15; subtilisina BPN y BPN'; proteasa B; proteasa A; proteasa D; Primase[®], Durazym[®], Opticlean[®], y Optimase[®], y Alcalase[®].
4. las enzimas amilasas idóneas incluyen al Termamyl[®], Fungamyl[®], Duramyl[®], BAN[®] y las amilasas descritas en WO 95/26397 y en la solicitud pendiente de aprobación PCT/DK/96/00056 de Novo Nordisk.
5. las enzimas lipasas idóneas incluyen al Amano-P; M1 Lipase[®], Lipomax[®], Lipolase[®], D96L - variantes de enzima lipolítica de la lipasa nativa derivada de la *Humicola lanuginosa* descrita en la solicitud de patente US que lleva el número de serie 08/341,826; y la cepa *Humicola lanuginosa* DSM 4106
6. dietilenotriaminapentaacetato.
7. intensificador de espuma de la presente invención, con preferencia un intensificador de espuma de los ejemplos 1-7, con mayor preferencia el terpolímero poli(HEA-co-DMAM-co-AA) (3:9:1) del ejemplo 4.
8. incluyen perfumes, colorantes, etanol, etc.

Tabla V

ingredientes	% en peso		
	21	22	23
sulfato (E _{0,6-3}) de alquilo C ₁₂ -C ₁₃	--	27,0	--
betaína C ₁₂ -C ₁₄	2,0	2,0	--
óxido de amina C ₁₄	2,0	5,0	7,0
amida de ácido polihidrograso C ₁₂ -C ₁₄	2,0	--	--
alcohol C ₁₀ etoxilado E ₉ ¹	1,0	--	2,0
hidrotropo	--	--	5,0
diamina ²	4,0	2,0	5,0
Ca ²⁺ (en forma de Ca(citrato) ₂)	--	0,1	0,1
proteasa ³	--	0,06	0,1
amilasa ⁴	0,005	--	0,001
lipasa ⁵	--	0,001	--
DTPA ⁶	--	0,1	0,1
citrato (cit2K3)	0,3	--	--
intensificador polimérico de espuma ⁷	0,5	0,8	2,5
materiales secundarios y agua ⁸	equilibrio	equilibrio	equilibrio
pH de una solución acuosa al 10%	10	9	9,2

1. alcoholes etoxilados E₉ suministrados por Shell Oil Co.
2. 1,3-diaminopentano suministrado con el nombre de Dytek EP
3. las enzimas proteasas idóneas incluyen a la Savinase[®], Maxatase[®], Maxacal[®], Maxapem[®] 15; subtilisina BPN y BPN'; proteasa B; proteasa A; proteasa D; Primase[®], Durazym[®], Opticlean[®], y Optimase[®], y Alcalase[®].

4. las enzimas amilasas idóneas incluyen al Termamyl[®], Fungamyl[®], Duramyl[®], BAN[®] y las amilasas descritas en WO 95/26397 y en la solicitud pendiente de aprobación PCT/DK/96/00056 de Novo Nordisk.
5. las enzimas lipasas idóneas incluyen al Amano-P; M1 Lipase[®]; Lipomax[®]; Lipolase[®]; D96L - variantes de enzima lipolítica de la lipasa nativa derivada de la *Humicola lanuginosa* descrita en la solicitud de patente US que lleva el número de serie 08/341,826; y la cepa *Humicola lanuginosa* DSM 4106
6. dietilenotriaminapentaacetato.
7. intensificador de espuma de la presente invención, con preferencia un intensificador de espuma de los ejemplos 1-7, con mayor preferencia el terpolímero poli(acrilato de PEG-co-DMAM-co-AA) (9:3:1) del ejemplo 5
8. incluyen perfumes, colorantes, etanol, etc.

Tabla VI

ingredientes	% en peso		
	24	25	26
sulfato (E _{1,4}) de alquilo C ₁₂ -C ₁₃	33,29	24,0	--
sulfato (E _{0,6}) de alquilo C ₁₂ -C ₁₃	--	--	26,26
amida de ácido polihidrograso C ₁₂ -C ₁₄	4,2	3,0	1,37
óxido de amina C ₁₄	4,8	2,0	1,73
alcohol C ₁₀ etoxilado E ₉ ¹	1,0	4,0	4,56
betaína C ₁₂ -C ₁₄	--	2,0	1,73
MgCl ₂	0,72	0,47	0,46
citrate cálcico	0,35	--	--
intensificador polimérico de espuma ²	0,5	1,0	2,0
materiales secundarios y agua ³	equilibrio	equilibrio	equilibrio
pH de una solución acuosa al 10%	7,4	7,8	7,8

1. alcoholes etoxilados E₉ suministrados por Shell Oil Co.

2. intensificador de espuma según la presente invención, con preferencia un intensificador de espuma de los ejemplos 1-7, con mayor preferencia el copolímero poli(DMAM-co-butilviniléter) (1:1) del ejemplo 6.

3. incluyen perfumes, colorantes, etanol, etc.

Tabla VII

ingredientes	% en peso				
	27	28	29	30	31
AE _{0,6} S ¹	28,80	28,80	26,09	26,09	26,09
óxido de amina ²	7,20	7,20	6,50	6,50	6,50
ácido cítrico	3,00	--	--	--	--
ácido maleico	--	2,50	--	--	--
polímero intensificador de espuma ³	0,22	0,22	0,20	0,20	0,20
cumenosulfonato sódico	3,30	3,30	3,50	3,50	3,50
etanol 40B	6,50	6,50	6,50	6,50	6,50
C10E8	--	--	3,00	3,00	3,00
C11E9 ⁴	3,33	3,33	--	--	--
diamina ⁵	0,55	0,55	0,50	0,50	0,50
perfume	0,31	0,31	--	--	--
agua	equil.	equil.	equil.	equil.	equil.
viscosidad (cps a 70°F)	330	330	150	330	650
pH de una solución al10%	9,0	9,0	8,3	9,0	9,0

1. etoxi sulfonato de alquilo C₁₂₋₁₃ que en promedio contiene 0,6 grupos etoxi.

2. óxido de amina C₁₂-C₁₄.

3. intensificador de espuma de la presente invención, con preferencia un intensificador de espuma de los ejemplos 1-7, con mayor preferencia el poli(2-dietilaminoetil-viniléter-co-monoviniléter de etilenglicol) del ejemplo 7.

4. tensioactivo de alquilo C₁₁ etoxilado que contienen 9 grupos etoxi.

5. 1,3-bis(metilamina)-ciclohexano.

6. tensioactivo de alquilo C₁₀ etoxilado que contienen 8 grupos etoxi

7. 1,3-pentanodiamina.

Tabla VIII

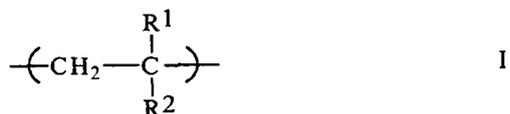
	% en peso				
ingredientes	32	33	34	35	36
AE _{0,6} S ¹	26	26	26	26	26
óxido de amina ²	6,5	6,5	7,5	7,5	7,5
ácido cítrico	3,0	--	2,5	--	3,0
ácido maleico	--	2,5	--	3,0	--
C10E8 ⁶	3	3	4,5	4,5	4,5
diamina ⁵	0,5	0,5	1,25	0	1,25
diamina ⁷	0	0	0	1	--
polímero intensificador de espuma ³	0	0,2	0,5	0,5	0,5
cumenosulfonato sódico	3,5	3,5	2	2	2
etanol	8	8	8	8	8
pH	9	9	9	8	10
1. etoxi sulfonato de alquilo C ₁₂₋₁₃ que en promedio contiene 0,6 grupos etoxi. 2. óxido de amina C _{12-C₁₄} . 3. intensificador de espuma de la presente invención, con preferencia un intensificador de espuma de los ejemplos 1-7, con mayor preferencia el terpolímero poli(HEA-co-DMAM-co-AA) (3:9:1) del ejemplo 4 4. tensioactivo de alquilo C ₁₁ etoxilado que contienen 9 grupos etoxi. 5. 1,3-bis(metilamina)-ciclohexano. 6. tensioactivo de alquilo C ₁₀ etoxilado que contienen 8 grupos etoxi 7. 1,3-pentanodiamina.					

- Se da por supuesto que las formas de ejecución distintas de las que aquí se han descrito están también comprendidas dentro del espíritu y alcance de la presente invención. Por consiguiente, se da por supuesto que la presente invención no se limita a la descripción que antecede. En realidad, la presente invención se define en las reivindicaciones anexas a la descripción.

REIVINDICACIONES

1. Un polímero que consta de:

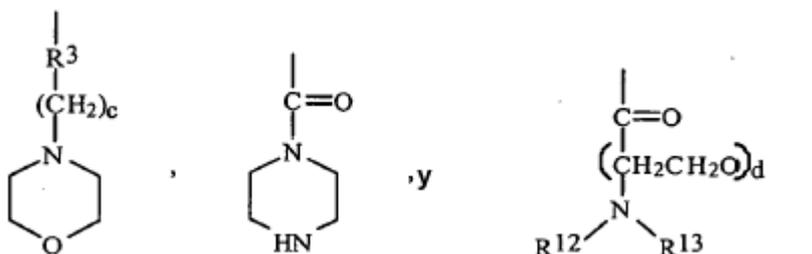
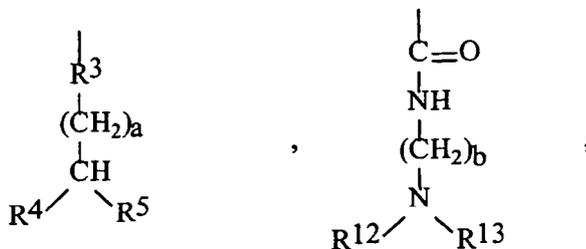
A. por lo menos una unidad monomérica catiónica A capaz de tener una carga catiónica en un intervalo de pH comprendido entre 4 y 12, que tiene la fórmula I:



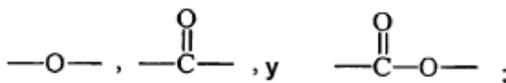
5 en la que

R1 es H o un alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono,

R2 es un resto elegido entre el grupo formado por:

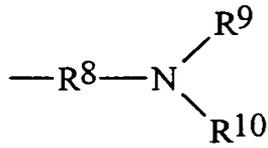


10 en las que R3 se elige entre el grupo formado por:



a es un número entero de 0 a 16; b es un número entero de 2 a 10; c es un número entero de 2 a 10; d es un número entero de 1 a 100;

R4 y R5 se eligen con independencia entre el grupo formado por -H y

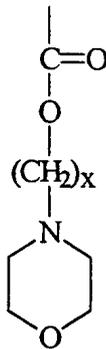
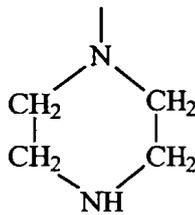


R8 se elige con independencia entre el grupo formado por un enlace y un alquileo que tiene de 1 a 18;

R9 y R10 se eligen con independencia entre el grupo formado por -H, alquilo que tiene de 1 a 10;

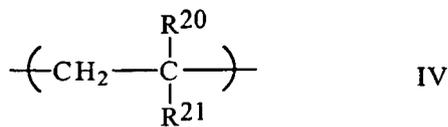
R12 y R13 se eligen con independencia entre el grupo formado por H y alquilo que tiene de 1 a 10;

5



en el que x es un número entero de 2 a 10;

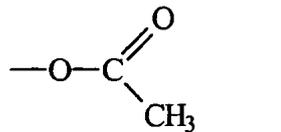
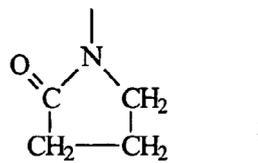
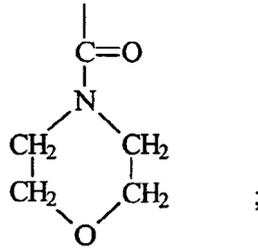
B. por lo menos una unidad monomérica B elegida entre el grupo formado por: una unidad monomérica de la fórmula IV:



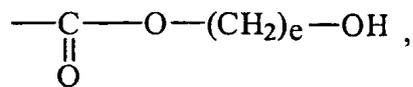
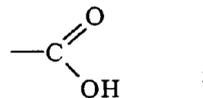
10

en la que R20 se elige entre el grupo formado por H y CH3;

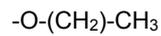
R21 se elige entre el grupo formado por:



5

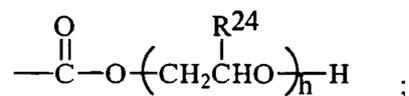
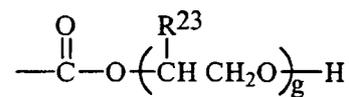


en el que e es un número entero de 3 a 25;



10

en el que f es un número entero de 0 a 25;



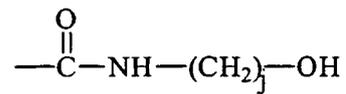
en el que g es un número entero de 1 a 100,

h es un número entero de 1 a 100,

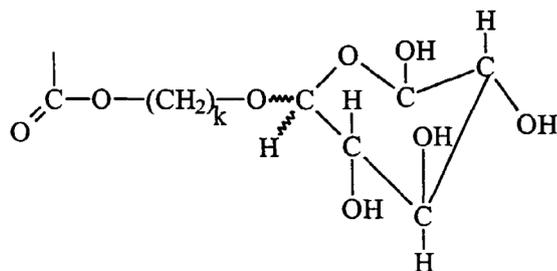
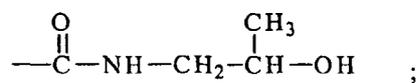
R23 es -H, -CH3 o -C2H5,

R24 es -CH3 o -C2H5;

5

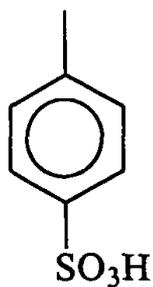


en el que j es un número entero de 1 a 25;

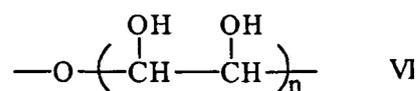


en la que k es un número entero de 1 a 25;

10

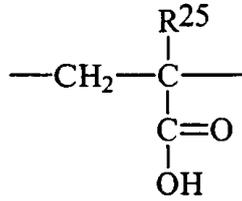


-NH-(CH₂)_m-NH₂·HCl, en la que m es un número entero de 1 a 25; y una unidad monomérica polihidroxilada de la fórmula VI:

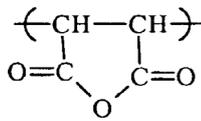


en la que n es un número entero de 1 a 50; y

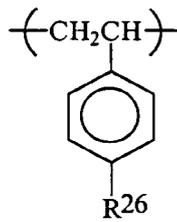
C. opcionalmente por lo menos una unidad monomérica C elegida entre el grupo formado por:



en la que R²⁵ es -H o -CH₃,

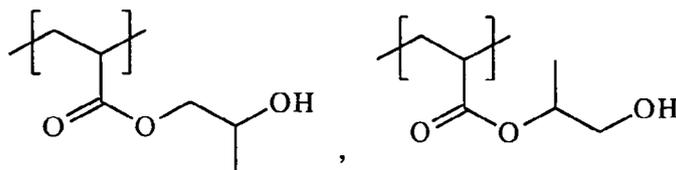
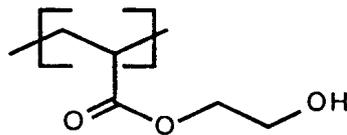


5 y

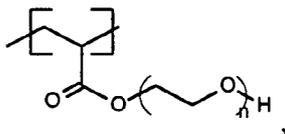


en la que R²⁶ es -H o CH₃;

dicha por lo menos una unidad monomérica B se elige entre el grupo formado por:



10



en las que n es un número entero de 1 a 50.

- 5
2. Un método para limpiar la piel o el cabello, que consiste en aplicar una cantidad eficaz de una composición limpiadora que contiene el polímero de la reivindicación 1 y por lo menos un tensioactivo detergente a la piel o al
- 10
3. El método de la reivindicación 2, en el que dicha composición contiene además por lo menos un elemento elegido entre el grupo formado por un agente de efecto perleante, un agente acondicionador capilar de silicona y un ingrediente anti-caspa.
- 15
4. El método de la reivindicación 3, en el que dicha composición contiene:
- a) dicho agente de efecto perleante
 b) un tensioactivo no iónico
 c) un tensioactivo anfótero
 d) un emulsionante glicol
 e) agua.
- 20
5. El método de la reivindicación 3, en el que dicha composición contiene por lo menos un tensioactivo anfótero y dicho tensioactivo anfótero contiene por lo menos un elemento elegido entre el grupo formado por:
- las sales alcalinas de alquil-anfodipropionatos, alquil-anfodiacetatos, alquil-anfогlicinatos, alquil-anfopropilo sulfonatos y alquil-anfopropionatos, en los que alquilo significa un resto alquilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono.
- 25
6. El método de la reivindicación 5, en el que en dicho por lo menos un tensioactivo anfótero el resto alquilo se deriva del aceite de coco o es un resto laurilo.
7. Un método para limpiar la piel o el cabello, que consiste en aplicar una cantidad eficaz de una composición limpiadora, que contiene el polímero de la reivindicación 1 y por lo menos un tensioactivo al cabello o a la piel que necesitan limpiarse.
- 30
8. Una composición para limpiar la piel o el cabello, que consta de: el polímero de la reivindicación 1, por lo menos un tensioactivo detergente y por lo menos un elemento elegido entre el grupo formado por un agente de efecto perleante, un agente acondicionador capilar de silicona y un ingrediente anti-caspa, con la condición de que una solución acuosa al 10% de dicha composición tenga un pH de 4 a 12.
- 35
9. Una composición para limpiar la piel o el cabello, que consta de: el polímero de la reivindicación 1, por lo menos un tensioactivo y por lo menos un elemento elegido entre el grupo formado por un agente de efecto perleante, un agente acondicionador capilar de silicona y un ingrediente anti-caspa.
10. La composición de la reivindicación 9, en la que dicho compuesto de silicona es un alfa,omega-trimetilsilil-polidimetilsiloxano que tiene una viscosidad a 25°C por lo menos de 25 centistokes y menos de 60.000 centistokes.
11. Un método para lavar artículos textiles en un medio de lavado que consiste en: aplicar una cantidad eficaz de una composición de limpieza para lavandería, que contiene el polímero de la reivindicación 1 y por lo menos un detergente tensioactivo, al artículo textil que necesita limpiarse.
12. El método de la reivindicación 11, en el que dicha composición lava artículos textiles coloreados.
- 40
13. El método de la reivindicación 11, en el que dicha composición contiene por lo menos un elemento elegido entre el grupo formado por una aminosilicona, un tensioactivo dímero (gemini), una sustancia portadora (builder)

detergente, un blanqueante, un activador para el compuesto blanqueante, un agente para suspender la suciedad, un agente que impida la redeposición de la suciedad, un agente supresor de la espuma y un suavizante textil.

14. El método de la reivindicación 11, en el que dicha composición contiene un agente supresor de espuma.
- 5 15. Una composición detergente para lavar un artículo textil, que consta de:
- el polímero de la reivindicación 1;
 por lo menos un tensioactivo detergente;
 y por lo menos un elemento elegido entre el grupo formado por una aminosilicona, un tensioactivo dímero (gemini), una sustancia portadora (builder) detergente, un blanqueante, un activador para el compuesto blanqueante, un agente para suspender la suciedad, un agente que impida la redeposición de la suciedad, un agente supresor de la espuma y un suavizante textil;
 con la condición de que una solución acuosa al 10 % de dicha composición de detergente tenga un pH de 4 a 12.
- 10
- 15 16. Un método para apagar un incendio, que consiste en aplicar una espuma sobre las llamas, dicha espuma contiene un agente espumante y un polímero de la reivindicación 1.
17. Un método para el tratamiento de un sustrato agrícola elegido entre el grupo formado por plantas, suelo o semillas, que consiste en aplicar a dicho sustrato una espuma que contiene por lo menos un producto químico fitosanitario elegido entre el grupo formado por un herbicida, un pesticida y un fungicida, un agente espumante y un polímero de la reivindicación 1.
- 20 18. Un método que consiste en inyectar a una formación subterránea una espuma formada por un agente espumante y un polímero de la reivindicación 1.
19. Un método para el afeitado de cabello de la piel, que consiste en aplicar a la piel una crema de afeitado, dicha crema de afeitado está formada por un agente espumante y un polímero de la reivindicación 1.
- 25 20. Un método para el afeitado de cabello de la piel, que consiste en aplicar a la piel un gel de afeitado, dicho gel de afeitado está formada por un agente espumante y un polímero de la reivindicación 1.
21. Un método que consiste en aplicar a la piel una espuma depilatoria, dicha espuma está formada por un agente espumante y un polímero de la reivindicación 1.
22. Un método para limpiar las superficies duras del baño, que consiste en aplicar a dichas superficies un producto de limpieza de tipo espuma que está formado por un agente espumante y un polímero de la reivindicación 1.
- 30 23. Un proceso para la fabricación de papel que consiste en añadir un auxiliar de retención de dióxido de titanio sobre el papel durante su fabricación, que consiste en tratar el papel con una solución acuosa que contiene dióxido de titanio y un polímero de la reivindicación 1.