



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 841**

51 Int. Cl.:  
**C11D 3/39** (2006.01)  
**C07D 217/10** (2006.01)  
**C11D 3/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **96932158 .7**  
96 Fecha de presentación : **30.08.1996**  
97 Número de publicación de la solicitud: **0850296**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.07.1998**

54 Título: **Reforzadores del blanqueador que no alteran el color, composiciones y métodos para lavar la ropa que emplean los mismos.**

30 Prioridad: **11.09.1995 US 526623**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**11.10.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**11.10.2011**

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

72 Inventor/es: **Miracle, Gregory, Scot;**  
**Burns, Michael, Eugene;**  
**Kellett, Patti, Jean y**  
**Burckett-St. Laurent, James**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 365 841 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

Reforzadores del blanqueador que no alteran el color, composiciones y métodos para lavar la ropa que emplean los mismos

5

### CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a reforzadores del blanqueador seguros que no alteran el color, composiciones y métodos de lavado de ropa que utilizan reforzadores del blanqueador que no alteran el color. Más especialmente, esta invención se refiere a reforzadores del blanqueador de tipo imina de ion híbrido y aniónicos, composiciones y métodos de lavado de ropa que utilizan reforzadores del blanqueador de tipo imina de ion híbrido y aniónicos.

10

### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Últimamente los agentes blanqueadores liberadores de oxígeno están adquiriendo cada vez mayor popularidad en los productos para el hogar y de aseo personal para facilitar la eliminación de manchas y suciedad. Los blanqueadores son especialmente deseables por sus propiedades de eliminación de manchas, limpieza de tejidos espesos, blanqueado e higienización. Los agentes blanqueadores liberadores de oxígeno tienen especial aceptación en los productos para lavado de ropa como los detergentes, en los productos para lavavajillas y en los limpiadores de superficies duras. Los agentes blanqueadores liberadores de oxígeno, sin embargo, presentan una eficacia algo limitada. Algunos inconvenientes encontrados con frecuencia incluyen daños del color en los tejidos y daños en las lavadoras de ropa, en particular en las mangueras de caucho que pueden contener estos aparatos. Además, los blanqueadores liberadores de oxígeno tienden a ser extremadamente dependientes de la temperatura. Así, cuanto más fría es la solución en la que se utilizan, menos eficaz es la acción de blanqueado. Las temperaturas superiores a 60 °C son de forma típica necesarias para garantizar la eficacia de un agente blanqueador liberador de oxígeno en solución.

15

20

25

Para resolver el problema de la dependencia de la temperatura antes mencionada se ha desarrollado un tipo de compuestos conocidos como "activadores del blanqueador". Los activadores del blanqueador, de forma típica los compuestos acilo perhidrolizables que tienen un grupo saliente tal como oxibencenosulfonato, reaccionan con el grupo oxígeno activo, de forma típica peróxido de hidrógeno o su anión, para formar un oxidante peroxiacido más eficaz. Es el compuesto peroxiacido el que entonces oxida el material del sustrato sucio o manchado. Sin embargo, los activadores del blanqueador también dependen en cierta medida de la temperatura. Los activadores del blanqueador son más eficaces en agua caliente, de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 60 °C. A temperaturas del agua inferiores a aproximadamente 40 °C, el compuesto peroxiacido pierde parte de su eficacia de blanqueo.

30

35

Se han llevado a cabo intentos de desarrollar un sistema blanqueador que sea eficaz en condiciones de agua a temperaturas bajas. En US-5.360.568, concedida a Madison y col., US-5.360.569, concedida a Madison y col. y US-5.370.826, concedida a Madison y col., se refieren a sales de tipo imina cuaternaria cargadas positivamente como catalizadores para compuestos peroxigenados para transferir oxígeno activo y que, por lo tanto, supuestamente aumentan la actividad de los compuestos peroxigenados a lo largo de un intervalo de temperaturas del agua, incluyendo temperaturas bajas. Sin embargo, estas sales de imina cuaternarias cargadas positivamente no son completamente satisfactorias en las aplicaciones de blanqueo durante el lavado de ropa. En particular, las sales de imina cuaternaria cargadas positivamente descritas en estas referencias, cuando se combinan con compuestos peroxigenados, originan un nivel inaceptable de daño del color de los tejidos.

40

45

Por tanto, subsiste la necesidad de obtener un agente reforzante del blanqueador eficaz y de una composición que contenga reforzadores del blanqueador que proporcione un blanqueo eficaz a temperaturas del agua bajas y proporcione mejores perfiles de protección del color.

50

### SUMARIO DE LA INVENCION

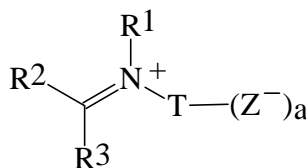
Esta necesidad se satisface mediante la presente invención en la que se proporcionan reforzadores del blanqueador que no alteran el color. Los reforzadores del blanqueador de la presente invención proporcionan una eficacia de blanqueo superior a bajas temperaturas del agua, así como perfiles de seguridad del color superiores. En una primera realización de la presente invención se proporciona una composición de blanqueo. La composición comprende una fuente de peroxígeno y un reforzador del blanqueador seleccionado del grupo que consiste en iminas de ion híbrido, poliiones de tipo imina aniónica que tienen una carga negativa neta de aproximadamente -1 a aproximadamente -3, y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el reforzador del blanqueador comprende de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 10% en peso de la composición de blanqueo y la fuente de peroxígeno comprende de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 60% en peso de la composición de blanqueo.

55

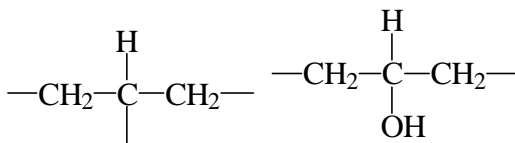
60

5 La fuente de peroxígeno puede comprender un compuesto de tipo perácido formado previamente seleccionado del grupo que consiste en ácido percarboxílico y sus sales, ácidos percarbónicos y sus sales, ácidos perimídicos y sus sales, ácidos peroximonosulfúricos y sus sales, y mezclas de los mismos. De forma alternativa, la fuente de peroxígeno puede comprender peróxido de hidrógeno o peróxido de hidrógeno junto con un activador del blanqueador. La fuente de peróxido de hidrógeno puede seleccionarse del grupo que consiste en compuestos de tipo perborato, compuestos de tipo percarbonato, compuestos de tipo perfosfato y mezclas de los mismos. El activador del blanqueador puede seleccionarse del grupo que consiste en tetraacetiletilendiamina, octanoiloxibencenosulfonato sódico, nonanoiloxibencenosulfonato sódico, decanoiloxibencenosulfonato sódico, (6-octanamido-caproil)oxibencenosulfonato, (6-nonanamido-caproil)oxibencenosulfonato, (6-decanamido-caproil)oxibencenosulfonato y mezclas de los mismos.

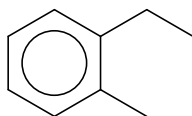
El reforzador del blanqueador se selecciona de iones híbridos de tipo ariliminio, poliiones de tipo ariliminio que tienen una carga negativa neta de -1 a -3, y mezclas de los mismos. El reforzador tiene la fórmula:



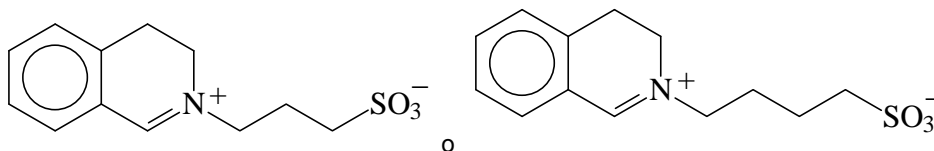
15 en la que R<sup>1</sup>-R<sup>3</sup> son restos que tienen una carga total de aproximadamente 0 a aproximadamente -1; R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> forman parte de un anillo común; T es seleccionado del grupo que consiste en: -(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>- en el que b es de aproximadamente 1 a aproximadamente 8, -(CH(R<sup>5</sup>))- en donde R<sup>5</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, -CH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-,



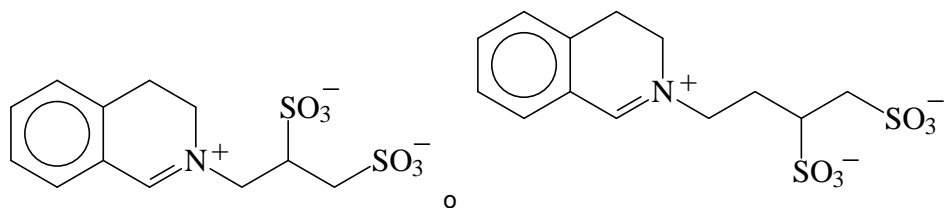
20 y -(CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>(E)(CH<sub>2</sub>)<sub>f</sub>- en donde d es de 2 a 8, f es de 1 a 3 y E es -C(O)O- ó -C(O)NR<sup>6</sup>- en donde R<sup>6</sup> es H ó alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; Z está unido covalentemente a T y Z es seleccionado del grupo que consiste en -CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> y -OSO<sub>3</sub><sup>-</sup> y a es 1 ó 2. R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> forman conjuntamente el resto no cargado:



30 Más preferiblemente, el reforzador del blanqueador es un ion híbrido de ariliminio y R<sub>3</sub> es H, T es -(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>- ó -CH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-, Z es -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, a es 1 y b es de 2 a 4. El ion híbrido de tipo ariliminio puede tener la fórmula:

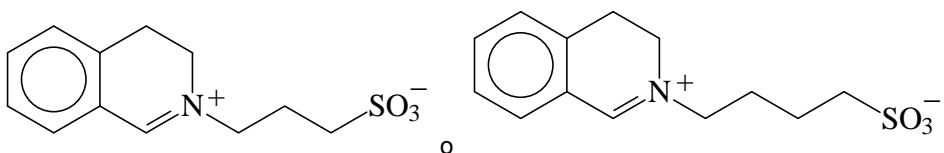


35 El reforzador del blanqueador de la presente invención puede también comprender un poliión de tipo ariliminio que tiene una carga negativa neta y R<sup>3</sup> es H, T es -(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>- ó -CH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-, Z es -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, a es 2 y b es de 2 a 4. El poliión de tipo ariliminio preferiblemente tiene la fórmula:



o es una sal soluble en agua de estos compuestos. La composición de blanqueo puede además incluir al menos un tensioactivo detergente, al menos un agente quelante, al menos una enzima detergente y, preferiblemente, tiene un pH de aproximadamente 8 a aproximadamente 10 en una solución al 1% de la composición de blanqueo.

En una realización adicional de la presente invención se proporciona un reforzador del blanqueador para el lavado de ropa de ion híbrido. El reforzador del blanqueador para el lavado de ropa de ion híbrido se selecciona de:



Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para lavar un tejido. El método comprende poner en contacto un tejido para lavar con una solución de lavado de ropa. La solución de lavado de ropa incluye una fuente de peróxido y un reforzador del blanqueador. El reforzador del blanqueador se selecciona del grupo que consiste en iminas de ion híbrido, poliiones de tipo imina aniónica que tienen una carga negativa neta de aproximadamente -1 a aproximadamente -3, y mezclas de los mismos.

La solución de lavado puede además incluir al menos un tensioactivo detergente, al menos un agente quelante y, al menos, una enzima detergente. El pH de la solución de lavado de ropa es preferiblemente de aproximadamente 8 a aproximadamente 10. La fuente de peróxido puede comprender tanto una fuente de peróxido de hidrógeno como una fuente de peróxido de hidrógeno junto con un activador del blanqueador. La fuente de peróxido de hidrógeno puede seleccionarse del grupo que consiste en compuestos de tipo perborato, compuestos de tipo percarbonato, compuestos de tipo perfosfato y mezclas de los mismos. El activador del blanqueador puede seleccionarse del grupo que consiste en tetraacetiletilendiamina, octanoiloxibencenosulfonato sódico, nonanoiloxibencenosulfonato sódico, decanoiloxibencenosulfonato sódico, (6-octanamido-caproil)oxibencenosulfonato, (6-nonanamido-caproil)oxibencenosulfonato, (6-decanamido-caproil)oxibencenosulfonato y mezclas de los mismos. El reforzador del blanqueador preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en iones híbridos de tipo ariliminio, poliiones de tipo ariliminio que tienen una carga negativa neta de aproximadamente -1 a aproximadamente -3 y mezclas de los mismos.

En otra realización de la presente invención, se proporciona un producto aditivo para lavado de ropa. El producto aditivo para lavado de ropa comprende un aditivo de lavado de ropa. El aditivo de lavado de ropa incluye un reforzador del blanqueador seleccionado del grupo que consiste en iminas de ion híbrido, poliiones de tipo imina aniónica que tienen una carga negativa neta de aproximadamente -1 a aproximadamente -3, y mezclas de los mismos. El aditivo está en forma de dosificación para añadir a una solución de lavado de ropa.

El aditivo puede además incluir una fuente de peróxido de hidrógeno seleccionada del grupo que consiste en compuestos de tipo perborato, compuestos de tipo percarbonato, perfosfato y mezclas de los mismos. Además, el aditivo puede incluir un activador del blanqueador seleccionado del grupo que consiste en tetraacetiletilendiamina, octanoiloxibencenosulfonato sódico, nonanoiloxibencenosulfonato sódico, decanoiloxibencenosulfonato sódico, (6-octanamido-caproil)oxibencenosulfonato, (6-nonanamido-caproil)oxibencenosulfonato, (6-decanamido-caproil)oxibencenosulfonato y mezclas de los mismos. El reforzador del blanqueador es preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en iones híbridos de ariliminio, poliiones de tipo ariliminio que tienen una carga negativa neta de aproximadamente -1 a aproximadamente -3 y mezclas de los mismos. La forma de dosificación puede comprender una pastilla, un comprimido, un comprimido alargado, una cápsula de gel u otra forma de dosificación sencilla. En el aditivo puede incluirse también un vehículo adecuado.

Por tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar una composición de blanqueo que demuestra una capacidad mejorada en soluciones a baja temperatura y una seguridad superior para el color de los tejidos. Es una característica de la presente invención proporcionar una composición de blanqueo que incluye un reforzador del blanqueador de una imina de ion híbrido, un polión de tipo imina iónica que tiene una carga negativa neta de aproximadamente -1 a aproximadamente -3, o mezclas de los mismos. Es otro objeto de la presente invención proporcionar un método de lavado de un tejido utilizando un reforzador del blanqueador de una imina de ion híbrido, un polión de tipo imina aniónica con una carga negativa neta de aproximadamente -1 a aproximadamente -3, o mezclas de los mismos. Es otra característica adicional de la presente invención proporcionar un producto aditivo para lavado de ropa que tiene un reforzador del blanqueador de una imina de ion híbrido, un polión de tipo imina aniónica con una carga negativa neta de aproximadamente -1 a aproximadamente -3, o mezclas de los mismos.

Todos los porcentajes, relaciones y proporciones en la presente memoria se expresan en peso, salvo que se indique lo contrario.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención describe compuestos reforzadores del blanqueador que no alteran el color, novedosos y muy útiles, y composiciones y métodos que emplean los compuestos reforzadores del blanqueador novedosos. Los reforzadores del blanqueador de la presente invención proporcionan una mayor eficacia de blanqueo en aplicaciones a baja temperatura proporcionando al mismo tiempo unos perfiles de protección del color superiores en los tejidos. Los reforzadores del blanqueador de la presente invención actúan junto con fuentes blanqueadoras de tipo peróxígeno convencionales para proporcionar los perfiles de eficacia de blanqueo mejorada y de protección del color superior mencionados anteriormente.

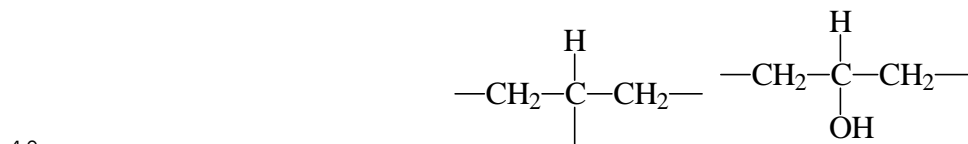
Los reforzadores del blanqueador de la presente invención comprenden iminas de ion híbrido, poliiones de tipo imina aniónica que tienen una carga negativa neta de aproximadamente -1 a aproximadamente -3, y mezclas de los mismos.

Los reforzadores del blanqueador de la presente invención incluyen el resto cargado aniónicamente unido al nitrógeno de tipo imina y se representan mediante la fórmula:

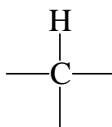


en donde:

R<sup>1</sup> – R<sup>3</sup> son restos que tienen una carga total de aproximadamente 0 a aproximadamente -1; –R<sup>3</sup> puede ser un hidrógeno o un radical no sustituido o sustituido seleccionado del grupo que consiste en fenilo, arilo, anillo heterocíclico, radicales alquilo y cicloalquilo; T es seleccionado del grupo que consiste en: -(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>- en donde b es de aproximadamente 1 a aproximadamente 8, -(CH(R<sup>5</sup>))- en donde R<sup>5</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, -CH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-,



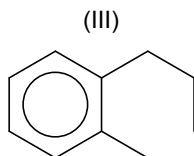
y -(CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>(E)(CH<sub>2</sub>)<sub>f</sub>- en donde d es de 2 a 8, f es de 1 a 3 y E es -C(O)O-, -C(O)NR<sup>6</sup> ó



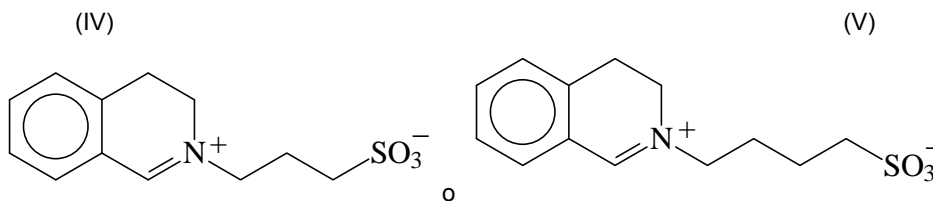
- en donde R<sup>6</sup> es H ó alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Z se une covalentemente a T y es seleccionado del grupo que consiste en -CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> y -OSO<sub>3</sub><sup>-</sup> y a es 1 ó 2. Por tanto, como Z está unido covalentemente a T (cuando la carga total en R<sup>1</sup>-R<sup>3</sup> es cero), la imina es un ion híbrido cuando a es 1 o un polión que tiene carga negativa neta cuando a es superior a 1. El subíndice a es 1 ó 2 y el reforzador del blanqueador es un ion híbrido o un polión que tiene una carga neta de -1.

El reforzador del blanqueador de la presente invención es un ion híbrido de tipo ariliminio, un polión de tipo ariliminio que tiene una carga negativa neta de aproximadamente -1 a aproximadamente -3, o mezclas de los mismos. R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> forman conjuntamente el resto no cargado:

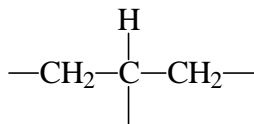


Por tanto, los iones híbridos de tipo ariliminio incluyen R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> juntos formando el resto (III) no cargado, siendo T seleccionado del grupo que consiste en -(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>- en donde b es de aproximadamente 1 a aproximadamente 6, -(CH(R<sup>5</sup>))- en donde R<sup>5</sup> es metilo, y -CH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-, siendo a 1 y siendo Z seleccionado de CO<sub>2</sub><sup>-</sup> y -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Más preferiblemente, el ion híbrido de tipo ariliminio de la presente invención tiene R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> juntos formando el resto (III) no cargado, siendo T -(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>- ó -CH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-, siendo a 1, siendo Z -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> y siendo b de 2 a 4. Los iones híbridos de tipo ariliminio más preferidos según la presente invención se representan mediante la fórmula:

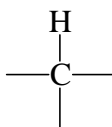


sulfonato de 3-(3,4-dihidroisoquinolinio)propano sulfonato de 4-(3,4-dihidroisoquinolinio)butano, respectivamente.

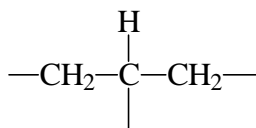
Los poliones de ariliminio preferidos según la presente invención incluyen R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> formando juntos el resto (III) no cargado, siendo T seleccionado de:



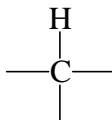
y -(CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>(E)(CH<sub>2</sub>)<sub>f</sub>- en donde d es de 2 a 8, f es de 1 a 3 y E es:



siendo a al menos 2 y siendo Z seleccionado de  $\text{CO}_2^-$  y  $-\text{SO}_3^-$ . Más preferiblemente, el polión ariliminio de la presente invención tiene  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  formando conjuntamente el resto (III) no cargado siendo T:

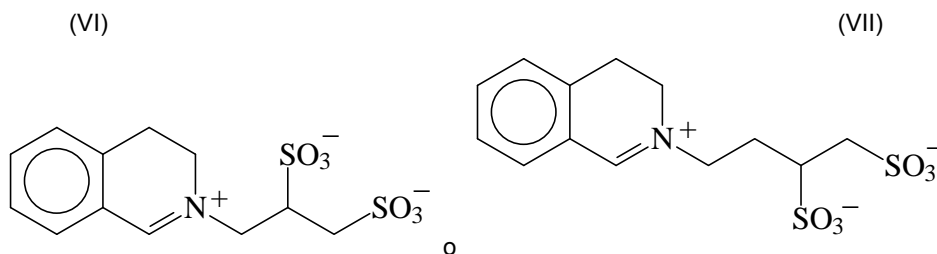


5 y  $-(\text{CH}_2)_d(\text{E})(\text{CH}_2)_f$  en donde d es de 2 a 6, f es 1 y E es:



siendo a 2 y siendo Z  $-\text{SO}_3^-$ . El polión más preferido según la presente invención se representa mediante la fórmula:

10



15

Los reforzadores del blanqueador de tipo imina de la presente invención actúan junto con una fuente de peróxigeno para proporcionar un sistema blanqueador más eficaz. Las fuentes de peróxigeno son bien conocidas en la técnica y la fuente de peróxigeno utilizada en la presente invención puede comprender cualquiera de estas fuentes bien conocidas, incluidos compuestos peroxigenados así como compuestos que en condiciones de uso por parte del consumidor proporcionan una cantidad eficaz de peróxigeno in situ. La fuente de peróxigeno puede incluir una fuente de peróxido de hidrógeno, la formación in situ de un anión perácido por la reacción de una fuente de peróxido de hidrógeno con un activador del blanqueador, compuesto de perácido formado previamente o mezclas de fuentes de peróxigeno adecuadas. Lógicamente, un experto en la técnica reconocerá que pueden utilizarse otras fuentes de peróxigeno sin por ello abandonar el ámbito de la invención.

20

25

El compuesto de perácido formado previamente en la presente invención es cualquier compuesto adecuado que en las condiciones de uso por parte del consumidor proporcione una cantidad eficaz de anión perácido. Ejemplos no limitativos adecuados incluyen ácido percarboxílico y sus sales, ácidos percarbónicos y sus sales, ácidos perimídicos y sus sales, ácidos peroximonosulfúricos y sus sales, y mezclas de los mismos. Los ejemplos adecuados de ácidos percarboxílicos y sus sales incluyen el monoperoxifitalato magnésico hexahidratado, la sal magnésica del ácido metacloroperbenzoico, el ácido 4-nonilamino-4-oxoperoxibutírico y el ácido diperoxidodecanodioico. Estos agentes blanqueantes se describen en US-4.483.781, concedida a Hartman el 20 de noviembre de 1984, US-4.634.551, concedida a Burns y col., la solicitud de patente europea 0.133.354, Banks y col., publicada el 20 de febrero de 1985, y US-4.412.934, concedida a Chung y col. el 1 de noviembre de 1983. Las fuentes incluyen también ácido 6-nonilamino-6-oxoperoxicaproico según se describe en US-4.634.551, concedida el 6 de enero de 1987 a Burns y col. Pueden emplearse también compuestos de tipo persulfato como, por ejemplo, OXONE, fabricado comercialmente por E.I. DuPont de Nemours de Wilmington, EE. UU., como fuente adecuada de ácido peroximonosulfúrico.

30

35

40

Una fuente de peróxido de hidrógeno en la presente invención es cualquier compuesto o mezcla adecuada que en las condiciones de uso por parte del consumidor proporcione una cantidad eficaz de peróxido de hidrógeno. Los niveles en general pueden variar ampliamente y son, de forma típica, de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 70%, de forma más típica de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 25%, en peso de las composiciones de blanqueo de la presente invención. La fuente de peróxido de hidrógeno utilizada en la presente invención puede ser cualquier fuente adecuada, incluyendo el propio peróxido de hidrógeno. Por ejemplo, en la presente invención puede utilizarse perborato, p. ej., perborato sódico (cualquier hidrato pero preferiblemente los monohidratos o tetrahidratos), carbonato sódico peroxihidratado o sales de percarbonato equivalentes, pirofosfato sódico peroxihidratado, urea

peroxihidratada o peróxido sódico. También pueden utilizarse mezclas de cualquier fuente adecuada de peróxido de hidrógeno.

Un blanqueador preferido de tipo percarbonato comprende partículas secas con un tamaño medio de partícula comprendido entre 500 micrómetros y 1000 micrómetros; como máximo aproximadamente el 10% en peso de dichas partículas son menores de 200 micrómetros y como máximo aproximadamente el 10% en peso de dichas partículas son mayores de 1250 micrómetros. Opcionalmente, el percarbonato puede recubrirse con silicato, borato o agentes tensoactivos solubles en agua. El percarbonato es comercializado por diversas empresas tales como FMC, Solvay o Tokai Denka.

Un activador del blanqueador en la presente invención es cualquier compuesto que cuando se utiliza junto con una fuente de peróxido de hidrógeno produce in situ el perácido correspondiente al activador del blanqueador. Se describen diversos ejemplos no limitativos de activadores en US-4.915.854, concedida el 10 de abril de 1990 a Mao y col., y US-4.412.934. Los activadores nonanoiloxibencenosulfonato (NOBS) y tetraacetiletilendiamina (TAED) son típicos y también se pueden usar mezclas de los mismos. Véase también la patente US-4.634.551 para otros blanqueadores y activadores típicos útiles en la presente invención.

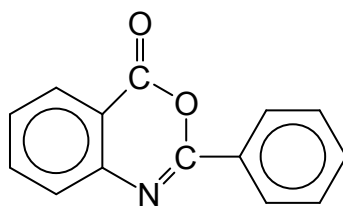
Activadores del blanqueador amidoderivados muy preferidos son los de las fórmulas siguientes:



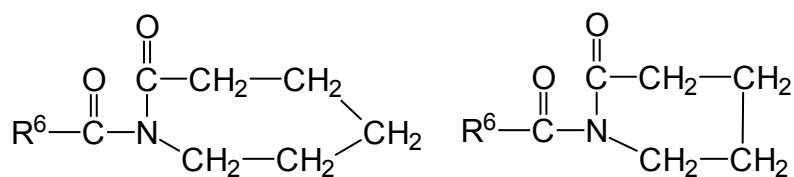
en donde, para estos compuestos,  $R^1$  es un grupo alquilo que contiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 12 átomos de carbono,  $R^2$  es un alquileo que contiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono,  $R^5$  es H o alquilo, arilo, o alcarilo que contiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, y L es cualquier grupo saliente adecuado. Un grupo saliente es cualquier grupo que es desplazado del activador del blanqueador como consecuencia del ataque nucleófilo del anión hidropéroxido sobre el activador del blanqueador. Un grupo saliente preferido es el oxibencenosulfonato.

Los ejemplos preferidos de activadores del blanqueador de las fórmulas anteriores incluyen (6-octanamido-caproil)oxibencenosulfonato, (6-nonanamidocaproil)oxibencenosulfonato, (6-decanamidocaproil)oxibencenosulfonato y mezclas de los mismos, como se describe en la patente US-4.634.551.

Otra clase de activadores del blanqueador comprende los activadores de tipo benzoxazina descritos por Hodge y col. en la patente US-4.966.723, concedida el 30 de octubre de 1990, e incorporada como referencia en la presente memoria. Un activador muy preferido del tipo benzoxazina es:



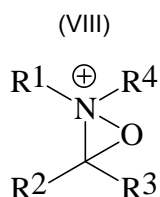
Otra clase más de activadores del blanqueador preferidos son los activadores de tipo acil-lactama, especialmente las acilcaprolactamas y las acilvalerolactamas de las fórmulas:



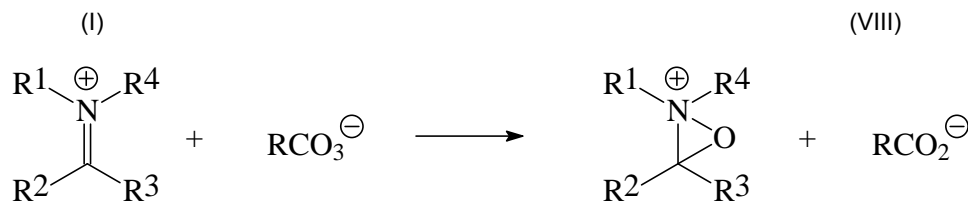


en la que para estos compuestos  $R^6$  es H o un grupo alquilo, arilo, alcoxiarilo, o alcarilo que contiene de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono. Los activadores láctámicos muy preferidos incluyen benzoil caprolactama, octanoil caprolactama, 3,5,5-trimetilhexanoil caprolactama, nonanoil caprolactama, decanoil caprolactama, undecenoil caprolactama, benzoil valerolactama, octanoil valerolactama, decanoil valerolactama, undecenoil valerolactama, nonanoil valerolactama, 3,5,5-trimetilhexanoil valerolactama y mezclas de las mismas. Véase también la patente US-4.545.784, concedida a Sanderson el 8 de octubre de 1985, en la que se describen acilcaprolactamas, incluyendo benzoilcaprolactama, adsorbidas en perborato sódico.

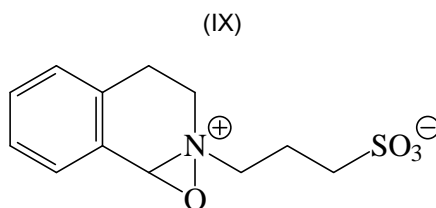
El reforzador del blanqueador de tipo imina de la presente invención actúa junto con una fuente de peroxígeno para aumentar la eficacia de blanqueo. El reforzador del blanqueador reacciona con la fuente de peroxígeno para formar una especie blanqueadora más activa, un compuesto de tipo oxaziridinio. Los compuestos de oxaziridinio formados son de ion híbrido o poliiónicos con una carga negativa neta del mismo modo que el reforzador del blanqueador de tipo imina. Los compuestos de oxaziridinio tienen una mayor actividad a temperaturas más bajas que el compuesto peroxigenado. El compuesto de tipo oxaziridinio se representa mediante la fórmula:



y puede obtenerse a partir de la imina de la presente invención con la reacción:



Por lo tanto, el reforzador del blanqueador preferido de la presente invención representado por la Fórmula (IV) produce la especie activa blanqueadora de tipo oxaziridinio representada por la fórmula:



Los reforzadores del blanqueador de la presente invención pueden utilizarse junto con una fuente de peroxígeno en una composición de blanqueo. En una composición, la fuente de peroxígeno puede estar presente a niveles de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 60% en peso de la composición y, preferiblemente, de aproximadamente 1% a aproximadamente 40%, en peso de la composición. En la composición, el reforzador del blanqueador puede estar presente de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 10%, en peso de la composición y, más preferiblemente, de aproximadamente 0,05% a aproximadamente 5%, en peso de la composición.

La composición de blanqueo de la presente invención pueden ser de forma ventajosa utilizada en aplicaciones de lavado de ropa, limpieza de superficies duras, aplicaciones en lavavajillas, así como aplicaciones cosméticas como, por ejemplo, para dentaduras postizas, dientes, cabello o piel. Sin embargo, debido a las extraordinarias ventajas de una mayor eficacia en soluciones a temperaturas bajas y del perfil de protección del color superior, los reforzadores del blanqueador de la presente invención son especialmente idóneos para aplicaciones de lavado de ropa como, por ejemplo, el blanqueo de tejidos mediante el uso de detergentes que contienen blanqueador o aditivos

blanqueantes para lavado de ropa. Asimismo, los reforzadores del blanqueador de la presente invención pueden utilizarse tanto en composiciones granuladas como líquidas.

Por tanto, las composiciones blanqueadoras de la presente invención pueden incluir diferentes ingredientes adicionales deseables en las aplicaciones de lavado de ropa. Estos ingredientes incluyen tensioactivos deteritivos, catalizadores del blanqueador, aditivos reforzantes de la detergencia, agentes quelantes, enzimas, agentes poliméricos para liberar la suciedad, abrillantadores y otros ingredientes. Las composiciones que incluyen cualquiera de estos diferentes ingredientes adicionales preferiblemente tienen un pH de aproximadamente 8 a aproximadamente 10, en una solución al 1% de la composición de blanqueo.

Tensioactivo deteritivo - Las composiciones de blanqueo de la presente invención puede incluir un tensioactivo deteritivo. Los tensioactivos deteritivos incluidos en las composiciones totalmente formuladas de la presente invención comprenden al menos 1%, preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 99,8%, en peso de la composición, dependiendo de los tensioactivos usados y de los efectos deseados. En una realización muy preferida, el tensioactivo deteritivo comprende de aproximadamente 5% a aproximadamente 80%, en peso, de la composición.

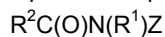
El tensioactivo deteritivo puede ser no iónico, aniónico, anfóptico, de ion híbrido o catiónico. También se pueden utilizar mezclas de estos tensioactivos. Las composiciones detergentes preferidas comprenden tensioactivos deteritivos aniónicos o mezclas de tensioactivos aniónicos con otros tensioactivos, especialmente tensioactivos no iónicos.

Entre los ejemplos no limitativos de tensioactivos útiles en la presente invención se encuentran los alquil ( $C_{11}$ - $C_{18}$ )-bencenosulfonatos convencionales y los alquilsulfatos primarios, secundarios o aleatorios, los alquil ( $C_{10}$ - $C_{18}$ )-alcoxisulfatos, los alquil ( $C_{10}$ - $C_{18}$ )-poliglucósidos y sus correspondientes poliglucósidos sulfatados, los ésteres de ácidos grasos  $C_{12}$ - $C_{18}$  alfa-sulfonados, los alquil ( $C_{12}$ - $C_{18}$ )-alcoxilatos y alquilfenol-alcoxilatos (especialmente etoxilatos y etoxi/propoxi mixtos), las betaínas y sulfobetaínas  $C_{12}$ - $C_{18}$  ("sultaínas"), los óxidos de aminas  $C_{10}$ - $C_{18}$  y similares. Otros tensioactivos convencionales útiles se describen en los textos estándar.

Una clase de tensioactivo no iónico particularmente útil en las composiciones de blanqueo de la presente invención son los condensados de óxido de etileno con un resto hidrófobo, para proporcionar un tensioactivo que tiene un resto medio hidrófilo/lipófilo (HLB) en el intervalo de 5 a 17, preferiblemente en el intervalo de 6 a 14 y, más preferiblemente, en el intervalo de 7 a 12. El resto hidrófobo (lipófilo) puede ser de naturaleza alifática o aromática. La longitud del grupo polioxietileno que se condensa con cualquier grupo hidrófobo se puede ajustar fácilmente para obtener un compuesto soluble en agua que presente el grado deseado de equilibrio entre los elementos hidrófilo e hidrófobo.

Los tensioactivos no iónicos de este tipo especialmente preferidos son los alcoholes etoxilados  $C_9$ - $C_{15}$  primarios que contienen 3-8 moles de óxido de etileno por mol de alcohol, particularmente los alcoholes  $C_{14}$ - $C_{15}$  primarios que contienen 6-8 moles de óxido de etileno por mol de alcohol, los alcoholes  $C_{12}$ - $C_{15}$  primarios que contienen 3-5 moles de óxido de etileno por mol de alcohol y mezclas de los mismos.

Otra clase adecuada de tensioactivos no iónicos comprende las polihidroxiamidas de ácido graso de fórmula:



en la que:  $R^1$  es H,  $C_1$ - $C_8$ -hidrocarbilo, 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo o una mezcla de los mismos, preferiblemente alquilo  $C_1$ - $C_4$ , más preferiblemente alquilo  $C_1$  ó  $C_2$  y, con máxima preferencia, alquilo  $C_1$  (es decir, metilo); y  $R^2$  es un resto hidrocarbilo  $C_5$ - $C_{32}$ , preferiblemente alquilo o alqueno  $C_7$ - $C_{19}$  de cadena lineal, más preferiblemente, alquilo o alqueno  $C_9$ - $C_{17}$  de cadena lineal y, con máxima preferencia, alquilo o alqueno  $C_{11}$ - $C_{19}$  de cadena lineal, o una mezcla de los mismos; y Z es un resto polihidroxihidrocarbilo que tiene una cadena hidrocarbilo lineal con al menos 2 hidroxilos (en el caso de gliceraldehído) o al menos 3 hidroxilos (en el caso de otros azúcares reductores) unidos directamente a la cadena, o un derivado alcoxilado (preferiblemente etoxilado o propoxilado) del mismo. Preferiblemente Z se derivará de un azúcar reductor en una reacción de aminación reductora y más preferiblemente Z es una porción glicídica. Entre los azúcares reductores adecuados se incluyen glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa y xilosa, así como gliceraldehído. Como materias primas se pueden utilizar jarabe de maíz con alto contenido en dextrosa, jarabe de maíz con alto contenido en fructosa y jarabe de maíz con alto contenido en maltosa, así como los azúcares individuales listados anteriormente. Estos jarabes de maíz pueden proporcionar una mezcla de componentes azucarados para Z. Debería entenderse que, de ningún modo, se pretenden excluir otras materias primas adecuadas. Preferiblemente, Z se seleccionará del grupo que consiste en  $-CH_2-(CHOH)_n-CH_2OH$ ,  $-CH(CH_2OH)-(CHOH)_{n-1}-CH_2OH$ ,  $-CH_2-(CHOH)_2(CHOR')$ (CHOH)- $CH_2OH$ , en donde n es un número entero de 1 a 5,

ambos inclusive, y R' es H o un monosacárido o polisacárido cíclico y derivados alcoxilados de los mismos. Los más preferidos son los glicitilos, en donde n es 4, especialmente,  $-\text{CH}_2-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$ .

En el tensioactivo de Fórmula (I), R<sup>1</sup> puede ser, por ejemplo, N-metilo, N-etilo, N-propilo, N-isopropilo, N-butilo, N-isobutilo, N-2-hidroxietilo o N-2-hidroxipropilo. Para mayor formación de jabonaduras, R<sup>1</sup> es preferiblemente metilo o hidroxialquilo. Si se desea menor formación de jabonaduras, R<sup>1</sup> es preferiblemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, especialmente n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, pentilo, hexilo y 2-etilhexilo.

R<sup>2</sup>-CO-N< puede ser, por ejemplo, cocamida, estearamida, oleamida, lauramida, miristamida, capricamida, palmitamida, seboamida, etc.

Adyuvantes deterativos convencionales - Aunque no es esencial para los objetivos de la presente invención, varios adyuvantes ilustrados a continuación son adecuados para usar en las composiciones de la invención y puede desearse incorporarlos en realizaciones preferidas de la invención, por ejemplo, para facilitar o potenciar la capacidad limpiadora, para tratar el sustrato para limpiar o para modificar la estética de la composición de blanqueo como en el caso de los perfumes, colorantes, tintes o similares. La naturaleza precisa de estos componentes adicionales y de las cantidades en las que se incorporan dependerá de la forma física de la composición y de la naturaleza de la operación de limpieza para la cual se va a usar. Salvo que se indique lo contrario, las composiciones de blanqueo de la invención pueden, por ejemplo, formularse como agentes de lavado granulados o en forma de polvo de tipo universal o "de limpieza intensiva", especialmente los detergentes para lavado de ropa; agentes de lavado líquidos, en forma de gel o pasta universal, especialmente los denominados tipos líquidos de limpieza intensiva; detergentes líquidos para tejidos delicados; agentes para el lavado manual de vajillas o agentes para el lavado de vajillas de acción suave, especialmente los de tipo muy espumante; agentes para lavado de vajillas automático, incluidos los diferentes tipos en pastilla, granulado, líquido y coadyuvante de aclarado para uso doméstico y para uso institucional; agentes líquidos limpiadores y desinfectantes, incluidos los tipos para lavado a mano antibacterianos, pastillas para lavado de ropa, colutorios, limpiadores de dentaduras postizas, champús para coches o alfombras, limpiadores de baño; champús para cabello y productos para el aclarado del cabello; geles de ducha, baños de espuma y limpiadores de metales; así como sustancias limpiadoras auxiliares como, por ejemplo, aditivos blanqueantes y tipos "barra quitamanchas" o de pretratamiento.

Catalizadores del blanqueador - Si se desea, la composición blanqueadora de la presente invención puede ser catalizada mediante un compuesto de tipo manganeso. Dichos compuestos son bien conocidos en la técnica e incluyen, por ejemplo, los catalizadores basados en manganeso descritos en US-5.246.621, US-5.244.594; US-5.194.416; US-5.114.606 y en las patentes europeas n.º EP-549271A1, EP-549272A1, EP-544440A2, y EP-544490A1; Ejemplos preferidos de estos catalizadores incluyen Mn<sup>IV</sup><sub>2</sub>(u-O)<sub>3</sub>(1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>(u-O)<sub>1</sub>(u-OAc)<sub>2</sub>(1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Mn<sup>IV</sup><sub>4</sub>(u-O)<sub>6</sub>(1,4,7-triazaciclononano)<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, Mn<sup>III</sup>Mn<sup>IV</sup><sub>4</sub>(u-O)<sub>1</sub>(u-OAc)<sub>2</sub>(1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclo-nonano)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Mn<sup>IV</sup>(1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano)-(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>), y mezclas de los mismos. Otros catalizadores del blanqueador basados en metal incluyen los descritos en US-4.430.243 y US-5.114.611. El uso de manganeso con diversos ligados complejos para potenciar el blanqueo se presenta también en las siguientes patentes estadounidenses: US-4.728.455, US-5.284.944, US-5.246.612, US-5.256.779, US-5.280.117, US-5.274.147, US-5.153.161, y US-5.227.084.

Dicho manganeso puede ser acomplejado previamente con etilendiaminodisuccinato o añadido por separado, por ejemplo, como una sal de tipo sulfato, con etilendiaminodisuccinato. Otros metales de transición preferidos en dichos catalizadores del blanqueador que contienen metales de transición incluyen hierro o cobre.

Como cuestión práctica, y no de forma excluyente, las composiciones de blanqueo y los procedimientos de la presente invención pueden ajustarse de forma que se obtenga del orden de, al menos, una parte por diez millones de la especie de catalizador activo de blanqueo en la solución acuosa de lavado, lo que supondrá la presencia preferiblemente de aproximadamente 0,1 ppm a aproximadamente 700 ppm, más preferiblemente de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 50 ppm, de la especie catalítica en la solución de lavado de ropa.

Aditivos reforzantes de la detergencia - Pueden incluirse opcionalmente aditivos reforzantes de la detergencia en las presentes composiciones para ayudar a controlar la dureza mineral. Pueden usarse aditivos reforzantes de la detergencia inorgánicos y también orgánicos. Los aditivos reforzantes de la detergencia se usan de forma típica en las composiciones para el lavado de ropa para ayudar a eliminar las manchas en forma de partículas.

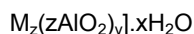
La concentración de aditivo reforzante de la detergencia puede variar ampliamente dependiendo de la aplicación a que está destinada la composición y de la forma física que se desee que tenga la composición. Cuando está presente, las composiciones comprenderán de forma típica al menos aproximadamente 1% de aditivo reforzante de la detergencia. Las formulaciones líquidas comprenden de forma típica de aproximadamente 5% a aproximadamente 50%, de forma más típica de aproximadamente 5% a aproximadamente 30%, en peso, del aditivo reforzante de la detergencia. Las formulaciones granuladas comprenden de forma típica de aproximadamente 10% a aproximadamente 80%, de forma más típica de aproximadamente 15% a aproximadamente 50%, en peso, del aditivo reforzante de la detergencia. Sin embargo, esto no significa que se excluyan niveles menores o mayores de aditivo reforzante de la detergencia.

Los aditivos reforzantes del detergente inorgánicos o que contienen P incluyen, aunque no de forma limitativa a, las sales de metales alcalinos, amonio y alcanolamonio de polifosfatos (ilustrados por los tripolifosfatos, pirofosfatos y metafosfatos poliméricos vítreos), fosfonatos, ácido fítico, silicatos, carbonatos (incluidos bicarbonatos y sesquicarbonatos), sulfatos y aluminosilicatos. Sin embargo, en ciertos casos se requieren aditivos reforzantes de la detergencia sin fosfato. Cabe destacar que las presentes composiciones actúan sorprendentemente bien incluso en presencia de los llamados aditivos reforzantes de la detergencia "débiles" (en comparación con los fosfatos), tales como el citrato, o en la llamada situación "de infraestructura" que puede presentarse cuando se utilizan aditivos reforzantes de la detergencia de zeolita o de silicato laminar.

Ejemplos de silicatos reforzantes de la detergencia son los silicatos de metal alcalino, especialmente los que tienen una relación  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  en el intervalo de 1,6:1 a 3,2:1 y silicatos laminares como, por ejemplo, los silicatos de sodio laminares descritos en US-4.664.839, concedida el 12 de mayo de 1987 a H. p. Rieck. NaSKS-6 es la marca registrada de un silicato laminar cristalino comercializado por Hoechst (en adelante abreviado como "SKS-6"). A diferencia de los aditivos reforzantes de la detergencia de tipo zeolita, el aditivo reforzante de la detergencia de tipo silicato Na SKS-6 no contiene aluminio. El NaSKS-6 presenta la morfología delta- $\text{Na}_2\text{SiO}_5$  de silicato laminar. Éste se puede preparar mediante métodos tales como los descritos en DE-A-3.417.649 y DE-A-3.742.043. El SKS-6 es un silicato laminar muy preferido, aunque también lo son otros silicatos laminares, como los que tienen la fórmula general  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ , en donde M es sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 4, preferiblemente 2, e y es un número de 0 a 20, preferiblemente 0, puede utilizarse en la presente memoria. Otros silicatos laminares de Hoechst incluyen NaSKS-5, NaSKS-7 y NaSKS-11, como formas alfa, beta y gamma. Como se indicó anteriormente, la forma delta- $\text{Na}_2\text{SiO}_5$  (NaSKS-6) es la más preferida para su uso en la presente invención. Otros silicatos pueden ser también útiles como, por ejemplo, el silicato magnésico, que puede servir como agente potenciador de la friabilidad en las formulaciones granuladas, como agente estabilizador para blanqueadores liberadores de oxígeno y como componente de los sistemas reguladores de las jabonaduras.

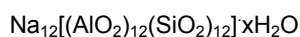
Son ejemplos de aditivos reforzantes de la detergencia de tipo carbonato los carbonatos de metales alcalinotérreos y alcalinos descritos en la solicitud de patente DE-2.321.001, publicada el 15 de noviembre de 1.973.

Los aditivos reforzantes de la detergencia de tipo aluminosilicato son útiles en la presente invención. Los aditivos reforzantes de la detergencia de tipo aluminosilicato son de gran importancia en la mayoría de las composiciones detergentes granuladas de limpieza intensiva actualmente comercializadas y pueden ser también un aditivo reforzante de la detergencia significativo para las formulaciones detergentes líquidas. Los aditivos reforzantes de la detergencia de tipo aluminosilicato incluyen los que tienen la fórmula empírica:



en donde z e y son números enteros de al menos 6, la relación molar entre z e y está en el intervalo de 1,0 a aproximadamente 0,5 y x es un número entero de aproximadamente 15 a aproximadamente 264.

Los materiales de intercambio iónico de aluminosilicato útiles están comercializados. Estos aluminosilicatos pueden tener una estructura cristalina o amorfa y pueden ser aluminosilicatos naturales o sintéticos. Un método para producir materiales intercambiadores de iones de aluminosilicato se describe en US-3.985.669, concedida a Krummel y col. el 12 de octubre de 1976. Los materiales intercambiadores de iones aluminosilicato cristalinos preferidos útiles en la presente memoria son los comercializados como Zeolita A, Zeolita P (B), Zeolita MAP y Zeolita X. En una realización especialmente preferida, el material intercambiador de iones de aluminosilicato cristalino tiene la fórmula:



en donde x es de aproximadamente 20 a aproximadamente 30, especialmente aproximadamente 27. Este material es conocido como Zeolita A. También pueden utilizarse en la presente invención zeolitas deshidratadas ( $x = 0 - 10$ ). Preferiblemente, el aluminosilicato tiene un tamaño de partícula de aproximadamente 0,1 a 10 micrómetros de diámetro.

5 Los aditivos reforzantes de la detergencia orgánicos adecuados para los fines de la presente invención incluyen, aunque no de forma limitativa, una gran variedad de compuestos de policarboxilato. En el presente documento el término "policarboxilato" se refiere a compuestos que tienen una pluralidad de grupos carboxilato, preferiblemente al menos 3 carboxilatos. El aditivo reforzante de la detergencia de tipo policarboxilato puede ser generalmente añadido a la composición en forma ácida, aunque también puede ser añadido en forma de sal neutralizada. Cuando se utiliza en forma de sal, se prefieren sales de metales alcalinos, tales como sodio, potasio y litio o de alcanolamonio.

10 Entre los aditivos reforzantes de la detergencia de tipo policarboxilato se incluyen diferentes categorías de materiales útiles. Una categoría importante de aditivos reforzantes de la detergencia de tipo policarboxilato abarca los éter policarboxilatos, incluyendo oxidisuccinato, según se describe en US-3.128.287, concedida a Berg el 7 de abril de 1964, y en US-3.635.830, concedida a Lamberti y col. el 18 de enero de 1972. Véanse también los aditivos reforzantes de la detergencia de tipo "TMS/TDS" de US-4.663.071, concedida a Bush y col. el 5 de mayo de 1987. Los éter policarboxilatos adecuados también incluyen compuestos cíclicos, especialmente los compuestos alicíclicos tales como los descritos en US-3.923.679; US-3.835.163; US-4.158.635; US-4.120.874 y US-4.102.903.

20 Otros aditivos útiles son los éter-hidroxipolicarboxilatos, los copolímeros del anhídrido maleico con etileno o vinilmetiléter, el ácido 1,3,5-trihidroxibenceno-2,4,6-trisulfónico y el ácido carboximetiloxisuccínico, las diversas sales de metales alcalinos, amonio y amonio sustituido de ácidos poliacéticos tales como el ácido etilendiaminotetraacético y el ácido nitrilotriacético, así como los policarboxilatos tales como el ácido melítico, el ácido succínico, el ácido oxidisuccínico, el ácido polimaleico, el ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico, el ácido carboximetiloxisuccínico y sales solubles de los mismos.

25 Los aditivos de citrato, por ejemplo, el ácido cítrico y las sales solubles del mismo (especialmente la sal sódica), son aditivos reforzantes de la detergencia de tipo policarboxilato de particular importancia para las formulaciones detergentes líquidas de limpieza intensiva por su disponibilidad a partir de recursos renovables y su biodegradabilidad. Pueden usarse también citratos en las composiciones granuladas, especialmente junto con aditivos reforzantes de la detergencia de tipo zeolita y/o silicato laminar. Los oxidisuccinatos son también especialmente útiles en este tipo de composiciones y combinaciones.

30 También son adecuados en las composiciones detergentes de la presente invención los 3,3-dicarboxi-4-oxa-1,6-hexanodioatos y los compuestos relacionados descritos en US-4.566.984, concedida a Bush el 28 de enero de 1986. Los aditivos reforzantes de la detergencia de tipo ácido succínico útiles incluyen los ácidos alquil y alquencil  $C_5-C_{20}$  succínicos y las sales de los mismos. Un compuesto particularmente preferido de este tipo es el ácido dodecenilsuccínico. Los ejemplos específicos de aditivos reforzantes de la detergencia de succinato incluyen: laurilsuccinato, miristilsuccinato, palmitilsuccinato, 2-dodecenilsuccinato (preferido), 2-pentadecenilsuccinato y similares. Los laurilsuccinatos son los aditivos reforzantes de la detergencia preferidos de este grupo y se describen en la solicitud EP-86200690.5/0200263, publicada el 5 de noviembre de 1986.

35 En las patentes US-4.144.226, concedida a Crutchfield y col. el 13 de marzo de 1979, y US-3.308.067, concedida a Diehl el 7 de marzo de 1967, se describen otros policarboxilatos adecuados. Véase también US-3.723.322, concedida a Diehl.

40 Con objeto de proporcionar una actividad reforzante adicional de la detergencia pueden incorporarse también ácidos grasos a las composiciones, por ejemplo, ácidos monocarboxílicos  $C_{12}-C_{18}$ , solos o junto con los susodichos aditivos reforzantes de la detergencia, especialmente citrato y/o los aditivos reforzantes de la detergencia tipo succinato. Dicho uso de ácidos grasos dará generalmente lugar a una disminución de las jabonaduras, lo que deberá ser tenido en cuenta por el formulador.

45 Cuando puedan utilizarse aditivos basados en fósforo, y especialmente en la formulación de pastillas para lavado a mano de la colada, pueden utilizarse los diversos fosfatos de metales alcalinos, tales como los bien conocidos tripolifosfatos sódicos, pirofosfato sódico y ortofosfato sódico. Pueden usarse también aditivos reforzantes de la detergencia de tipo fosfonato, tales como el etano-1-hidroxi-1,1-difosfonato y otros fosfonatos conocidos (véanse, por ejemplo, las patentes US-3.159.581, US-3.213.030, US-3.422.021, US-3.400.148 y US-3.422.137).

Enzimas - En las formulaciones de la presente invención se pueden incluir enzimas para distintos fines de lavado de ropa como, por ejemplo, la eliminación de manchas de proteínas, hidratos de carbono o triglicéridos o para evitar transferencias de colorante o para restaurar el tejido. Las enzimas que se pueden incorporar son proteasas, amilasas, lipasas, celulasas y peroxidasas, así como mezclas de las mismas. También se pueden incluir otros tipos de enzimas. Éstas pueden ser de cualquier origen apropiado como, p. ej., vegetal, animal, bacteriano, fúngico y de levadura. Sin embargo, su elección viene gobernada por varios factores como la actividad de pH y/o los óptimos de estabilidad, termoestabilidad, estabilidad frente a detergentes activos, aditivos reforzantes de la detergencia, etc. A este respecto se prefieren las enzimas bacterianas o fúngicas, tales como las amilasas y las proteasas bacterianas y las celulasas fúngicas.

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

Ejemplos adecuados de proteasas son las subtilisinas que se obtienen a partir de cepas especiales de *B. subtilis* y *B. licheniformis*. Otra proteasa adecuada es la obtenida de una cepa de *Bacillus* y que tiene una actividad máxima en el intervalo de pH 8-12, desarrollada y vendida por Novo Industries A/S bajo el nombre comercial de ESPERASE. La preparación de esta enzima y de enzimas análogas se describe en la patente GB-1.243.784 de Novo. Las enzimas proteolíticas adecuadas para eliminar las manchas de origen proteico disponibles en el mercado son las que se comercializan bajo las marcas ALCALASE y SAVINASE de Novo Industries A/S (Dinamarca) y MAXATASE de International Bio-Synthetics, Inc. (Países Bajos). Otras proteasas incluyen la Proteasa A (véase la solicitud EP-130756, publicada el 9 de enero de 1985) y la Proteasa B (véase la solicitud EP-87303761.8, presentada el 28 de abril de 1987, y la solicitud EP-130756, Bott y col., publicada el 9 de enero de 1985).

Las amilasas incluyen, por ejemplo,  $\alpha$ -amilasas descritas en la patente GB-1.296.839 (Novo), RAPIDASE de International Bio-Synthetics, Inc. y TERMAMYL de Novo Industries.

Las celulasas que se pueden utilizar en la presente invención incluyen tanto las celulasas bacterianas como las fúngicas. Preferiblemente, tendrán un pH óptimo de entre 5 y 9,5. Las celulasas adecuadas se describen en la patente US-4.435.307, concedida a Barbesgaard y col. el 6 de marzo de 1984, que describe la celulosa fúngica producida por *Humicola insolens* y la cepa de *Humicola* DSM1800 o la celulasa 212, producida por un hongo perteneciente al género *Aeromonas*, y la celulasa extraída del hepatopáncreas de un molusco marino (*Dolabella Auricula Solander*). También se describen celulasas adecuadas en GB-A-2.075.028, GB-A-2.095.275 y DE-OS-2.247.832 CAREZYME (de Novo) es especialmente útil.

Enzimas lipasa adecuadas para usar en detergentes incluyen aquellas producidas por microorganismos del grupo *Pseudomonas*, tales como *Pseudomonas stutzeri* ATCC 19.154, como se describe en la patente GB-1.372.034. Véase también lipasas en la patente JP-5320487, presentada a inspección pública el 24 de febrero de 1978. Esta lipasa es comercializada por Amano Pharmaceutical Co. Ltd., Nagoya, Japón, con el nombre comercial Lipase P "Amano," referida a continuación como "Amano-P." Otras lipasas comerciales incluyen Amano-CES, lipasas ex *Chromobacter viscosum*, p. ej., *Chromobacter viscosum* var. *lipolyticum* NRRLB 3673, comercializada por Toyo Jozo Co., Tagata, Japón; y lipasas *Chromobacter viscosum* adicionales de U.S. Biochemical Corp., EE. UU. y Disoynth Co., Países Bajos, y lipasas ex *Pseudomonas gladioli*. La enzima lipolasa derivada de *Humicola lanuginosa* y comercializada por Novo (véase también EPO 341.947) es una lipasa preferida de uso en la presente invención.

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

Se describe un amplio intervalo de materiales enzimáticos para su incorporación en composiciones detergentes sintéticas en US-3.553.139, concedida el 5 de enero de 1971 a McCarty y col. Se describen además enzimas en US-4.101.457, Place y col., concedida el 18 de julio de 1978, y en US-4.507.219, Hughes, concedida el 26 de marzo de 1985. Los materiales enzimáticos útiles para las formulaciones detergentes líquidas y su incorporación en dichas

5 formulaciones se describen en US-4.261.868, concedida a Hora y col. el 14 de abril de 1981. Las enzimas para usar en detergentes se pueden estabilizar mediante diversas técnicas. Las técnicas de estabilización enzimática se describen e ilustran en US-3.600.319, concedida el 17 de agosto de 1971 a Gedge y col., y EP-0199405, EP-86200586.5, publicada el 29 de octubre de 1986, concedida a Venegas. Los sistemas de estabilización enzimática también se describen, por ejemplo, en US-3.519.570.

10 Estabilizadores de enzima - Las enzimas empleadas en la presente invención se estabilizan con la presencia de fuentes solubles en agua de iones calcio y/o magnesio en las composiciones acabadas que proporcionan dichos iones a las enzimas. (Los iones calcio son generalmente algo más eficaces que los iones magnesio y son preferidos en la presente memoria si sólo se usa un tipo de catión). Puede proporcionarse estabilidad adicional por la presencia de diversos estabilizadores descritos en la técnica, especialmente especies borato: véase Severson, US-4.537.706. Los detergentes típicos, especialmente líquidos, comprenderán de aproximadamente 1 a aproximadamente 30, preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 20, más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 y, con máxima preferencia, de aproximadamente 8 a aproximadamente 12 milimoles de ion calcio por litro de composición acabada. Esto puede variar ligeramente dependiendo de la cantidad de enzima presente y de su respuesta a los iones calcio o magnesio. El nivel de iones calcio o magnesio debe seleccionarse de forma que exista siempre un nivel mínimo disponible para la enzima después de haberse realizado la formación de complejos con aditivos reforzantes de la detergencia, ácidos grasos, etc., en la composición. Como fuente de iones calcio o magnesio puede utilizarse cualquier sal soluble en agua de calcio o magnesio, incluyendo, aunque no de forma limitativa, cloruro cálcico, sulfato cálcico, malato cálcico, maleato cálcico, hidróxido cálcico, formiato cálcico y acetato cálcico, y las correspondientes sales de magnesio. A menudo, en la composición también hay presente una pequeña cantidad de ion calcio, generalmente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,4 milimoles por litro, debido a la presencia de calcio en la suspensión acuosa de la enzima y en el agua de formulación. En las composiciones detergentes sólidas la formulación puede incluir una cantidad suficiente de una fuente soluble en agua de ion calcio para proporcionar estas cantidades a la solución de lavado de ropa. De forma alternativa puede ser suficiente la dureza del agua natural.

30 Se sobreentiende que los anteriores niveles de iones calcio y/o magnesio son suficientes para proporcionar una estabilidad enzimática. Pueden añadirse más iones calcio y/o magnesio a las composiciones para conseguir una mayor capacidad de eliminación de grasa. Por tanto, puede decirse en general que las composiciones de la presente invención comprenderán, de forma típica, de aproximadamente 0,05% a aproximadamente 2% en peso de una fuente soluble en agua de iones calcio o magnesio, o ambas. La cantidad puede variar, lógicamente, con la cantidad y el tipo de enzima utilizada en la composición.

35 Las composiciones de la presente invención pueden también opcionalmente, pero preferiblemente, contener otros estabilizantes, especialmente estabilizantes de tipo borato. De forma típica, estos estabilizantes se utilizarán a niveles en las composiciones de aproximadamente 0,25% a aproximadamente 10%, preferiblemente de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 5%, más preferiblemente, de aproximadamente 0,75% a aproximadamente 3%, en peso de ácido bórico o de otro compuesto de borato capaz de formar ácido bórico en la composición (calculado con respecto al ácido bórico). Se prefiere el ácido bórico aunque también resultan adecuados otros compuestos tales como óxido bórico, borax y otros boratos de metal alcalino (p. ej., ortoborato, metaborato y piroborato sódico y pentaborato sódico) En lugar del ácido bórico también pueden utilizarse los ácidos bóricos sustituidos (p. ej., ácido fenilborónico, ácido butanoborónico y ácido p-bromo fenilborónico).

45 Agente para liberar la suciedad polimérico: en las presentes composiciones detergentes pueden emplearse opcionalmente agentes para liberar la suciedad poliméricos conocidos (en adelante "SRA"). Si se utilizan, los SRA comprenderán generalmente de 0,01% a 10,0%, de forma típica de 0,1% a 5% y preferiblemente de 0,2% a 3,0%, en peso de las composiciones.

50 Los SRA preferidos tienen de forma típica segmentos hidrófilos para hidrofilar la superficie de fibras hidrófobas tales como el poliéster y el nylon, y segmentos hidrófobos para depositarse sobre las fibras hidrófobas y permanecer adheridos a ellas hasta que se completen los ciclos de lavado y aclarado, sirviendo por tanto de ancla para los segmentos hidrófilos. Esto puede permitir que las manchas que se produzcan después de un tratamiento con el SRA sean limpiadas más fácilmente en procedimientos de lavado posteriores.

55 Los SRA pueden incluir diferentes especies cargadas, por ejemplo, aniónicas o incluso catiónicas (véase la patente US-4.956.447, concedida el 11 de septiembre de 1990 a Gosselink y col.), así como unidades monoméricas no cargadas y sus estructuras pueden ser lineales, ramificadas o incluso en forma de estrella. Éstas pueden incluir restos protectores que son especialmente eficaces para controlar el peso molecular o alterar las propiedades físicas o tensioactivas. Estructuras y distribuciones de carga se pueden diseñar para su aplicación a diferentes tipos de fibras o tejidos y para productos detergentes o aditivos detergentes variados.

Los SRA preferidos incluyen ésteres de tereftalato oligoméricos, de forma típica preparados mediante procedimientos que implican al menos una transesterificación/oligomerización, a menudo con un catalizador metálico como alcóxido de titanio (IV). Tales ésteres pueden ser preparados usando monómeros adicionales capaces de ser incorporados a la estructura del éster a través de una, dos, tres, cuatro o más posiciones sin que, por supuesto, se forme una estructura global densamente reticulada.

Los SRA adecuados incluyen un producto sulfonado de un oligómero de éster sustancialmente lineal que comprende una cadena principal de éster oligomérico de unidades repetitivas de tereftaloilo y oxialquilenoxi y restos terminales sulfonados derivados de alilo unidos covalentemente a la cadena principal, por ejemplo, como se describe en la patente US-4.968.451, concedida a el 6 de noviembre de 1990 a J.J. Scheibel y E.P. Gosselink el 6 de noviembre de 1990. Dichos oligómeros de éster pueden prepararse: (a) etoxilando un alcohol alílico; (b) haciendo reaccionar el producto de (a) con tereftalato de dimetilo ("DMT") y 1,2-propilenglicol ("PG") en un procedimiento de transesterificación/oligomerización en dos etapas; y (c) haciendo reaccionar el producto de (b) con metabisulfito sódico en agua. Otros SRA incluyen los poliésteres no iónicos terminalmente protegidos de tereftalato de 1,2-propileno/polioxietileno de US-4.711.730, concedida a Gosselink y col. el 8 de diciembre de 1987, por ejemplo los producidos por transesterificación/oligomerización de poli(etilenglicol) metil éter, DMT, PG y poli(etilenglicol) ("PEG"). Otros ejemplos de SRA incluyen: los ésteres oligoméricos con extremos protegidos, parcial y totalmente aniónicos, del documento U.S. 4.721.580, del 26 de Enero de 1.988, a Gosselink, tales como oligómeros de etilenglicol ("EG"), PG, DMT y 3,6-dioxa-8-hidroxiocitanosulfonato de Na; y los compuestos de poliésteres oligoméricos con bloques no iónicos terminalmente protegidos del documento U.S. 4.702.857, del 27 de Octubre de 1.987, a Gosselink, por ejemplo producido por DMT, metil (Me)-terminalmente protegido PEG y/o PG, o una combinación de DTM, EG y/o PG, Me-terminalmente protegido PEG y dimetil-5-sulfoisofalato de Na, y el aniónico, especialmente ésteres de tereftalato de sulfoaróilo con extremos protegidos del documento U.S. 4.877.896, del 31 de Octubre de 1989 a Maldonado, Gosselink y col., siendo estos últimos típicos de SRA útiles en productos para el acondicionamiento tanto de lavado de ropa como de tejidos, y siendo un ejemplo una composición de éster preparada a partir de la sal monosódica del ácido m-sulfobenzoico, PG y DMT, que además comprende de forma opcional, aunque preferiblemente, PEG añadido, por ejemplo, PEG 3400.

Los SRAs también incluyen: bloques copolímeros simples de tereftalato de etileno o tereftalato de propileno con poli(tereftalato de óxido de etileno u óxido de propileno) (véanse los documentos U.S. 3.959.230, a Hays, del 25 de Mayo de 1.976, y U.S. 3.893.929, a Basadur, del 8 de Julio de 1.975); derivados celulósicos tales como los polímeros celulósicos de hidroxietiléter asequibles como METHOCEL de Dow; las alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-celulosas e hidroxialquilo C<sub>4</sub>-celulosas (véase el documento U.S. 4.000.093, del 28 de Diciembre de 1.976, a Nicol et al.); y los metil-celulosa-éteres que tienen un grado medio de sustitución (metílica) por unidad de anhidroglucosa de aproximadamente 1,6 a aproximadamente 2,3 y una viscosidad en disolución de desde aproximadamente 80 a aproximadamente 120 centipoises, medida a 20 °C sobre una disolución acuosa al 2%. Dichos materiales están disponibles como METOLOSE SM100 y METOLOSE SM200, que son los nombres comerciales de éteres de metilcelulosa fabricados por Shin-etsu Kagaku Kogyo KK.

Entre los SRA adecuados que se caracterizan por tener segmentos hidrófobos de poli(viniléster), se encuentran los copolímeros de injerto de poli(viniléster) como, por ejemplo, los ésteres C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de vinilo, preferiblemente poli(acetato de vinilo), injertados en cadenas principales de poli(óxido de alquilen). Véase la solicitud de patente europea EP-0.219.048, publicada el 22 de abril de 1987 de Kud, y col. Ejemplos comerciales incluyen los de SOKALAN SRA como, por ejemplo, SOKALAN HP-22, comercializado por BASF, Alemania. Otros SRA son poliésteres con unidades repetitivas que contienen 10%-15%, en peso, de tereftalato de etileno junto con 80%-90%, en peso, de tereftalato de polioxietileno derivado de un polioxietilenglicol con peso molecular promedio de 300-5000. Los ejemplos comerciales incluyen ZELCON 5126 de Dupont y MILEASE T de ICI.

Otro SRA preferido es un oligómero que tiene la fórmula empírica (CAP)<sub>2</sub>(EG/PG)<sub>5</sub>(T)<sub>5</sub>(SIP)<sub>1</sub>, que comprende unidades de tereftaloilo (T), sulfoisofalatoilo (SIP), oxietilenoxi y oxi-1,2-propileno (EG/PG) y que preferiblemente están terminalmente protegidas (CAP), preferiblemente isetonatos modificados, como en un oligómero que comprende una unidad de sulfo-isofalatoilo, 5 unidades de tereftaloilo, unidades de oxietilenoxi y oxi-1,2-propileno en una relación definida, preferiblemente de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 10:1, y dos unidades terminalmente protegidas derivadas del 2-(2-hidroxietoxi)-etanosulfonato de sodio. Dicho SRA preferiblemente también comprende de 0,5% a 20%, en peso del oligómero, de un estabilizante reductor de la cristalinidad, por ejemplo, un tensioactivo aniónico como, por ejemplo, dodecibencenosulfonato de sodio lineal o un elemento seleccionado de xilensulfonato, cumensulfonato y toluensulfonato o mezclas de los mismos, siendo introducidos estos estabilizantes o modificadores en el recipiente de síntesis, todo según se describe en US-5.415.807, concedida a Gosselink, Pan, Kellett y Hall el 16 de mayo de 1995. Los monómeros adecuados para el SRA anterior incluyen 2-(2-hidroxietoxi)-etanosulfonato de sodio, DMT, dimetil-5-sulfoisofalato de sodio, EG y PG.



Otro grupo adicional de SRA preferidos son ésteres oligoméricos que comprenden: (1) una cadena principal que comprende (a) al menos una unidad seleccionada del grupo que consiste en dihidroxisulfonatos, polihidroxisulfonatos, una unidad que es al menos trifuncional, formándose uniones éster que producen una cadena principal oligomérica ramificada, y combinaciones de los mismos; (b) al menos una unidad que es un resto tereftaloílo; y (c) al menos una unidad no sulfonada que es un resto 1,2-oxialquilenoxi; y (2) una o más unidades de protección terminal seleccionadas de unidades sulfoaróilas de protección terminal no iónicas, unidades de protección terminal aniónicas como, por ejemplo, isetonatos alcoxilados, preferiblemente etoxilados, propanosulfonatos alcoxilados, propanodisulfonatos alcoxilados, fenolsulfonatos alcoxilados, derivados de sulfoaróilo, y mezclas de los mismos. Se prefieren los ésteres de la fórmula empírica:



en donde CAP, EG/PG, PEG, T y SIP son como se definieron anteriormente, (DEG) representa unidades di(oxietileno)oxi, (SEG) representa unidades derivadas del sulfoetil-éter de glicerina y unidades de porciones relacionadas, (B) representa unidades de ramificación que son al menos trifuncionales por lo que se forman uniones éster que tienen por resultado una cadena principal oligomérica ramificada, x es de aproximadamente 1 a aproximadamente 12, y' es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 25, y'' es de 0 a aproximadamente 12, y''' es de 0 a aproximadamente 10, la suma de y' + y'' + y''' totaliza de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 25, z es de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 25, z' es de 0 a aproximadamente 12; la suma z + z' totaliza de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 25, q es de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 12; m es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10, y x, y', y'', y''', z, z', q y m representa el número medio de moles de las correspondientes unidades por mol de dicho éster y dicho éster tiene un peso molecular que se encuentra en el intervalo de aproximadamente 500 a aproximadamente 5000.

Los monómeros SEG y CAP preferidos para los ésteres anteriores incluyen el 2-(2,3-dihidroxiopropoxi)etanosulfonato sódico ("SEG"), el 2-{2-(2-hidroxi)etoxi}etanosulfonato sódico ("SE3") y sus homólogos y mezclas de los mismos, y los productos de la etoxilación y la sulfonación del alcohol alílico. Los ésteres SRA preferidos en esta clase incluyen el producto de la transesterificación y oligomerización de 2-{2-(2-hidroxi)etoxi}etanosulfonato de sodio y/o 2-[2-{2-(2-hidroxi)etoxi}etoxi]etanosulfonato de sodio, DMT, 2-(2,3-dihidroxiopropoxi)etanosulfonato de sodio, EG y PG usando un catalizador de Ti(IV) apropiado y pueden ser designados como (CAP)<sub>2</sub>(T)<sub>5</sub>(EG/PG)<sub>1,4</sub>(SEG)<sub>2,5</sub>(B)<sub>0,13</sub> en donde CAP es (Na<sup>+</sup>-O<sub>3</sub>S[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>3,5</sub>)-, B es una unidad procedente de glicerina y la relación molar EG/PG es aproximadamente 1,7:1, medida mediante cromatografía de gases convencional después de completar la hidrólisis.

Clases adicionales de SRA incluyen: (I) agentes acopladores de tipo diisocianato que usan tereftalatos no iónicos obtenidos para unir estructuras de éster poliméricas, véase US-4.201.824, Violland y col., y US-4.240.918, Lagasse y col.; y (II) SRA con grupos terminales de carboxilato fabricados añadiendo anhídrido trimelítico a SRA conocidos para convertir grupos hidroxilo terminales en ésteres de trimelitato. Con la selección apropiada del catalizador, el anhídrido trimelítico forma enlaces con los extremos del polímero a través de un éster del ácido carboxílico aislado del anhídrido trimelítico en lugar de por apertura del enlace anhídrido. Pueden usarse SRA no iónicos o aniónicos como material de partida siempre que tengan grupos terminales hidroxilo que puedan ser esterificados. Véase el documento U.S. 4.525.524, Tung et al. Otras clases incluyen: (III) SRAs aniónicos basados en tereftalato, de la variedad enlazada con uretano; véase el documento U.S. 4.201.824, Violland et al.; (IV) poli (vinilcaprolactama) y copolímeros relacionados, con monómeros tales como vinilpirrolidona y/o metacrilato de dimetil-aminoetilo, incluyendo polímeros tanto no iónicos como catiónicos; véase el documento U.S. 4.579.681, Ruppert et al.; y (V) copolímeros injertados, además de los tipos SOKALAN de BASF, preparados al injertar monómeros acrílicos en poliésteres sulfonados. Estos SRAs tienen supuestamente una actividad de liberación y antirredépósito de la suciedad que es similar a la de los ésteres de celulosa conocidos; véase el documento EP 279.134 A, 1.988, a Rhone-Poulenc Chemie). Otras clases adicionales incluyen: (VI) injertos de monómeros vinílicos como, por ejemplo, ácido acrílico y acetato de vinilo, en proteínas como, por ejemplo, caseínas; véase EP-457205 A, concedida a BASF (1991); y (VII) SRA de poliéster-poliamida preparados por condensación de ácido adipico, caprolactama y polietilenglicol, especialmente para tratar tejidos de poliamida; véase Bevan y col., DE-2.335.044, concedida a Unilever N. V., 1974. En las patentes US-4.240.918, US-4.787.989 y US-4.525.524 se describen otros SRA útiles.

Agentes quelantes - Las composiciones de la presente invención pueden también opcionalmente contener uno o más agentes quelantes de hierro y/o manganeso. Los agentes quelantes de este tipo se pueden seleccionar del grupo que consiste en aminocarboxilatos, aminofosfonatos, agentes quelantes aromáticos polifuncionalmente sustituidos y sus mezclas, todos ellos tal como se definen a continuación. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que el beneficio de estos materiales se debe, en parte, a su excepcional capacidad para eliminar iones hierro y manganeso de las soluciones de lavado mediante la formación de quelatos solubles.

Aminocarboxilatos útiles como agentes quelantes opcionales incluyen etilen-diamino-tetraacetatos, N-hidroxietililen-diamino-triacetatos, nitrilotriacetatos, etilen-diamino-tetrapropionatos, trietilen-tetraamino-hexaacetatos, dietilen-triamino-pentaacetatos y etanoldiglicinas, sales de metal alcalino, amonio y amonio sustituido de los mismos y mezclas de los mismos.

5 Los aminofosfonatos son también adecuados para usar como agentes quelantes en las composiciones de la invención cuando en las composiciones detergentes se permiten al menos bajos niveles de fósforo total, e incluyen etilendiaminotetrakis (metilfosfonatos) tales como DEQUEST. De manera preferida, estos aminofosfonatos contienen grupos alquilo o alquenilo con más de aproximadamente 6 átomos de carbono.

10 Los agentes quelantes aromáticos polifuncionalmente sustituidos son también útiles en las composiciones de esta invención. Véase la patente US-3.812.044, concedida el 21 de mayo de 1974 a Connor y col. Los compuestos preferidos de este tipo en forma ácida son los dihidroxidisulfobencenos, tales como el 1,2-dihidroxi-3,5-disulfobenceno.

15 Un quelante biodegradable preferido de uso en la presente invención es el disuccinato de etilendiamina ("EDDS"), especialmente el isómero [S,S] según se describe en la patente US-4.704.233, concedida el 3 de noviembre de 1987 a Hartman y Perkins.

20 Si se utilizan, estos agentes quelantes comprenderán generalmente de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% en peso de las composiciones detergentes de la presente invención. Más preferiblemente, si se utilizan agentes quelantes, estos comprenderán de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 3,0%, en peso, de tales composiciones.

25 Agentes eliminadores de la suciedad arcillosa/antirredeposición: las composiciones de la presente invención pueden también contener opcionalmente aminas etoxiladas solubles en agua que tienen propiedades eliminadoras de la suciedad arcillosa y antirredeposición. Las composiciones detergentes granuladas que contienen estos compuestos contienen de forma típica de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 10,0%, en peso, de las aminas etoxiladas solubles en agua mientras que las composiciones detergentes líquidas contienen de forma típica de  
30 aproximadamente 0,01% a aproximadamente 5% en peso, de las aminas etoxiladas hidrosolubles.

El agente de liberación de manchas y de inhibición de la redeposición más preferido es la tetraetilenpentaamina etoxilada. En la Patente US-4.597.898, VanderMeer, concedida el 1 de Julio de 1.986, se describen adicionalmente aminas etoxiladas ilustrativas. Otro grupo de agentes de retirada de la suciedad-inhibidores de redeposición de tipo  
35 arcilla preferidos son los compuestos catiónicos descritos en la solicitud de patente europea EP-111.965, Oh y Gosselink, publicada el 27 de julio de 1984. Otros agentes eliminadores de manchas de arcilla/agentes antirredeposición que pueden utilizarse incluyen los polímeros de amina etoxilada descritos en EP-112592, concedida a Gosselink el 27 de junio de 1984; los polímeros de ion híbrido descritos en EP-111984, concedida a Gosselink el 4 de julio de 1984; y los óxidos de amina descritos en la patente US-4.548.744, concedida a Connor el  
40 22 de octubre de 1985. Otros agentes eliminadores de manchas de arcilla y/o agentes antirredeposición conocidos en la técnica también pueden ser utilizados en las composiciones de la presente invención. Otro tipo de agentes antirredeposición preferidos son los materiales de carboximetilcelulosa (CMC). Estos materiales son bien conocidos en la técnica.

45 Agentes dispersantes poliméricos: en las presentes composiciones pueden utilizarse ventajosamente agentes dispersantes poliméricos a niveles de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 7%, en peso, especialmente en presencia de aditivos reforzantes de la detergencia de tipo zeolita y/o silicato laminar. Los agentes dispersantes poliméricos adecuados incluyen policarboxilatos y polietilenglicoles poliméricos, aunque también pueden utilizarse otros agentes conocidos en la técnica. Se cree, aunque sin pretender imponer ninguna teoría, que los agentes  
50 dispersantes poliméricos potencian la eficacia global del aditivo reforzante de la detergencia cuando se usan junto con otros aditivos reforzantes de la detergencia (incluidos policarboxilatos de menor peso molecular), mediante inhibición del crecimiento cristalino, peptización de la repelencia de suciedad en forma de partículas y antirredeposición.

55 Los materiales de tipo policarboxilato polimérico pueden prepararse polimerizando o copolimerizando monómeros insaturados adecuados, preferiblemente en su forma ácida. Ácidos monómeros insaturados que se pueden polimerizar para formar policarboxilatos poliméricos adecuados incluyen ácido acrílico, ácido maleico (o anhídrido maleico), ácido fumárico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácido mesacónico, ácido citracónico y ácido metilmalónico. Es adecuada la presencia en los policarboxilatos polímeros o segmentos monómeros de esta

invención, que no contienen radicales carboxilato, tales como vinilmetil-éter, estireno, etileno, etc., que tales segmentos no constituyan más de aproximadamente 40% en peso.

5 Los policarboxilatos poliméricos particularmente adecuados pueden derivarse del ácido acrílico. Tales polímeros basados en ácido acrílico, que son útiles en esta invención, son las sales solubles en agua de ácido acrílico polimerizado. El peso molecular promedio de estos polímeros en la forma ácida preferiblemente oscila de aproximadamente 2000 a 10.000, más preferiblemente de aproximadamente 4000 a 7000 y, con máxima preferencia, de aproximadamente 4000 a 5000. Las sales solubles en agua de estos polímeros de ácido acrílico pueden incluir, por ejemplo, las sales de metal alcalino, amonio y amonio sustituido. Los polímeros solubles de este tipo son materiales conocidos. El uso de poliácridatos de este tipo en composiciones detergentes ha sido descrito, por ejemplo, en la patente US-3.308.067, concedida a Diehl el 7 de marzo de 1967.

15 Como un componente preferido del agente dispersante/antirredeposición se pueden utilizar también copolímeros basados en acrílico/maleico. Materiales de este tipo incluyen las sales solubles en agua de copolímeros de ácido acrílico y ácido maleico. El peso molecular promedio de estos copolímeros en la forma ácida preferiblemente oscila de aproximadamente 2000 a 100.000, más preferiblemente de aproximadamente 5000 a 75.000 y, con máxima preferencia, de aproximadamente 7000 a 65.000. La relación entre los segmentos de acrilato y los segmentos de maleato en estos copolímeros generalmente será de aproximadamente 30:1 a aproximadamente 1:1, más preferiblemente, de aproximadamente 10:1 a 2:1. Las sales solubles en agua de estos copolímeros de ácido acrílico/ácido maleico pueden incluir, por ejemplo, las sales de metal alcalino, amonio y amonio sustituido. Los copolímeros de acrilato/maleato solubles de este tipo son materiales conocidos que se describen en la solicitud EP-66915, presentada el 15 de diciembre de 1982, así como en la EP-193360, presentada el 3 de septiembre de 1986, que también describe polímeros de este tipo que comprenden acrilato de hidroxipropilo. Otros agentes dispersantes útiles incluyen los terpolímeros de maleico/acrílico/alcohol vinílico. Materiales de este tipo se describen también en el documento EP 193.360, incluido, por ejemplo, el terpolímero 45/45/10 de acrílico/maleico/alcohol vinílico.

Otro material polimérico que puede ser incluido es el polietilenglicol (PEG). El PEG puede comportarse como un agente dispersante y actuar como un agente de eliminación de manchas de arcilla y anti-redeposición. Los intervalos de peso molecular típicos para estos fines son de aproximadamente 500 a aproximadamente 100.000, preferiblemente de aproximadamente 1000 a aproximadamente 50.000 y más preferiblemente de aproximadamente 1500 a aproximadamente 10.000.

También se pueden utilizar agentes dispersantes de poliaspartato y poliglutamato, especialmente junto con aditivos reforzantes de la detergencia de tipo zeolita. Los agentes dispersantes tales como el poliaspartato tienen preferiblemente un peso molecular (promedio) de aproximadamente 10.000.

Abrillantador - cualquier abrillantador óptico u otro agente abrillantador o blanqueador conocido en la técnica puede ser incorporado a niveles de forma típica de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 1,2%, en peso, en las composiciones detergentes de esta invención. Abrillantadores ópticos comerciales que pueden ser útiles en la presente invención se pueden clasificar en subgrupos que incluyen, pero no necesariamente se limitan a, derivados de estilbeno, pirazolina, cumarina, ácido carboxílico, metinacianinas, dibenzotiofeno-5,5-dióxido, azoles, heterociclos con anillos de 5 y 6 miembros y otros agentes misceláneos. En "The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents", M. Zahradnik, publicada por John Wiley & Sons, New York (1982) se describen ejemplos de dichos abrillantadores.

45 Ejemplos específicos de abrillantadores ópticos útiles en las presentes composiciones son los identificados en la patente US-4.790.856, concedida a Wixon el 13 de diciembre de 1988. Estos abrillantadores incluyen la serie PHORWHITE de abrillantadores de Verona. Otros abrillantadores descritos en esta referencia incluyen: Tinopal UNPA, Tinopal CBS y Tinopal 5BM; comercializados por Ciba-Geigy; Artic White CC y Artic White CWD, los 2-(4-estiril-fenil)-2H-nafto[1,2-d]triazoles; 4,4'-bis-(1,2,3-triazol-2-il)-estilbenos; 4,4'-bis(estiril)bisfenilos; y las aminocumarinas. Ejemplos específicos de estos abrillantadores incluyen 4-metil-7-dietil-amino-cumarina; 1,2-bis(bencimidazol-2-il)-etileno; 1,3-difenil-pirazolinas; 2,5-bis(benzoxazol-2-il)-tiofeno; 2-estiril-nafto[1,2-d]oxazol; y 2-(estilben-4-il)-2H-nafto[1,2-d]triazol. Véase también US-3.646.015, concedida el 29 de febrero de 1972 a Hamilton.

55 Supresores de las jabonaduras: a las composiciones de la presente invención pueden incorporarse compuestos para reducir o suprimir la formación de jabonaduras. La supresión de jabonaduras puede ser de particular importancia en el llamado "procedimiento de limpieza con elevada concentración", como se describe en las patentes US-4.489.455 y US-4.489.574, y en las lavadoras de ropa europeas de carga frontal.

Puede utilizarse una gran variedad de materiales como supresores de las jabonaduras y los supresores de las jabonaduras son bien conocidos por los expertos en la técnica. Véase, por ejemplo, Encyclopedia of Chemical Technology de Kirk Othmer, 3a edición, volumen 7, págs. 430-447 (John Wiley y Sons, Inc., 1979). Una categoría de supresores de las jabonaduras de particular interés abarca los ácidos grasos monocarboxílicos y las sales solubles de los mismos. Véase la Patente US-2.954.347, concedida el 27 de Septiembre de 1.960 a Wayne St. John. Los ácidos grasos monocarboxílicos y las sales de los mismos, usados como supresores de las jabonaduras tienen de forma típica cadenas hidrocarbólicas de 10 a aproximadamente 24 átomos de carbono, preferiblemente de 12 a 18 átomos de carbono. Las sales adecuadas incluyen las sales de metales alcalinos, tales como las sales de sodio, potasio y litio y las sales de amonio y de alcanolammonio.

Las presentes composiciones detergentes pueden contener también supresores de las jabonaduras no tensioactivos. Estos incluyen, por ejemplo: hidrocarburos de elevado peso molecular como, por ejemplo, parafina, ésteres de ácidos grasos (p. ej., triglicéridos de ácidos grasos), ésteres de ácidos grasos de alcoholes monovalentes, cetonas C<sub>18</sub>-C<sub>40</sub> alifáticas (p. ej., estearona), etc. Otros inhibidores de las jabonaduras incluyen aminotriazinas N-alquiladas como, por ejemplo, de tri-alquilmelamina a hexa-alquilmelamina, o de di-alquildiamina-clorotriazinas a tetra-alquildimaina-clorotriazinas formadas como productos de cloruro cianúrico con dos o tres moles de una amina primaria o secundaria que contiene de 1 a 24 átomos de carbono, óxido de propileno, y fosfonatos de monostearilo como fosfatos y ésteres de fosfato de alcohol y con dos átomos de metal alcalino (p. ej., K, Na, y Li) de tipo monoestearilo. Los hidrocarburos tales como la parafina y la haloparafina pueden ser utilizados en forma líquida. Los hidrocarburos líquidos serán líquidos a temperatura ambiente y presión atmosférica y tendrán un punto de fluidez en el intervalo de aproximadamente -40 °C a aproximadamente 50 °C y un punto de ebullición mínimo no inferior a aproximadamente 110 °C (presión atmosférica). También se conoce el uso de hidrocarburos céreos, preferiblemente los que tienen un punto de fusión inferior a aproximadamente 100 °C. Los hidrocarburos constituyen una categoría preferida de supresores de jabonaduras para composiciones detergentes. Se describen supresores de las jabonaduras de tipo hidrocarburo, por ejemplo, en US-4.265.779, concedida el 5 de mayo de 1981 a Gandolfo y col. Los hidrocarburos, por lo tanto, incluyen hidrocarburos saturados o insaturados alifáticos, alicíclicos, aromáticos, y heterocíclicos que tienen de aproximadamente 12 a aproximadamente 70 átomos de carbono. Bajo el término "parafina", como se utiliza en esta discusión sobre supresores de jabonaduras, está previsto incluir mezclas de parafinas auténticas e hidrocarburos cíclicos.

Otra categoría preferida de supresores de las jabonaduras no tensioactivos comprende los supresores de las jabonaduras de tipo silicona. Esta categoría incluye el uso de aceites de poliorganosiloxano, tales como poldimetilsiloxano, dispersiones o emulsiones de aceites o resinas de poliorganosiloxano y combinaciones de poliorganosiloxano con partículas de sílice en las que el poliorganosiloxano está quimioabsorbido por, o fusionado con, la sílice. Los supresores de las jabonaduras de tipo silicona son bien conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en US-4.265.779, concedida el 5 de mayo de 1.981 a Gandolfo y col., y en EP-89307851.9, publicada el 7 de Febrero de 1.990 a Starch, M. S.

Otros supresores de jabonaduras tipo silicona se encuentran descritos en la patente US-3.455.839, que se refiere a composiciones y procedimientos para desespumar disoluciones acuosas mediante incorporación de pequeñas cantidades de poldimetilsiloxano en estado líquido.

En, por ejemplo, la solicitud de patente alemana DOS 2.124.526 se describen mezclas de silicona y sílice silanizada. En las patentes US-3.933.672, Bartolotta y col., y US-4.652.392, concedida a Baginski y col. el 24 de marzo de 1987, se describen agentes desespumantes y reguladores de las jabonaduras de silicona en composiciones detergentes granuladas.

Un supresor de las jabonaduras basado en silicona ilustrativo para usar en la presente invención es una cantidad supresora de las jabonaduras de un regulador de las jabonaduras que consiste básicamente en:

- (i) un fluido de poldimetilsiloxano que tiene una viscosidad de aproximadamente 20 cs. a aproximadamente 1500 cs. a 25 °C;
- (ii) de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 partes por 100 partes en peso de (i) de una resina de siloxano compuesta por unidades (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub> y unidades SiO<sub>2</sub> con una relación entre las unidades (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub> y las unidades SiO<sub>2</sub> de aproximadamente 0,6:1 a aproximadamente 1,2:1;
- y
- (iii) de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 partes por 100 partes en peso de (i) de un gel de sílice sólido.

En el supresor de las jabonaduras de tipo silicona preferido utilizado en la presente invención, el disolvente para una fase continua está compuesto por ciertos polietilenglicoles o copolímeros de polietilen-polipropilenglicol o mezclas de

los mismos (preferido), o polipropilenglicol. El supresor de las jabonaduras de tipo silicona principal está ramificado/reticulado y preferiblemente no es lineal.

5 Para ilustrar más este punto, las composiciones detergentes líquidas para lavado de ropa típicas con espuma controlada comprenderán opcionalmente de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 1, preferiblemente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,7 y con máxima preferencia de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,5, de %, en peso, de dicho supresor de las jabonaduras de tipo silicona, que comprende (1) una emulsión no acuosa de un agente antiespumante principal que es una mezcla de (a) un poliorganosiloxano, (b) un siloxano resinoso o un compuesto silicónico que produce resina silicónica, (c) un material de carga finamente dividido y (d) un catalizador para activar la reacción de los componentes (a), (b) y (c) de la mezcla, para formar silanolatos; (2) al menos un agente tensioactivo silicónico no iónico y (3) polietilenglicol o un copolímero de polietileno-polipropilenglicol que tiene una solubilidad en agua, a temperatura ambiente, superior a 2% en peso y sin polipropilenglicol. Pueden usarse cantidades similares en composiciones granulares, geles, etc. Véase también US-4.978.471, Starch, concedida el 18 de diciembre de 1990, y US-4.983.316, Starch, concedida el 8 de enero de 1991, US-5.288.431, Huber y col., concedida el 22 de febrero de 1994, y US-4.639.489 y US-4.749.740, Aizawa y col. de la columna 1, línea 46 a la columna 4, línea 35.

El supresor de las jabonaduras de tipo silicona de la presente invención preferiblemente comprende polietilenglicol y un copolímero de polietilenglicol/polipropilenglicol, todos ellos con un peso molecular promedio de menos de aproximadamente 1000, preferiblemente de entre aproximadamente 100 y 800. El polietilenglicol y los copolímeros de polietileno/polipropileno de la presente invención tienen una solubilidad en agua a temperatura ambiente de más de aproximadamente 2% en peso, preferiblemente de más de aproximadamente 5% en peso.

El disolvente preferido en la presente invención es el polietilenglicol que tiene un peso molecular promedio de menos de aproximadamente 1000, más preferiblemente entre aproximadamente 100 y 800, con máxima preferencia entre 200 y 400, y un copolímero de polietilenglicol/polipropilenglicol, preferiblemente PPG 200/PEG 300. Se prefiere una relación de peso de entre aproximadamente 1:1 y 1:10 y con máxima preferencia de entre 1:3 y 1:6, de copolímero de polietilenglicol:polietileno-polipropilenglicol.

30 Los supresores de las jabonaduras de tipo silicona preferidos de uso en la presente invención no contienen polipropilenglicol, en particular de peso molecular 4000. Tampoco contienen preferiblemente copolímeros de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno, como PLURONIC L101.

Otros supresores de las jabonaduras útiles en la presente invención comprenden los alcoholes secundarios (por ejemplo, 2-alkil alcanoles) y mezclas de estos alcoholes con aceites de silicona, tal como las siliconas descritas en US-4.798.679, US-4.075.118 y EP 150.872. Los alcoholes secundarios incluyen los alcoholes alquílicos C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub> que tienen una cadena C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>. Un alcohol preferido es el 2-butiloctanol, que es comercializado por Condea con la marca registrada ISOFOL 12. Mezclas de alcoholes secundarios están disponibles con la marca registrada ISALCHEM 123 de Enichem. Los supresores de las jabonaduras mixtos comprenden de forma típica mezclas de alcohol y silicona en una relación de peso de 1:5 a 5:1.

Ninguna composición que contenga detergente para usar en lavadoras de ropa automáticas debería formar jabonaduras hasta el punto de hacer desbordar la lavadora. Cuando se utilizan los supresores de las jabonaduras, estos están preferiblemente presentes en "una cantidad supresora de las jabonaduras". "Una cantidad supresora de las jabonaduras" significa que el formulador de la composición puede seleccionar una cantidad de este regulador de las jabonaduras que regule suficientemente las jabonaduras para obtener un detergente para lavado de ropa de baja formación de jabonaduras, para usar en lavadoras de ropa automáticas.

Las presentes composiciones comprenderán generalmente de 0% a aproximadamente 5% de supresor de las jabonaduras. Cuando se utilizan como supresores de las jabonaduras, los ácidos grasos monocarboxílicos y sus sales, estarán de forma típica presentes en cantidades de hasta aproximadamente 5%, en peso, de la composición detergente. Preferiblemente se utiliza de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 3% de supresor de las jabonaduras de monocarboxilato graso. Los supresores de las jabonaduras de tipo silicona se utilizan de forma típica en cantidades de hasta aproximadamente 2,0%, en peso de la composición detergente, aunque pueden usarse en cantidades mayores. Este límite superior es de naturaleza práctica ya que fundamentalmente deben mantenerse los costes al mínimo y mantener la eficacia de utilizar cantidades menores para controlar eficazmente las jabonaduras. Se utiliza preferiblemente de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 1% de supresor de las jabonaduras de tipo silicona, más preferiblemente de aproximadamente 0,25% a aproximadamente 0,5%. En la presente memoria, estos valores de porcentaje en peso incluyen cualquier sílice que pueda ser utilizada junto con poliorganosiloxano, así como cualquier material adyuvante que pueda ser utilizado. Los supresores de las jabonaduras de tipo fosfato de monoestearilo se utilizan generalmente en cantidades comprendidas de aproximadamente 0,1% a aproximadamente

2%, en peso, de la composición. Los supresores de las jabonaduras hidrocarbonados se utilizan de forma típica en cantidades comprendidas de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 5,0%, aunque pueden usarse niveles mayores. Los supresores de las jabonaduras alcohólicos se usan típicamente en cantidades de 0,2%-3% en peso de las composiciones acabadas.

5

Suavizantes de tejidos - en las presentes composiciones pueden usarse opcionalmente diversos suavizantes de tejidos para añadir durante el lavado, especialmente las arcillas de esmectita impalpables de la patente US-4.062.647, concedida a Storm y Nirschl el 13 de diciembre de 1977, así como otras arcillas suavizantes conocidas en la técnica, de forma típica a niveles de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 10% en peso, para obtener las ventajas relativas al suavizado de tejidos al mismo tiempo que la limpieza de tejidos. Pueden usarse suavizantes de arcilla junto con suavizantes amínicos y catiónicos como los descritos en, por ejemplo, la patente US-4.375.416, concedida a Crisp y col. el 1 de marzo de 1983 y la patente US-4.291.071, concedida a Harris y col. el 22 de septiembre de 1981.

10

Agentes inhibidores de la transferencia de colorantes - las composiciones de la presente invención pueden incluir también uno o más materiales eficaces para inhibir la transferencia de colorantes de un tejido a otro durante el proceso de limpieza. Generalmente, dichos agentes inhibidores de la transferencia de colorantes incluyen polímeros de polivinilpirrolidona, polímeros de N-óxido de poliamina, copolímeros de N-vinilpirrolidona y N-vinilimidazol, ftalocianina de manganeso, peroxidasas, y mezclas de los mismos. Si se usan, estos agentes comprenden de forma típica de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 10%, en peso de la composición, preferiblemente de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 5% y más preferiblemente de aproximadamente 0,05% a aproximadamente 2%.

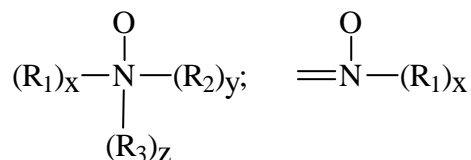
15

Más específicamente, los polímeros de tipo N-óxido de poliamina preferidos para su uso en la presente invención contienen unidades que tienen la siguiente fórmula estructural: R-A<sub>x</sub>-P; en el que P es una unidad polimerizable a la que puede unirse un grupo N-O, o el grupo N-O puede formar parte de la unidad polimerizable, o el grupo N-O puede estar unido a ambas unidades; A es una de las siguientes estructuras: -NC(O)-, -C(O)O-, -S-, -O-, -N=; x es 0 ó 1; y R es grupo alifático, alifático etoxilado, aromático, heterocíclico o alicíclico o cualquier combinación de los mismos a los que pueda unirse el nitrógeno del grupo N-O, o el grupo N-O es parte de estos grupos. Los N-óxidos de poliamina preferidos son aquellos en que R es un grupo heterocíclico tal como piridina, pirrol, imidazol, pirrolidina, piperidina y derivados de los mismos.

25

30

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



35

en las que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son grupos alifáticos, aromáticos, heterocíclicos o alicíclicos, o combinaciones de los mismos, x, y, y z son 0 ó 1, y el nitrógeno del grupo N-O puede estar unido o formar parte de cualquiera de los susodichos grupos. La unidad óxido de amina de los N-óxidos de poliamina tiene un pKa < 10, preferiblemente pKa < 7 y más preferiblemente pKa < 6.

40

Puede utilizarse cualquier cadena principal polimérica con tal de que el polímero de óxido de amina formado sea soluble en agua y tenga propiedades inhibitoras de la transferencia de colorantes. Ejemplos de cadenas principales poliméricas adecuadas son polivinilos, polialquilenos, poliésteres, poliéteres, poliamidas, poliiimidias, poliácridatos, y mezclas de los mismos. Estos polímeros incluyen copolímeros aleatorios o de bloque en los que un tipo de monómero es un N-óxido de amina y el otro tipo de monómero es un N-óxido. Los polímeros de N-óxido de amina de forma típica tienen una relación amina: N-óxido de amina de 10:1 a 1:1.000.000. Sin embargo, puede modificarse el número de grupos óxido de amina presentes en el polímero de óxido de poliamina mediante una copolimerización adecuada o mediante un grado de N-oxidación adecuado. Los óxidos de poliamina pueden ser obtenidos con casi cualquier grado de polimerización. De forma típica, el peso molecular promedio está en el intervalo de 500 a 1.000.000; más preferiblemente de 1000 a 500.000 y con máxima preferencia de 5000 a 100.000. Esta clase preferida de materiales puede ser mencionada como "PVNO".

45

50

El N-óxido de poliamina más preferido útil en las presentes composiciones detergentes es el N-óxido de poli(4-vinilpiridina) que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 50.000 y una relación amina: N-óxido de amina de aproximadamente 1:4.

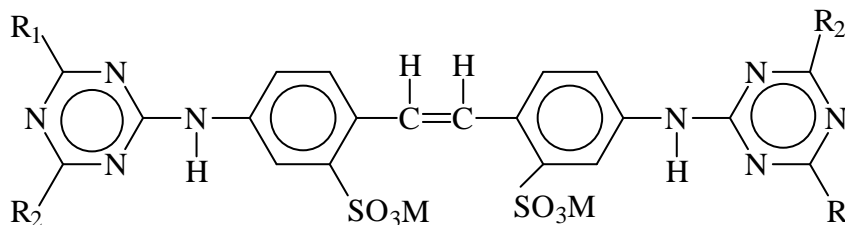
5 Los copolímeros de polímeros de N-vinilpirrolidona y N-vinilimidazol (denominados "PVPVI") son también preferidos para usar en la invención. Preferiblemente, el PVPVI tiene un peso molecular medio de 5000 a 1.000.000, más preferiblemente de 5000 a 200.000 y con máxima preferencia de 10.000 a 20.000 (el intervalo de peso molecular promedio se determina por dispersión de luz del modo descrito en Barth y col., *Chemical Analysis*, vol. 113, "Modern Methods of Polymer Characterization", cuyas descripciones se incorporan como referencia en la presente memoria.

10 Los copolímeros PVPVI de forma típica tienen una relación molar N-vinilimidazol: N-vinilpirrolidona de 1:1 a 0,2:1, más preferiblemente de 0,8:1 a 0,3:1 y con máxima preferencia de 0,6:1 a 0,4:1. Estos copolímeros pueden ser lineales o ramificados.

En las composiciones de la presente invención se puede emplear también una polivinilpirrolidona ("PVP") que tenga un peso molecular medio de aproximadamente 5000 a aproximadamente 400.000, preferiblemente de aproximadamente 5000 a aproximadamente 200.000 y, más preferiblemente, de aproximadamente 5000 a aproximadamente 50.000. Las PVPs son conocidas por las personas expertas en el campo de los detergentes; véanse, por ejemplo, EP-A-262897 y EP-A-256696, incorporadas como referencia en la presente memoria. Las composiciones que contienen PVP pueden también contener polietilenglicol ("PEG") con un peso molecular promedio de aproximadamente 500 a aproximadamente 100.000, preferiblemente de aproximadamente 1000 a aproximadamente 10.000. Preferiblemente, la relación PEG: PVP, en ppm, suministrada en la solución de lavado es de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 50:1 y, más preferiblemente, de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 10:1.

25 Las composiciones detergentes de la presente invención pueden también contener opcionalmente de aproximadamente 0,005% a 5%, en peso, de ciertos tipos de abrillantadores ópticos hidrófilos que proporcionan también una acción de inhibición de la transferencia de colorantes. Si se usan, las composiciones de la presente invención comprenderán preferiblemente de aproximadamente 0,01% a 1%, en peso, de dichos abrillantadores ópticos.

30 Los abrillantadores ópticos hidrófilos útiles en la presente invención son aquellos que tienen la fórmula estructural:



35 donde  $R_1$  se selecciona de anilino, N-2-bis-hidroxi-etilo y NH-2-hidroxi-etilo;  $R_2$  se selecciona de N-2-bis-hidroxi-etilo, N-2-hidroxi-etil-N-metil-amino, morfilino, cloro y amino; y M es un catión formador de sales como, por ejemplo, sodio o potasio.

40 Cuando, en la fórmula anterior  $R_1$  es anilino,  $R_2$  es N-2-bis-hidroxi-etilo y M es un catión tal como sodio, el abrillantador es el ácido 4,4'-bis-[(4-anilino-6-(N-2-bis-hidroxi-etil)-s-triazin-2-il)amino]-2,2'-estilbendisulfónico y la sal disódica. Este tipo de abrillantador en particular es comercializado con la marca registrada Tinopal UNPA-GX por Ciba-Geigy Corporation. Tinopal UNPA-GX es el abrillantador óptico hidrófilo preferido útil en las composiciones detergentes de la presente invención.

45 Cuando en la fórmula anterior  $R_1$  es anilino,  $R_2$  es N-2-hidroxi-etil-N-2-metil-amino y M es un catión tal como sodio, el abrillantador es la sal disódica del ácido 4,4'-bis[(4-anilino-6-(N-2-hidroxi-etil-N-2-metil-amino)-s-triazin-2-il)amino]2,2'-estilbendisulfónico. Este tipo de abrillantador en particular es comercializado con el nombre Tinopal 5BM-GX por Ciba-Geigy Corporation.

Cuando, en la fórmula anterior, R<sub>1</sub> es anilino, R<sub>2</sub> es morfilino y M es un catión tal como sodio, el abrillantador es la sal sódica del ácido 4,4'-bis[(4-anilino-6-morfilino-s-triazin-2-il)amino]2,2'-estilbendisulfónico. Este tipo de abrillantador en particular es comercializado con la marca registrada Tinopal AMS-GX por Ciba-Geigy Corporation.

5 Las especies abrillantadoras ópticas específicas seleccionadas para usar en la presente invención proporcionan unas ventajas especialmente eficaces en cuanto al rendimiento de la inhibición de la transferencia de colorantes cuando se utilizan junto con los agentes poliméricos inhibidores de la transferencia de colorantes seleccionados anteriormente descritos. La combinación de dichos materiales poliméricos seleccionados (por ejemplo, PVNO y/o PVPVI) con dichos abrillantadores ópticos seleccionados (por ejemplo, Tinopal UNPA-GX, Tinopal 5BM-GX y/o Tinopal AMS-GX) proporciona una inhibición de la transferencia de colorantes significativamente mayor en soluciones acuosas de lavado que cualquiera de estos dos componentes de composiciones detergentes cuando se usan solos. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que dichos abrillantadores actúan de este modo porque tienen una elevada afinidad por los tejidos en la solución de lavado y, por lo tanto, se depositan de forma relativamente rápida sobre estos tejidos. El grado en que los abrillantadores se depositan sobre los tejidos en la solución de lavado puede definirse mediante un parámetro denominado "coeficiente de agotamiento". En general, el coeficiente de agotamiento es la relación de a) el material abrillantador depositado sobre el tejido a b) la concentración inicial de abrillantador en la solución de lavado. Los abrillantadores con coeficientes de agotamiento relativamente elevados son los más idóneos para inhibir la transferencia de colorantes en el contexto de la presente invención.

20 Por supuesto se valorará la posibilidad de utilización opcional de otros tipos de compuestos abrillantadores ópticos convencionales en las presentes composiciones para obtener ventajas convencionales de "luminosidad" textil, en lugar de un efecto inhibitor real de la transferencia de colorantes. Dicha utilización es convencional y bien conocida en las formulaciones detergentes.

25 Otros ingredientes: puede incluirse una amplia variedad de ingredientes diferentes útiles en composiciones que contienen detergente en las composiciones de la presente invención, incluidos otros ingredientes activos, vehículos, hidrotropos, mejoradores del proceso, tintes o pigmentos, disolventes para formulaciones líquidas, cargas sólidas para composiciones en forma de barra, etc. Si se desea una alta formación de jabonaduras, pueden incorporarse a las composiciones reforzadores de formación de las jabonaduras como, por ejemplo, las alcanolamidas C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>, de forma típica a niveles de 1%-10%. Las monoetanol y dietanol C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> amidas ilustran una clase típica de dichos reforzadores de formación de espuma. También es ventajoso el uso de dichos reforzadores de formación de espuma con tensioactivos adyuvantes de elevado poder de formación de espuma, tales como los óxidos de amina, betaínas y sultaínas. Si se desea, pueden añadirse sales de magnesio solubles, tales como MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub> y similares, de forma típica a niveles de 0,1%-2%, para obtener jabonadura adicional y para aumentar la capacidad de eliminación de grasa.

40 Opcionalmente, diversos ingredientes deteritivos empleados en las composiciones presentes pueden ser estabilizados adicionalmente haciendo que un sustrato hidrófobo poroso absorba dichos ingredientes y cubriendo luego dicho sustrato con un revestimiento hidrófobo. Preferiblemente, el ingrediente deteritivo se mezcla con un tensioactivo antes de ser absorbido en el sustrato poroso. Durante el uso, el ingrediente deteritivo se libera del sustrato pasando a la solución acuosa de lavado, en donde realiza su función deteritiva.

45 Para ilustrar con mayor detalle esta técnica, una sílice hidrófoba porosa (marca registrada SIPERNAT D10, Degussa) se mezcla con una solución de enzima proteolítica que contiene un 3%-5% de tensioactivo no iónico de alcohol etoxilado C<sub>13-15</sub> (EO 7). Típicamente, la solución de enzima/tensioactivo tiene 2,5 veces el peso de sílice. El polvo resultante se dispersa mediante agitación en aceite de silicona (se pueden utilizar diversas viscosidades de aceite de silicona en el intervalo de 500-12.500). La dispersión en aceite de silicona resultante se emulsiona o se añade a la matriz detergente final. De esta manera, los ingredientes tales como las enzimas antes mencionadas, blanqueadores, activadores de blanqueo, catalizadores de blanqueo, fotoactivadores, colorantes, fluorescentes, acondicionadores del tejido y tensioactivos hidrolizables pueden ser "protegidos" para su uso en detergentes, incluidas las composiciones detergentes líquidas para el lavado de ropa.

55 Las composiciones detergentes líquidas pueden contener agua y otros disolventes como vehiculante. Resultan adecuados los alcoholes primarios o secundarios de bajo peso molecular como, por ejemplo, el metanol, el etanol, el propanol o el isopropanol. Se prefieren alcoholes monohidroxilados para solubilizar el agente tensioactivo, pero también pueden usarse polioles tales como los que contienen de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono y de 2 a aproximadamente 6 grupos hidroxilo (por ejemplo, 1,3-propanodiol, etilenglicol, glicerol y 1,2-propanodiol). Las composiciones pueden contener entre un 5% y un 90%, de forma típica entre un 10% y un 50%, de tales vehiculantes.

60

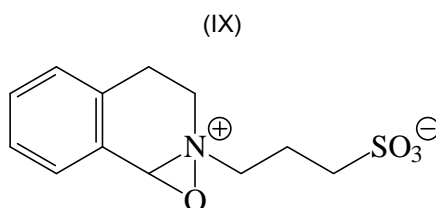


Las composiciones de la presente invención serán formuladas preferiblemente de modo que, durante el uso en operaciones de limpieza acuosas, el agua de lavado tendrá un pH de entre aproximadamente 6,5 y aproximadamente 11, preferiblemente entre aproximadamente 7,5 y 10,5. Las formulaciones de productos líquidos para el lavado de vajillas tienen preferiblemente un pH entre aproximadamente 6,8 y aproximadamente 9,0. Los productos de lavado de ropa tienen de forma típica un pH 9-11. Las técnicas para el control del pH en los niveles de uso recomendados incluyen el uso de tampones, álcalis, ácidos, etc. y son bien conocidas por los expertos en la técnica.

Las composiciones de blanqueo de la presente invención son adecuadas de forma ideal para usar en aplicaciones de lavado de ropa. Por tanto, la presente invención incluye un método para lavar un tejido. El método incluye poner en contacto un tejido para lavar con una solución de lavado de ropa. El tejido puede comprender cualquier tejido capaz de ser lavado en condiciones normales de uso por parte del consumidor. La solución de lavado de ropa incluye el reforzador del blanqueador según se ha descrito totalmente anteriormente en la presente memoria y una fuente de peróxígeno según se ha descrito totalmente anteriormente también en la presente memoria. La solución de lavado de ropa puede también incluir cualquiera de los aditivos descritos anteriormente para la composición de blanqueo como, por ejemplo, tensioactivos deteritivos, quelatos, y enzimas deteritivas. La solución tiene preferiblemente un pH de aproximadamente 8 a aproximadamente 10. Las composiciones se emplean de forma típica a concentraciones de aproximadamente 1000 ppm a aproximadamente 10.000 ppm, en solución. Las temperaturas del agua preferiblemente están en un intervalo de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 50 °C. La relación de agua a tejido es preferiblemente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 15:1

Los reforzadores del blanqueador de la presente invención pueden también utilizarse en un producto aditivo para lavado de ropa. Un producto aditivo para lavado de ropa que incluya los reforzadores del blanqueador de la presente invención sería adecuado de forma ideal para ser incluido en un proceso de lavado cuando se desea una eficacia blanqueadora adicional. Dichos casos pueden incluir, aunque no de forma limitativa, una aplicación de lavado de ropa con solución a temperatura baja. El producto aditivo puede comprender en su forma más sencilla un reforzador del blanqueador según se ha descrito totalmente por adelantado. Preferiblemente, el aditivo podría envasarse en forma de dosificación para ser añadido a un proceso de lavado de ropa donde se emplea una fuente de peróxígeno y se desea una mayor eficacia blanqueadora. Esta forma de dosis unitaria puede comprender una píldora, pastilla, cápsula de gelatina u otra dosis unitaria tal como polvos o líquidos premedidos. Si se desea, puede incluirse un material de carga o vehículo para aumentar el volumen de la composición. Los materiales de carga o los vehículos adecuados pueden seleccionarse, aunque no de forma limitativa, de diferentes sales de sulfato, carbonato y silicato así como talco, arcilla y similares. Los materiales de carga o los vehículos para composiciones líquidas pueden ser agua o alcoholes primarios y secundarios de bajo peso molecular, incluidos polioles y dioles. Los ejemplos incluyen metanol, etanol, propanol e isopropanol. También pueden utilizarse alcoholes monohídricos. Las composiciones pueden contener de aproximadamente 5% a aproximadamente 90% de estos materiales. Pueden utilizarse cargas ácidas para reducir el pH. De forma alternativa, el aditivo de lavado de ropa puede incluir una fuente de peróxígeno según se ha definido anteriormente en la presente memoria o diversos ingredientes adicionales diferentes según se ha definido totalmente por adelantado. Los aditivos para lavado de ropa también puede incluir composiciones en polvo o líquidas que contengan una fuente de peróxido de hidrógeno o una fuente de peróxígeno según se ha definido anteriormente.

En una realización adicional de la presente invención, se incluye una solución de blanqueo que comprende una solución de una especie de blanqueo seleccionada de iones híbridos oxaziridinio, poliones oxaziridinio que tienen una carga negativa neta de aproximadamente -1 a aproximadamente -3, y mezclas de los mismos. La especie de blanqueo oxaziridinio está presente en la solución en una cantidad que es suficiente para efectuar blanqueo de un sustrato puesto en contacto con la solución. El compuesto de tipo oxaziridinio se deriva preferiblemente de un compuesto de tipo ariliminio. La especie de blanqueo de tipo oxaziridinio es la especie de blanqueo formada a partir de la reacción de la fuente de peróxígeno y el reforzador de blanqueador de tipo imina según se ha descrito detalladamente en la presente memoria y se representa, preferiblemente, mediante la fórmula:



La solución de blanqueo puede además incluir cualquiera de los ingredientes adicionales como, por ejemplo, tensioactivos deteritivos, enzimas deteritivas y similares, según se ha descrito totalmente en la presente memoria.

La solución de blanqueo, incluida la especie de blanqueo de tipo oxaziridinio puede, como la composición de blanqueo que incluye el reforzador del blanqueador, emplearse en un número de usos y medios diferentes. Preferiblemente, la solución de blanqueo que incluye el compuesto de tipo oxaziridinio se emplea en un método para blanquear un sustrato de un tejido. El método comprende poner en contacto un sustrato de un tejido para blanquear o lavar con una solución de blanqueo que comprende el compuesto de tipo oxaziridinio. El contacto se produce durante un período de tiempo suficiente bajo condiciones de uso por parte del consumidor normales para efectuar el blanqueo o lavado del sustrato de tejido.

La composición de blanqueo de la presente invención se puede usar en composiciones granulares tanto de baja densidad (inferior a 550 gramos/litro) como de alta densidad (en las que la densidad del gránulo es por lo menos 550 gramos/litro). Las composiciones de baja densidad pueden prepararse mediante procesos de secado por pulverización estándar. Se encuentran disponibles diversos medios y equipos para preparar composiciones de alta densidad. La práctica comercial habitual en el campo utiliza torres de secado por pulverización para fabricar composiciones que tienen una densidad inferior a aproximadamente 500 g/l. Por tanto, si se utiliza el secado por pulverización como parte del proceso general, las partículas secadas por pulverización resultantes deben ser densificadas adicionalmente utilizando los medios y equipos descritos a continuación. De forma alternativa, el formulador puede eliminar el secado por pulverización utilizando equipos de mezclado, densificado y granulado comerciales. La siguiente es una descripción no limitativa de dichos equipos útiles para ser usados en la presente invención.

En el proceso de la presente invención se pueden usar mezcladores/densificadores de alta velocidad. Por ejemplo, el dispositivo comercializado con la marca registrada "Lodige CB30 Recycler" comprende un tambor mezclador cilíndrico estático con un árbol central rotativo con paletas de mezclado/corte montadas en éste. Otros aparatos de este tipo son los dispositivos comercializados bajo las marcas registradas "Granulador Shugi" y "Drais KTTT 80". Para aumentar la densificación se pueden usar equipos como el comercializado bajo la marca registrada "Lodige KM600 Mixer".

En un modo de operación, las composiciones se preparan y se densifican pasándolas a través de dos máquinas mezcladoras y densificadoras en serie. Así, los ingredientes de la composición deseada se pueden mezclar pasándolos a través de un mezclador Lodige, con tiempos de residencia de 0,1 a 1,0 minuto, y después a través de un segundo mezclador Lodige, con tiempos de residencia de 1 minuto a 5 minutos.

En otro modo de operación, una suspensión acuosa que comprende los ingredientes de formulación deseados se pulveriza sobre un lecho fluido de partículas. Las partículas resultantes se pueden densificar aún más pasándolas a través de un aparato Lodige, como se ha indicado anteriormente. Las partículas de suministro se mezclan con la composición en el aparato Lodige.

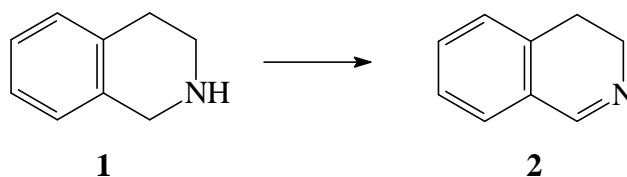
La densidad final de las partículas de la presente invención se puede medir con diversas técnicas sencillas, que implican de forma típica dispensar una cantidad de la composición granulada en un recipiente de volumen conocido, medir el peso de la composición y expresar la densidad en gramos/litro. Cuando se haya preparado la composición "base" de baja o alta densidad, se añade el sistema de suministro aglomerado a la misma mediante cualquier operación de mezclado en seco adecuada.

La presente invención se describirá ahora mediante referencia a los ejemplos siguientes.

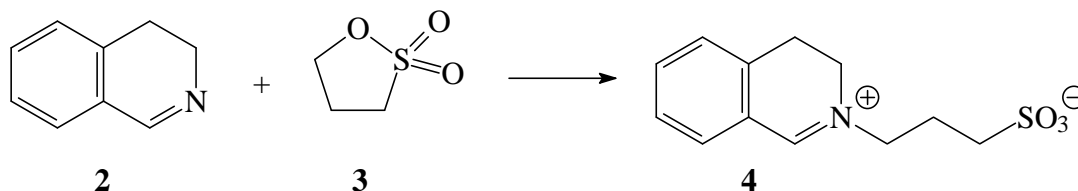
### **Ejemplo I**

#### **Preparación de 3,4-dihidroisoquinolina (2)**

En un matraz de fondo redondo de 3 cuellos de 5000 ml y equipado con un agitador mecánico se coloca 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina (1) (25,005 g) y cloruro de metileno (750 ml). Se añade una solución de persulfato potásico (71,376 g) e hidróxido sódico (18,0456 g) en agua desionizada (1650 ml). Mientras se agita vigorosamente la mezcla bifásica, se añade gota a gota una solución de sulfato de níquel hexahidratado (0,6499 g) en agua desionizada (75 ml) a la mezcla. Se deja agitar esta reacción durante la noche a temperatura ambiente. Se filtra mediante vacío la mezcla bifásica a través de celita, se separan las fases y se extrae la capa de agua (3 x 300 ml) con cloruro de metileno. Se combina la materia orgánica, se seca con MgSO<sub>4</sub> y se reduce mediante evaporación rotatoria hasta obtener un aceite espeso, marrón oscuro. Se aísla el producto deseado con respecto al aceite mediante destilación Kugelrohr (13,3 Pa (0,1 mm Hg), 75 °C). La preparación se representa mediante la siguiente reacción:

**Ejemplo II**5 Preparación de sulfonato (4) de 3-(3,4-dihidroisoquinolinio)propano

En un matraz de fondo redondo de 250 ml equipado con varilla de agitación magnética, entrada de argón, embudo de adición y condensador de reflujo se introduce 3,4-dihidroisoquinolina (**2**, 5,005 g) y metanol (23 ml). Esta mezcla se enfría con un baño de hielo y se carga gota a gota con una solución de 1,3-propano sulfona (**3**, 4,670 g) en metanol (23 ml). Cuando se ha completado la adición, se retira el baño de hielo y la reacción se calienta a reflujo durante la noche. La mezcla se deja enfriar hasta temperatura ambiente y los compuestos volátiles se eliminan a presión reducida. El producto sólido se suspende y se lava con acetona tres veces y se deja secar al aire. La preparación se representa mediante la siguiente reacción:

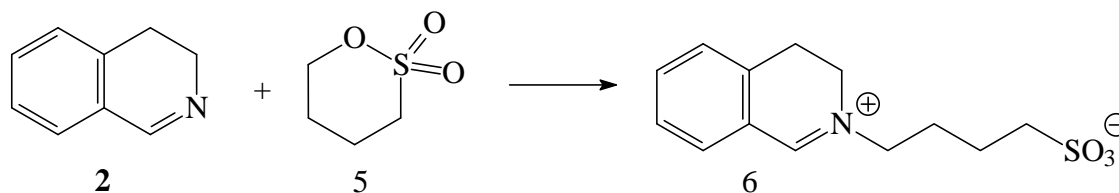


15

**Ejemplo III**20 Preparación de sulfonato (6) de 4-(3,4-dihidroisoquinolinio)butano

En un matraz de fondo redondo de 100 ml equipado con varilla de agitación magnética, entrada de argón, embudo de adición, y condensador de reflujo se introduce 3,4-dihidroisoquinolina (**2**, 3,014 g) y acetonitrilo (10 ml). Esta mezcla se enfría en un baño de hielo y se carga gota a gota con una solución de 1,4-butano sulfona (**5**, 3,124 g) en acetonitrilo (5 ml). Cuando se ha completado la adición, se retira el baño de hielo y la reacción se calienta (45 °C) durante la noche. La mezcla se deja enfriar a temperatura ambiente y el producto, un sólido blanco, se recoge mediante filtración por vacío. El sólido se suspende y se lava con acetona tres veces y se deja secar al aire.

25

**Ejemplo IV**

30 Las composiciones detergentes blanqueadoras que tienen la forma de detergentes granulados para lavado de ropa se ilustran mediante las siguientes formulaciones:

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>
<b>Reforzador del blanqueador*</b>	0,14	0,40	0,14	0,20	0,07
Percarbonato sódico	5,30	0,00	0,00	4,00	0,00
Perborato sódico monohidratado	0,00	5,30	3,60	0,00	4,30
Alquilbencenosulfonato lineal	12,00	0,00	12,00	0,00	21,00

C45AE0.6S	0,00	15,00	0,00	15,00	0,00
N-óxido de dimetil C2 amina	0,00	2,00	0,00	2,00	0,00
C12 amidopropil betaína de coco	1,50	0,00	1,50	0,00	0,00
N- metil glucamida de palma	1,70	2,00	1,70	2,00	0,00
Cloruro de dimetilhidroxietil C12 amonio	1,50	0,00	1,50	0,00	0,00
AE23-6.5T	2,50	3,50	2,50	3,50	1,00
C25E3S	4,00	0,00	4,00	0,00	0,00
Activador convencional (NOBS)	0,00	0,00	0,60	0,00	0,00
Activador convencional (TAED)	2,00	2,80	2,00	1,80	2,30
Tripolifosfato de sodio	25,00	25,00	15,00	15,00	25,00
Zeolita A	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Copolímero de ácido acrílico/ácido maleico	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00
Ácido poliacrílico, parcialmente neutralizado	3,00	3,00	3,00	3,00	0,00
Agente para liberar la suciedad	0,00	0,00	0,50	0,40	0,00
Carboximetilcelulosa	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Carbonato sódico	2,00	2,00	2,00	0,00	8,00
Silicato de sodio	3,00	3,00	3,00	3,00	6,00
Bicarbonato sódico	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Savinase (4T)	1,00	1,00	1,00	1,00	0,60
Termamyl (60T)	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Lipolase (100T)	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
Carezyme(5T)	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Dietilentriaminpenta (ácido metilfosfónico)	1,60	1,60	1,60	1,60	0,40
Abrillantador	0,20	0,20	0,20	0,05	0,20
Fotoblanqueante de tipo ftalocianina de cinc sulfonada	0,50	0,00	0,25	0,00	0,00
MgSO4	2,20	2,20	2,20	2,20	0,64
Na2SO4	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto

\* Sulfonato de 3-(3,4-dihidroisoquinolinio)propano preparado según el Ejemplo II.

Se utiliza cualquiera de las composiciones anteriores para lavar tejidos a una concentración de 3500 ppm en agua, 25 °C, y con una relación agua:ropa de 15:1. El pH típico es aproximadamente 9,5 pero puede ajustarse modificando la proporción entre el ácido y la sal sódica del alquilbencenosulfonato.

### **Ejemplo V**

Las composiciones detergentes blanqueadoras que tienen la forma de detergentes granulados para lavado de ropa se ilustran mediante las siguientes formulaciones:

	<b><u>A</u></b>	<b><u>B</u></b>	<b><u>C</u></b>	<b><u>D</u></b>	<b><u>E</u></b>
<b>Reforzador del blanqueador*</b>	0,06	0,34	0,14	0,14	0,20
Percarbonato sódico	5,30	0,00	0,00	0,00	0,00
Perborato sódico monohidratado	0,00	9,00	17,60	9,00	9,00
Alquilbencenosulfonato lineal	21,00	12,00	0,00	12,00	12,00

## ES 2 365 841 T3

C45AE0.6S	0,00	0,00	15,00	0,00	0,00
N-óxido de dimetil C2 amina	0,00	0,00	2,00	0,00	0,00
C12 amidopropil betaína de coco	0,00	1,50	0,00	1,50	1,50
N- metil glucamida de palma	0,00	1,70	2,00	1,70	1,70
Cloruro de dimetilhidroxietil C12 amonio	1,00	1,50	0,00	1,50	1,50
AE23-6.5T	0,00	2,50	3,50	2,50	2,50
C25E3S	0,00	4,00	0,00	4,00	4,00
Activador convencional (NOBS)	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00
Activador convencional (TAED)	1,80	1,00	2,50	3,00	1,00
Tripolifosfato de sodio	25,00	15,00	25,00	15,00	15,00
Zeolita A	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Copolímero de ácido acrílico/ácido maleico	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ácido poliacrílico, parcialmente neutralizado	0,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Agente para liberar la suciedad	0,30	0,50	0,00	0,50	0,50
Carboximetilcelulosa	0,00	0,40	0,40	0,40	0,40
Carbonato sódico	0,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Silicato de sodio	6,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Bicarbonato sódico	2,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Savinase (4T)	0,60	1,00	1,00	1,00	1,00
Termamyl (60T)	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Lipolase (100T)	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
Carezyme(5T)	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Dietilentriaminpenta(Ácido metilfosfónico)	0,40	0,00	1,60	0,00	0,00
Abrillantador	0,20	0,30	0,20	0,30	0,30
Fotoblanqueante de tipo ftalocianina de cinc sulfonada	0,25	0,00	0,00	0,00	0,00
MgSO4	0,64	0,00	2,20	0,00	0,00
Na2SO4	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto

\* Sulfonato de 3-(3,4-dihidroisoquinolinio)propano preparado según el Ejemplo II.

Se utiliza cualquiera de las composiciones anteriores para lavar tejidos a una concentración de 3500 ppm en agua, 25 °C, y con una relación agua:ropa de 15:1. El pH típico es aproximadamente 9,5 pero puede ajustarse modificando la proporción entre el ácido y la sal sódica del alquilbencenosulfonato.

5

### **Ejemplo VI**

Un detergente en polvo blanqueador comprende los siguiente ingredientes:

<u>Componente</u>	<u>Peso %</u>
Reforzador del blanqueador*	0,07
TAED	2,0
Perborato sódico tetrahidratado	10
Alquil C <sub>12</sub> bencenosulfonato lineal	8
Fosfato (como tripolifosfato sódico)	9

Carbonato sódico	20
Talco	15
Abrillantador, perfume	0,3
Cloruro sódico	25
Agua y componentes minoritarios*	Resto hasta 100%

\* Sulfonato de 3-(3,4-dihidroisoquinolinio)propano preparado según el Ejemplo II.

**Ejemplo VII**

5 Se prepara una pastilla para lavado de ropa adecuada para el lavado a mano de tejidos manchados mediante procesos de extrusión convencionales y que comprende los siguientes componentes:

<u>Componente</u>	<u>Peso %</u>
Reforzador del blanqueador*	0,2
TAED	1,7
NOBS	0,2
Perborato sódico tetrahidratado	12
Alquil C <sub>12</sub> bencenosulfonato linear	30
Fosfato (como tripolifosfato sódico)	10
Carbonato sódico	5
Pirofosfato sódico	7
Monoetanolamida de coco	2
Zeolita A (0,1-10 micrómetros)	5
Carboximetilcelulosa	0,2
Poliacrilato (p.m. 1400)	0,2
Abrillantador, perfume	0,2
Proteasa	0,3
CaSO <sub>4</sub>	1
MgSO <sub>4</sub>	1
Agua	4
Carga*	Resto hasta 100%

\* Sulfonato de 3-(3,4-dihidroisoquinolinio)propano preparado según el Ejemplo II.

\* Se puede seleccionar de materiales adecuados tales como CaCO<sub>3</sub>, talco, arcilla, silicatos y similares. Pueden utilizarse cargas ácidas para reducir el pH.

10

**Ejemplo VIII**

Se prepara una composición detergente para lavado de ropa adecuada para usar en máquina mediante métodos convencionales y que comprende la siguiente composición:

<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
Reforzador del blanqueador*	0,82
TAED	7,20
Perborato sódico tetrahidratado	9,2
Carbonato sódico	23,74
Tensioactivo aniónico	14,80

Aluminosilicato	21,30
Silicato	1,85
Ácido dietilentriaminopentaacético	0,43
Ácido poliacrílico	2,72
Abrillantador	0,23
Partículas sólidas de polietilenglicol	1,05
Sulfato	8,21
Perfume	0,25
Agua	7,72
Mejorador del proceso	0,10
Varios	0,43

\* Sulfonato de 3-(3,4-dihidroisoquinolinio)propano preparado según el Ejemplo II.

La composición se utiliza para lavar tejidos a una concentración en solución de aproximadamente 1000 ppm a una temperatura de 20-40 °C y con una relación agua:tejido de aproximadamente 20:1.

5

**Ejemplo IX**

<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
Reforzador del blanqueador*	1,0
TAED	10,0
Perborato sódico tetrahidratado	8,0
Carbonato sódico	21,0
Tensioactivo aniónico	12,0
Aluminosilicato	18,0
Ácido dietilentriaminopentaacético	0,3
Tensioactivo no iónico	0,5
Ácido poliacrílico	2,0
Abrillantador	0,3
Sulfato	17,0
Perfume	0,25
Agua	6,7
Varios	2,95

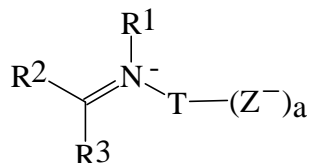
\* Sulfonato de 3-(3,4-dihidroisoquinolinio)propano preparado según el Ejemplo II.

10 La composición se utiliza como una sustancia auxiliar de lavado de ropa para lavar tejidos a una concentración en solución de aproximadamente 850 ppm, a una temperatura de 20-40 °C y con una relación agua:tejido de aproximadamente 20:1.

REIVINDICACIONES

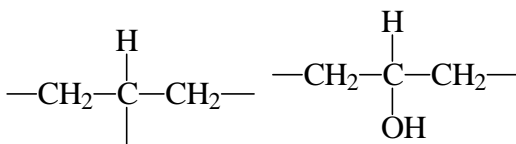
1. Una composición de blanqueo que comprende:  
un reforzador del blanqueador que tiene la fórmula:

5



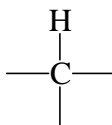
10

en la que  $\text{R}^1$ - $\text{R}^3$  son restos que tienen una carga total de 0 a -1;  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  forman parte de un anillo común; T se selecciona del grupo que consiste en:  $-(\text{CH}_2)_b-$  en donde b es de 1 a 8,  $-(\text{CH}(\text{R}^5))-$  en donde  $\text{R}^5$  es alquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ ,  $-\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)-$ ,



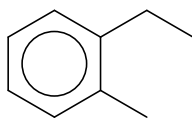
15

y  $-(\text{CH}_2)_d(\text{E})(\text{CH}_2)_f-$  en donde d es de 2 a 8, f es de 1 a 3 y E es  $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^6$  o:



20

- en donde  $\text{R}^6$  es H ó alquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ ; Z está unido covalentemente a T y Z se selecciona del grupo que consiste en  $-\text{CO}_2^-$ ,  $-\text{SO}_3^-$  y  $-\text{OSO}_3^-$  y a es 1 ó 2, y en donde  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  forman conjuntamente el resto no cargado:



25

y preferiblemente  $\text{R}^3$  es H, T es  $-(\text{CH}_2)_b-$  ó  $-\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , Z es  $-\text{SO}_3^-$ , a es 1 ó 2 y b es de 2 a 4, y mezclas de los mismos, y hasta 60% en peso de una fuente de peroxígeno.

30

2. La composición de blanqueo según la reivindicación 1, en la que dicho reforzador del blanqueador comprende de 0,01% a 10% en peso de dicha composición y dicha fuente de peroxígeno comprende de 0,01% a 60% en peso de dicha composición.
3. La composición de blanqueo según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en la que dicha fuente de peroxígeno comprende un compuesto perácido formado previamente seleccionado del grupo que consiste en ácidos percarboxílicos y sus sales, ácidos percarbónicos y sus sales, ácidos perimídicos y sus sales, ácidos peroximonosulfúricos y sus sales, y mezclas de los mismos o una fuente de peróxido de hidrógeno y un activador del blanqueador.
4. La composición de blanqueo según la reivindicación 3, en la que dicha fuente de peróxido de hidrógeno se selecciona del grupo que consiste en compuestos de tipo perborato, compuestos de tipo percarbonato, compuestos de tipo perfosfato y mezclas de los mismos, y dicho activador del blanqueador se selecciona del grupo que consiste en tetraacetiletilendiamina, decanoiloxibencenosulfonato sódico, nonanoiloxibencenosulfonato sódico, octanoiloxibencenosulfonato sódico, (6-octanamido-

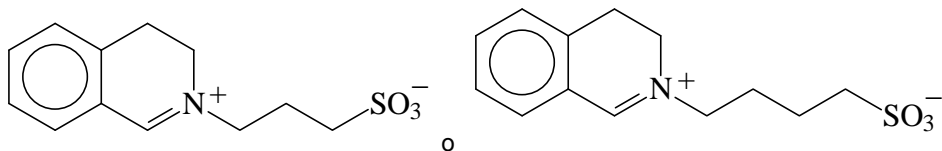
35



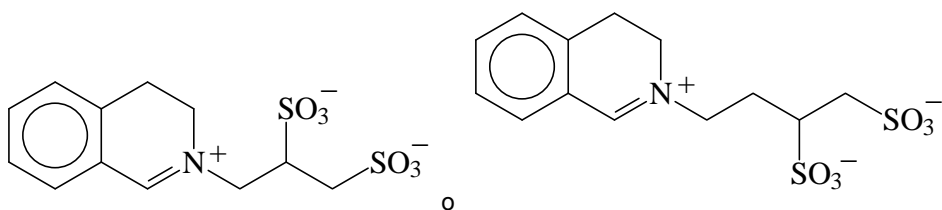
caproil)oxibencenosulfonato, (6-nonanamido-caproil)oxibencenosulfonato, (6-decanamido-caproil)oxibencenosulfonato, y mezclas de los mismos.

5. La composición de blanqueo según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que dicho reforzador del blanqueador es un ion híbrido de ariliminio que tiene la fórmula:

5



o un poliión ariliminio que tiene la fórmula:



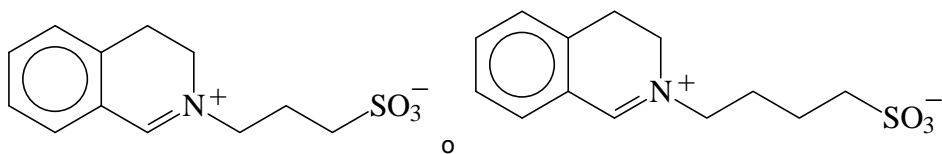
10

o una sal soluble en agua de la misma.

6. La composición de blanqueo según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, que comprende además ingredientes útiles para formular composiciones de lavado de ropa y composiciones limpiadoras seleccionados del grupo que consiste en al menos un tensioactivo detergente, al menos un agente quelante, al menos una enzima detergente, y mezclas de los mismos.

15

7. Un compuesto reforzador del blanqueador para el lavado de ropa de ion híbrido que tiene la fórmula:



20

8. Un método de lavado de un tejido, comprendiendo dicho método: la etapa de poner en contacto un tejido para lavar con una solución para el lavado de ropa que comprende una composición de blanqueo según cualquiera de las reivindicaciones 1-6.

9. Un producto aditivo para lavado de ropa que comprende:

un aditivo de lavado de ropa, comprendiendo dicho aditivo una composición de blanqueo según cualquiera de las reivindicaciones 1-6.

25

10. El producto para lavado de ropa según la reivindicación 9, en la que dicho aditivo está en forma de dosificación, comprendiendo dicha forma de dosificación una pastilla, un comprimido, un comprimido alargado, una cápsula de gel u otra forma de dosificación sencilla.