

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 873**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/40** (2006.01)

**C11D 3/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **10155140 .6**

96 Fecha de presentación: **19.01.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2192169**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.06.2010**

54 Título: **Composición para el cuidado en el lavado de ropa que comprende un agente de blanqueamiento para sustratos celulósicos**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**04.09.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**04.09.2012**

73 Titular/es:  
**The Procter & Gamble Company  
One Procter & Gamble Plaza  
Cincinnati, OH 45202, US**

72 Inventor/es:  
**Sadlowski, Eugene Steven; Sivik, Mark Robert;  
Cummings, Michael David; Morrall, DcbbUD'Angelo;  
Kott, Kevin Lee; Baker, Keith Homer;  
Loughnane, Brian Joseph; Valenti, Michael A.;  
Kieken, Laurent D.; Hong, Xiaoyong Michael;  
Torres, Eduardo; Valenti Dominick J.;  
Moore, Patrick D. y Starks, Leonard J.**

74 Agente/Representante:  
**de Elzaburu Márquez, Alberto**

**ES 2 386 873 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

Composición para el cuidado en el lavado de ropa que comprende un agente de blanqueamiento para sustratos celulósicos

## Campo Técnico

5 Esta invención se refiere a composiciones novedosas para el cuidado en el lavado de ropa que comprenden agentes de blanqueamiento para sustratos celulósicos. Los agente de blanqueamiento comprenden al menos dos componentes: al menos un componente cromóforo y, al menos, un componente polimérico. Los componentes cromóforos adecuados generalmente producen fluorescencia en color azul, rojo, violeta, o morado cuando se exponen a la luz ultravioleta, o pueden absorber luz para reflejar estas mismas tonalidades. Los agentes de  
10 blanqueamiento también se caracterizan por que tienen un valor del componente de dispersión del parámetro de solubilidad Hansen inferior o igual a aproximadamente  $17 \text{ MPa}^{0.5}$ . Estos agentes de blanqueamiento pueden ser ideales para usar en composiciones para el cuidado en el lavado de ropa incluyendo de forma no excluyente, formulaciones de detergente para lavado de ropa líquidas y/o en polvo y composiciones suavizantes de tejidos para añadir durante el aclarado (RAFS).

## 15 Antecedentes de la Invención

El uso de agentes de blanqueamiento, ya sean abrillantadores ópticos o agentes de azulado, en aplicaciones textiles es bien conocido en el estado de la técnica. A medida que los sustratos textiles envejecen, su color tiende a atenuarse o amarillear debido a la exposición a la luz, al aire, a la suciedad y a la degradación natural de las fibras que comprenden los sustratos. Por lo tanto, el propósito de los agentes de blanqueamiento es, generalmente, el de  
20 abrillantar visualmente estos sustratos textiles y contrarrestar el atenuamiento del color y el color amarillento de los sustratos. De forma típica, los agentes de blanqueamiento pueden estar presentes en detergentes para lavado de ropa, suavizantes de tejidos, o coadyuvantes de aclarado y se aplican, por lo tanto, a sustratos textiles durante el proceso de lavado. Sin embargo, es importante que los agentes de blanqueamiento ejerzan la función de abrillantar los sustratos textiles tratados sin manchar de forma no deseable los sustratos textiles.

25 Los sustratos celulósicos, en particular, tienden a presentar un tono amarillo después de la exposición a la luz, al aire, y/o a la suciedad. Este color amarillento es, a menudo, difícil de eliminar mediante procedimientos de lavado normales. Como resultado, existe la necesidad de agentes de blanqueamiento mejorados que sean capaces de eliminar el color amarillento presentado por los sustratos celulósicos que envejecen. Utilizando dichos agentes de blanqueamiento mejorados puede prolongarse la vida de los sustratos textiles como, por ejemplo, prendas de vestir,  
30 mantelería, etc.

La presente invención ofrece ventajas sobre las patentes US-4.137.243, US-5.039.782 y la patente de número de publicación de solicitud US-2005/0288206, ya que esta invención aprovecha los compuestos que tienen un parámetro de solubilidad Hansen inferior o igual a aproximadamente  $17 \text{ MPa}^{0.5}$  y que emiten luz con longitudes de onda en el intervalo de azul, rojo, violeta, morado, o combinaciones de los mismos, cuando se exponen a la luz ultravioleta (o absorben luz para producir las mismas tonalidades) para neutralizar el color amarillento de los  
35 sustratos celulósicos. Estos compuestos ejercen su función, de forma ideal, como agentes de blanqueamiento para sustratos celulósicos y pueden incorporarse a formulaciones de detergente para lavado de ropa para ser usadas por parte de los consumidores durante el proceso de lavado.

## Sumario de la Invención

40 Esta invención se refiere a composiciones novedosas para el cuidado en el lavado de ropa que comprenden agentes de blanqueamiento para sustratos celulósicos. Especialmente, una composición para el cuidado en el lavado de ropa que comprende un ingrediente para el cuidado en el lavado de ropa y un agente de blanqueamiento, comprendiendo dicho agente de blanqueamiento: al menos un componente cromóforo que comprende un colorante de tipo trifenilmetano y, al menos, un componente polimérico; en donde el agente de blanqueamiento posee un valor del  
45 componente de dispersión del parámetro de solubilidad de Hansen inferior o igual a  $170 \text{ MPa}^{0.5}$ . Los agente de blanqueamiento comprenden, al menos, dos componentes: al menos un componente cromóforo y, al menos, un componente polimérico. Los componentes cromóforos adecuados generalmente producen fluorescencia en color azul, rojo, violeta, o morado cuando se exponen a la luz ultravioleta, o pueden absorber luz para reflejar estas mismas tonalidades. Los agentes de blanqueamiento también se caracterizan por que tienen un valor del  
50 componente de dispersión del parámetro de solubilidad Hansen inferior o igual a aproximadamente  $17 \text{ MPa}^{0.5}$ . Esta invención se refiere también a composiciones para el cuidado en el lavado de ropa incluyendo de forma no excluyente, formulaciones de detergente para lavado de ropa líquidas y/o en polvo y composiciones suavizantes de tejidos para añadir durante el aclarado (RAFS) que comprenden dichos agentes de blanqueamiento.

## Descripción Detallada

55 Según se usa en la presente memoria, "sustratos celulósicos" está previsto que incluya cualquier sustrato que comprenda, al menos, una mayoría, en peso, de celulosa. La celulosa puede encontrarse en la madera, el algodón,

- el lino, el yute y el cáñamo. Los sustratos celulósicos pueden estar presentes en forma de polvos, fibras, pasta y artículos formados a partir de polvos, fibras y pasta. Las fibras celulósicas, incluyen, sin limitarse a ello, algodón, rayón (celulosa regenerada), acetato (acetato de celulosa), triacetato (triacetato de celulosa), y mezclas de los mismos. Los artículos formados a partir de fibras celulósicas incluyen artículos textiles como, por ejemplo, tejidos.
- 5 Los artículos formados a partir de pasta incluyen papel.
- Según se usa en la presente memoria, el término “composición para el cuidado en el lavado de ropa” incluye, salvo que se indique lo contrario, agentes de lavado de tipo granulado, en polvo, de tipo líquido, gel, pasta, en forma de pastilla y/o escamas y/o composiciones tratantes de tejidos.
- 10 Según se usa en la presente memoria, la expresión “composición tratante de tejidos” incluye, salvo que se indique lo contrario, composiciones suavizantes de tejidos, composiciones para mejorar las propiedades de los tejidos, composiciones para proporcionar frescor a los tejidos y combinaciones de los mismos. Dichas composiciones pueden ser, aunque no necesariamente, composiciones para añadir durante el aclarado.
- En la presente memoria se entenderá que los artículos que incluyen “el/la”, “un/a”, cuando se usan en una reivindicación, se refieren a uno o más de aquello que se reivindica o que se describe.
- 15 Según se usa en la presente memoria, las expresiones “incluyen”, “incluye” e “incluidos” deben entenderse como no limitativas.
- Los métodos de ensayo descritos en la sección de métodos de ensayo de la presente memoria deberían usarse para determinar los valores respectivos de los parámetros de las invenciones de los solicitantes.
- 20 Salvo que se indique lo contrario, todos los niveles del componente o de la composición se refieren a una parte activa de ese componente o composición, y son excluyentes de impurezas, por ejemplo, disolventes residuales o subproductos, que puedan estar presentes en las fuentes comerciales de dichos componentes o composiciones.
- Todos los porcentajes y relaciones se calculan en peso, salvo que se indique lo contrario. Todos los porcentajes y relaciones se calculan con respecto a la composición total, salvo que se indique lo contrario.
- 25 Se debe entender que todos los valores límite máximos mencionados a lo largo de la presente memoria descriptiva incluirán cualquier valor límite inferior, como si dichos valores límite inferiores estuvieran expresamente escritos en la presente memoria. Todos los valores límite mínimos mencionados a lo largo de la presente memoria descriptiva incluirán cualquier valor límite superior, como si dichos valores límite superiores estuvieran expresamente escritos en la presente memoria. Cada intervalo mencionado a lo largo de esta memoria descriptiva incluirá cualquier intervalo más pequeño comprendido en un intervalo mayor correspondiente, como si dichos intervalos más pequeños estuvieran expresamente escritos en la presente memoria.
- 30 La mención de cualquier documento no debe ser considerada como una aceptación de que forma parte del estado de la técnica con respecto a la presente invención.
- Los agentes de blanqueamiento usados en la presente invención pueden ser tintes, pigmentos, o colorantes poliméricos que comprenden un constituyente cromóforo y un constituyente polimérico. El constituyente cromóforo está caracterizado por que emite o absorbe longitud de onda en el intervalo del azul, rojo, violeta, morado, o combinaciones de los mismos, al ser expuesto a la luz. Preferiblemente, el constituyente cromóforo presenta un valor del espectro de absorbancia de aproximadamente 520 nanómetros a aproximadamente 640 nanómetros en agua y, más preferiblemente, de aproximadamente 570 nanómetros a aproximadamente 610 nanómetros en agua. Preferiblemente, el constituyente cromóforo presenta un valor del espectro de emisión de aproximadamente 400 nanómetros a aproximadamente 480 nanómetros en agua.
- 35 40 Ejemplos de constituyentes poliméricos adecuados incluyen cadenas de polioxialquileno que tienen múltiples unidades repetitivas. Preferiblemente, los constituyentes poliméricos incluyen cadenas de polioxialquileno que tienen de 2 a aproximadamente 20 unidades repetitivas y, más preferiblemente, de 2 a aproximadamente 10 ó, incluso, de aproximadamente 4 a aproximadamente 6 unidades repetitivas. Ejemplos no limitativos de cadenas de polioxialquileno incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de glicidol, óxido de butileno y mezclas de los mismos.
- 45 El agente de blanqueamiento usado en la presente invención se caracteriza por tener, al menos, un componente cromóforo que comprende un colorante de tipo trifenilmetano, preferiblemente un colorante polimérico de tipo trifenilmetano alcoxilado. El agente de blanqueamiento puede también comprender, al menos, dos grupos hidroxilo. Preferiblemente los al menos dos grupos hidroxilo son restos hidroxilo primarios.
- 50 Otra característica del agente de blanqueamiento usado en la presente invención es su afinidad por el material celulósico. La afinidad puede determinarse cuantitativamente usando el componente de la fuerza de dispersión del parámetro de solubilidad Hansen. El parámetro de solubilidad Hansen es un sistema de medida de tres componentes que incluye un componente de la fuerza de dispersión ( $\delta_d$ ), un componente de enlace de hidrógeno

( $\delta_h$ ), y un componente polar ( $\delta_p$ ). El parámetro de solubilidad Hansen “ $\delta$ ” se deriva del hecho de que la energía cohesiva total, que es la energía requerida para romper todos los ligados cohesivos, es la combinación de las fuerzas de dispersión (d), las fuerzas de dipolo molecular (p), y las fuerzas de enlace de hidrógeno (h) según la siguiente ecuación:

$$5 \quad \delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2. \quad (1)$$

Las fuerzas de dispersión son fuerzas de atracción débiles entre moléculas no polares. La magnitud de estas fuerzas depende de la polarizabilidad de la molécula y el parámetro de solubilidad Hansen de dispersión,  $\delta_d$ , de forma típica, aumenta con el volumen (y tamaño) creciente de la molécula, siendo aproximadamente iguales todas las demás propiedades. El parámetro “ $\delta_p$ ” aumenta con la polaridad creciente de la molécula.

10 Los parámetros de solubilidad Hansen se calculan a 25 °C con el software Molecular Modeling Pro v.6.1.9 de ChemSW que usa un algoritmo de propiedad no publicada que está basado en valores publicados en Handbook of Solubility Parameters and Other Parameters de Allan F.M. Barton (CRC Press, 1983) para disolventes obtenidos experimentalmente por Hansen. Todos los valores del parámetro de solubilidad Hansen indicados en la presente memoria son en unidades de MPa<sup>0.5</sup> (raíz cuadrada de mega Pascales). Hansen inicialmente determinó el parámetro de solubilidad de disolventes para soluciones de polímeros. Si bien se ha aplicado con éxito el cálculo del parámetro de solubilidad Hansen a una gran variedad de aplicaciones como, por ejemplo, solubilidad de materiales biológicos, identificación de pigmentos, cargas y fibras, etc., no ha sido adaptado hasta el momento para colorantes poliméricos.

Por lo tanto, para los agentes de blanqueamiento eficaces usados en la presente invención, es preferible que el componente de la fuerza de dispersión del parámetro de solubilidad de Hansen,  $\delta_d$ , sea inferior o igual a aproximadamente 17 y, más preferiblemente, inferior o igual a aproximadamente 15. Puede también ser deseable que el componente de la fuerza de dispersión del parámetro de solubilidad de Hansen sea de aproximadamente 12 a aproximadamente 17 y, más preferiblemente, de aproximadamente 12 a aproximadamente 15.

Si bien la afinidad del agente de blanqueamiento hacia el material celulósico parece mostrar una gran correlación con el parámetro del componente de dispersión de la solubilidad Hansen, la invención no se limita al uso de  $\delta_d$ . También se consideraron otros descriptores moleculares que están relacionados directa o indirectamente con  $\delta_d$  como, por ejemplo, la polarizabilidad, el radio de giro, el volumen molecular y los descriptores Jurs basados en cargas atómicas parciales representadas sobre el área superficial accesible al disolvente. Sin embargo, la calidad del ajuste de estas correlaciones univariantes de la afinidad con estos descriptores no fue tan marcada como con  $\delta_d$ .

30 Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que la afinidad de los agentes de blanqueamiento por los sustratos de celulosa puede deberse a las fuerzas de Van der Waals, las fuerzas de atracción que existen entre moléculas eléctricamente neutras situadas muy próximas entre sí. También se postula que si el sustrato de celulosa comprende regiones porosas, el agente de blanqueamiento, o partes del mismo, puede quedar atrapado físicamente en los poros de la celulosa, dependiendo del tamaño de la molécula en comparación con el diámetro de los poros. Este atrapamiento físico puede proporcionar algún nivel de durabilidad para proteger el agente de blanqueamiento frente a ser fácilmente eliminado del sustrato de celulosa cuando se expone a lavado o aclarado.

El agente de blanqueamiento descrito en la presente memoria descriptiva se incorpora a una composición para el cuidado en el lavado de ropa incluyendo de forma no excluyente, detergentes para lavado de ropa y composiciones para el cuidado de tejidos. Dichas composiciones comprenden uno o más de dichos agentes de blanqueamiento y un ingrediente para el cuidado en el lavado de ropa. El agente de blanqueamiento puede añadirse a los sustratos de celulosa usando una variedad de técnicas de aplicación. Para la aplicación a sustratos textiles que contienen celulosa, el agente de blanqueamiento es preferiblemente incluido como un aditivo en el detergente para lavado de ropa. Por lo tanto, la aplicación al sustrato textil que contiene celulosa se produce realmente cuando un consumidor añade detergente para lavado de ropa a una lavadora de ropa. De forma similar, las composiciones de RAFS se añaden de forma típica al ciclo de aclarado, que tiene lugar después de que la solución de detergente haya sido usada y remplazada por la solución de aclarado en procesos de lavado típicos. Para la aplicación a sustratos celulósicos de papel, el agente de blanqueamiento puede ser añadido a la mezcla de pasta de papel antes de la formación del producto de papel final.

Las composiciones para el cuidado en el lavado de ropa que incluyen detergentes para lavado de ropa pueden ser en forma sólida o líquida, incluida en forma de gel. La composición detergente para lavado de ropa comprende un tensioactivo en una cantidad suficiente como para proporcionar propiedades de limpieza deseadas.

El agente de blanqueamiento puede estar presente en la composición detergente para lavado de ropa en una cantidad de aproximadamente 0,0001% a aproximadamente 10% en peso de la composición, más preferiblemente de aproximadamente 0,0001% a aproximadamente 5% en peso de la composición y, aún más preferiblemente, de aproximadamente 0,0001% a aproximadamente 1% en peso de la composición.

55 La composición detergente para lavado de ropa comprende un tensioactivo en una cantidad suficiente como para proporcionar propiedades de limpieza deseadas. En una realización, la composición detergente para lavado de ropa comprende, en peso, de aproximadamente 5% a aproximadamente 90% del tensioactivo y, más específicamente, de

aproximadamente 5% a aproximadamente 70% del tensioactivo y, aún más específicamente, de aproximadamente 5% a aproximadamente 40%. El tensioactivo puede comprender tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos, de ion híbrido y/o anfóteros. En una realización más específica, la composición detergente comprende tensioactivo aniónico, tensioactivo no iónico, o mezclas de los mismos.

- 5 Los tensioactivos aniónicos adecuados útiles en la presente invención pueden comprender cualquiera de los tipos de tensioactivo aniónico de tipo convencional usados, de forma típica, en productos detergentes líquidos. Estos incluyen los ácidos alquilbencenosulfónicos y sus sales, así como materiales alcoxilados o no alcoxilados de alquilsulfato.

Los tensioactivos aniónicos ilustrativos son las sales de metal alcalino de ácidos sulfónicos de alquilbenceno C<sub>10-16</sub>, preferiblemente ácidos sulfónicos de alquilbenceno C<sub>11-14</sub>. Preferiblemente el grupo alquilo es lineal y dichos alquilbencenosulfonatos lineales se conocen como "LAS". Alquilbencenosulfonatos, y especialmente LAS, son bien conocidos en la técnica. Dichos tensioactivos y su preparación se describen, por ejemplo, en las patentes US-2.220.099 y US-2.477.383. Son especialmente preferidos los alquilbencenosulfonatos de cadena lineal de sodio y de potasio en los que el número promedio de átomos de carbono en el grupo alquilo es de aproximadamente 11 a 14. LAS de C<sub>11-C14</sub> de sodio, p. ej., C<sub>12</sub>, es un ejemplo específico de dichos tensioactivos.

15 Otro tipo ilustrativo de tensioactivo aniónico comprende tensioactivos de alquilsulfato etoxilado. Dichos materiales, también conocidos como alquiletersulfatos o alquilsulfatos polietoxilados, son los que se corresponden con la fórmula: R'-O--(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>--SO<sub>3</sub>M en la que R' es un grupo alquilo C<sub>8-C20</sub>, n es de aproximadamente 1 a 20, y M es un catión formador de sales. En una realización específica, R' es alquilo C<sub>10-C18</sub>, n es de aproximadamente 1 a 15, y M es sodio, potasio, amonio, alquilamonio, o alcanolamonio. En realizaciones más específicas, R' es un C<sub>12-C16</sub>, n es de aproximadamente 1 a 6 y M es sodio.

Los alquiletersulfatos se utilizarán generalmente en la forma de mezclas que comprenden diversas longitudes de cadena R' y varios grados de etoxilación. Frecuentemente, dichas mezclas inevitablemente contendrán también algunos materiales de tipo alquilsulfato no etoxilado, es decir, tensioactivos de la fórmula anterior del alquilsulfato etoxilado en donde n=0. Los alquilsulfatos no etoxilados pueden también añadirse por separado a las composiciones de esta invención y usarse como tales o en cualquier otro componente tensioactivo aniónico que pueda estar presente. Ejemplos específicos de tensioactivos de alquiletersulfato no alcoxilados, p. ej., no etoxilados, son los producidos mediante la sulfatación de alcoholes grasos superiores C<sub>8-C20</sub>. Los tensioactivos de tipo alquilsulfato primarios convencionales tienen la fórmula general: ROSO<sub>3</sub>-M<sup>+</sup> en la que R es de forma típica un grupo hidrocarbilo C<sub>8-C20</sub> que puede ser de cadena lineal o ramificada, y M es un catión hidrosoluble. En realizaciones específicas, R es un alquilo C<sub>10-C15</sub>, y M es metal alcalino, más específicamente R es C<sub>12-C14</sub> y M es sodio.

Ejemplos no limitativos específicos de tensioactivos aniónicos útiles en la presente invención incluyen: a) alquilbencenosulfonatos (LAS) C<sub>11-C18</sub>; b) alquilsulfatos de cadena ramificada y al azar primarios C<sub>10-C20</sub> (AS); c) alquilsulfatos secundarios (2,3) C<sub>10-C18</sub> que tienen las fórmulas (I) y (II): en donde M en las fórmulas (I) y (II) es hidrógeno o un catión que proporciona neutralidad de carga, y todas las unidades M, ya estén asociadas con un tensioactivo o con un ingrediente adyuvante, pueden ser un átomo de hidrógeno o un catión, dependiendo de la forma aislada por el técnico o el pH relativo del sistema en el que se usa el compuesto, incluyendo ejemplos no limitativos de cationes preferidos sodio, potasio, amonio, y mezclas de los mismos, y x es un número entero de, al menos, aproximadamente 7, preferiblemente al menos aproximadamente 9, e y es un número entero de, al menos, 8, preferiblemente al menos aproximadamente 9; d) alquilalcoxisulfatos (AE<sub>xS</sub>) C<sub>10-C18</sub> en donde preferiblemente x es de 1-30; e) alquilalcoxicarboxilatos C<sub>10-C18</sub> preferiblemente que comprenden 1-5 unidades etoxi; f) alquilsulfatos ramificados de cadena media según se describe en las patentes US-6.020.303 y US-6.060.443; g) alquilalcoxisulfatos ramificados de cadena media según se describe en las patentes US-6.008.181 y US-6.020.303; h) alquilbencenosulfonato modificado (MLAS) según se describe en WO-99/05243, WO-99/05242, WO-99/05244, WO-99/05082, WO-99/05084, WO-99/05241, WO-99/07656, WO-00/23549, y WO-00/23548; i) metilestersulfonato (MES); y j) alfa-olefinsulfonato (AOS).

Los tensioactivos no iónicos adecuados útiles en la presente invención pueden comprender cualquiera de los tipos de tensioactivos no iónicos de tipo convencional usados, de forma típica, en productos detergentes líquidos. Estos incluyen alcoholes grasos alcoxilados y tensioactivos de óxido de amina. Son preferidos para usar en los productos detergentes líquidos de la presente invención los tensioactivos no iónicos que son normalmente líquidos.

50 Los tensioactivos no iónicos adecuados para su uso en la presente invención incluyen los tensioactivos no iónicos de alcoxilato de alcohol. Los alcoxilatos de alcohol son materiales que se corresponden con la fórmula general: R<sup>1</sup>(C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>O)<sub>n</sub>OH en la que R<sup>1</sup> es un grupo alquilo C<sub>8-C16</sub>, m es de 2 a 4, y n está comprendido en el intervalo de aproximadamente 2 a 12. Preferiblemente R<sup>1</sup> es un grupo alquilo que puede ser primario o secundario, que comprende de aproximadamente 9 a 15 átomos de carbono, más preferiblemente de aproximadamente 10 a 14 átomos de carbono. En una realización, el alcohol graso alcoxilado será también materiales etoxilados que contienen de aproximadamente 2 a 12 restos de óxido de etileno por molécula, más preferiblemente de aproximadamente 3 a 10 restos de óxido de etileno por molécula.

Los materiales de tipo alcohol graso alcoxilado útiles en las composiciones detergentes líquidas de la presente invención tendrán frecuentemente un balance hidrófilo-lipófilo (HLB) comprendido en el intervalo de aproximadamente 3 a 17. Más preferiblemente, el HLB de este material estará comprendido en el intervalo de aproximadamente 6 a 15, con máxima preferencia de aproximadamente 8 a 15. Se han comercializado tensioactivos no iónicos de tipo alcohol graso alcoxilado con los nombres comerciales Neodol y Dobanol de Shell Chemical Company.

Otro tipo adecuado de tensioactivo no iónico útil en la presente invención comprende los tensioactivos de óxido de amina. Los óxidos de amina son materiales referidos a menudo en la técnica como no iónicos "semipolares". Los óxidos de amina tienen la fórmula:  $R(EO)_x(PO)_y(BO)_zN(O)(CH_2R')_{2-q}H_2O$ . En esta fórmula, R es un resto hidrocarbilo de cadena relativamente que larga puede ser saturado o insaturado, lineal o ramificado, y puede contener de 8 a 20, preferiblemente de 10 a 16 átomos de carbono y es, más preferiblemente, alquilo primario  $C_{12}-C_{16}$ . R' es un resto de cadena corta, preferiblemente seleccionado de hidrógeno, metilo y  $--CH_2OH$ . Cuando  $x+y+z$  es diferente de 0, EO es etilenoxi, PO es propilenoxi y BO es butilenoxi. Un ejemplo de tensioactivo de tipo óxido de amina es el óxido de alquildimetilamina  $C_{12-14}$ .

Ejemplos no limitativos de tensioactivos no iónicos incluyen: a) alquiletoxilatos  $C_{12}-C_{18}$  como, por ejemplo, tensioactivo no iónico NEODOL<sup>®</sup> de Shell; b) alcoxilatos de alquilfenol  $C_6-C_{12}$  en los que las unidades alcoxilato son una mezcla de unidades etilenoxi y propilenoxi; c) productos de condensación de alcohol  $C_{12}-C_{18}$  y alquilfenol  $C_6-C_{12}$  con polímeros de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno como, por ejemplo, Pluronic<sup>®</sup> de BASF; d) alcoholes ramificados (BA) de cadena media  $C_{14}-C_{22}$ , como se describe en US-6.150.322; e) alquilalcoxilatos ramificados  $BAE_x$ , de cadena media  $C_{14}-C_{22}$  en los que x es 1-30, como se describe en US-6.153.577, US-6.020.303 y US-6.093.856; f) alquilpolisacáridos, como se describe en US-4.565.647 de Llenado, publicada el 26 de enero de 1986; concretamente, alquilpoliglucósidos, como se describe en US-4.483.780 y US-4.483.779; g) polihidroxiamidas de ácido graso, como se describe en US-5.332.528, WO 92/06162, WO 93/19146, WO 93/19038 y WO 94/09099; y h) tensioactivos de tipo alcohol poli(oxialquilado) terminalmente protegidos con grupos éter, como se describe en US-6.482.994 y WO 01/42408.

En las composiciones detergentes para lavado de ropa de la presente invención, el componente tensioactivo detergente puede comprender combinaciones de materiales tensioactivos aniónicos y no iónicos. Cuando es este el caso, la relación de peso de tensioactivo aniónico a tensioactivo no iónico estará comprendida, de forma típica, en el intervalo de 10:90 a 90:10, de forma más típica de 30:70 a 70:30.

Los tensioactivos catiónicos son bien conocidos en la técnica y ejemplos no limitativos de estos incluyen tensioactivos de amonio cuaternario, que pueden tener hasta 26 átomos de carbono. Ejemplos adicionales incluyen a) tensioactivos de tipo amonio cuaternario alcoxilado (AQA) como se discute en la patente US-6.136.769; b) amonio cuaternario de dimetilhidroxietilo, según se describe en la patente US-6.004.922; c) tensioactivos catiónicos de poliamina, según se describe en WO 98/35002, WO 98/35003, WO 98/35004, WO 98/35005, y WO 98/35006; d) tensioactivos de éster catiónico, según se describe en las patentes US-4.228.042, US-4.239.660, US-4.260.529 y US-6.022.844; y e) tensioactivos de tipo amina, según se describe en las patentes US-6.221.825 y WO 00/47708, específicamente amido propildimetilamina (APA).

Ejemplos no limitativos de tensioactivos de ion híbrido incluyen derivados de aminas secundarias y terciarias, derivados de aminas secundarias y terciarias heterocíclicas, o derivados de amonio cuaternario, compuestos de fosfonio cuaternario o de sulfonio terciario. Pueden encontrarse ejemplos de tensioactivos de ion híbrido en US-3.929.678, concedida a Laughlin y col. el 30 de diciembre de 1975, de la columna 19, línea 38, a la columna 22, línea 48; betaina, incluyendo alquildimetilbetaina y cocodimetilamidopropilbetaina, óxidos de amina de  $C_8$  a  $C_{18}$  (preferiblemente de  $C_{12}$  a  $C_{18}$ ) y sulfobetainas e hidroxibetainas como, por ejemplo, sulfonato de N-alquil-N,N-dimetilamino-1-propano donde el grupo alquilo puede ser de  $C_8$  a  $C_{18}$ , preferiblemente de  $C_{10}$  a  $C_{14}$ .

Ejemplos no limitativos de tensioactivos anfólicos incluyen derivados alifáticos de aminas secundarias o terciarias o derivados alifáticos de aminas secundarias y terciarias heterocíclicas en las que el radical alifático puede ser una cadena lineal o ramificada. Uno de los sustituyentes alifáticos comprende al menos aproximadamente 8 átomos de carbono, de forma típica de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono, y al menos uno comprende un grupo aniónico hidrosoluble, por ejemplo carboxi, sulfonato, sulfato. Ver la patente US-3.929.678, concedida a Laughlin y col., publicada el 30 de diciembre de 1975, columna 19, líneas 18-35 para obtener ejemplos de tensioactivos anfólicos.

Como se ha indicado, las composiciones pueden ser en forma de un sólido, tanto en forma de pastilla como en forma de partículas, incluyendo de forma no excluyente, partículas, escamas, o similares, o las composiciones pueden ser en forma de un líquido. Las composiciones detergentes líquidas comprenden un vehículo líquido acuoso, no tensioactivo. Generalmente, la cantidad del vehículo líquido acuoso no tensioactivo empleado en las composiciones de la presente invención será eficaz para disolver, suspender o dispersar los componentes de la composición. Por ejemplo, las composiciones pueden comprender, en peso, de aproximadamente 5% a aproximadamente 90%, más concretamente de aproximadamente 10% a aproximadamente 70% y, aún más concretamente, de aproximadamente 20% a aproximadamente 70% del vehículo líquido acuoso, no tensioactivo.

El tipo más rentable de vehículo líquido no tensioactivo acuoso es, lógicamente, el propio agua. Por tanto, el componente de vehículo líquido no tensioactivo acuoso comprenderá generalmente en su mayor parte, o en su totalidad, agua. Aunque se han añadido de forma convencional otros tipos de líquidos miscibles en agua como, por ejemplo, alcanoles, dioles, otros polioles, éteres, aminas y similares, a composiciones detergentes líquidas como disolventes auxiliares o como estabilizantes, para propósitos de la presente invención, la utilización de dichos líquidos miscibles en agua debería minimizarse para no aumentar el coste de la composición. Por tanto, el componente de vehículo líquido acuoso de los productos detergentes líquidos de la presente invención generalmente comprenderá agua presente en concentraciones que oscilan de aproximadamente 5% a aproximadamente 90%, más preferiblemente de aproximadamente 20% a aproximadamente 70%, en peso de la composición.

Las composiciones detergentes también pueden contener agentes blanqueantes. Los agentes blanqueantes adecuados incluyen, por ejemplo, fuentes de peróxido de hidrógeno como, por ejemplo, las descritas detalladamente en Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk Othmer, 4 ed. (1992, John Wiley & Sons), Vol. 4, págs. 271-300 "Bleaching Agents (Survey), incorporada en la presente memoria". Estas fuentes de peróxido de hidrógeno incluyen las diversas formas de perborato sódico y de percarbonato sódico, incluidas varias formas recubiertas y modificadas de estos compuestos.

Las fuentes de peróxido de hidrógeno preferidas de uso en la presente invención pueden ser cualquier fuente adecuada, incluido 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 resultan útiles las fuentes de oxígeno disponible tales como blanqueador de persulfato (p. ej., OXONE, fabricado por DuPont). El perborato sódico monohidratado y el percarbonato sódico son particularmente preferidos. También pueden utilizarse mezclas de cualquier fuente adecuada de peróxido de hidrógeno.

Un blanqueador de percarbonato adecuado comprende partículas secas que tienen un tamaño de partículas promedio en el intervalo de aproximadamente 500 micrómetros a aproximadamente 1000 micrómetros; sin que más de aproximadamente el 10% en peso de dichas partículas tengan un tamaño inferior a aproximadamente 200 micrómetros y no más de aproximadamente el 10% en peso de dichas partículas tengan un tamaño superior a aproximadamente 1250 micrómetros. Opcionalmente, el percarbonato puede ser recubierto con un silicato, borato o tensioactivos hidrosolubles. El percarbonato es comercializado por diversas empresas tales como FMC, Solvay o Tokai Denka.

Las composiciones de la presente invención también pueden comprender como agente blanqueador un material blanqueador clorado. Estos agentes son bien conocidos en la técnica e incluyen, por ejemplo, el dicloroisocianurato sódico ("NaDCC"). Sin embargo, los blanqueadores clorados son menos preferidos para las composiciones que comprenden enzimas.

(a) Activadores del blanqueador: preferiblemente, el componente de blanqueador peroxigenado en la composición es formulado con un activador (precursor de perácido). El activador está presente a niveles de aproximadamente 0,01%, preferiblemente de aproximadamente 0,5%, más preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 15%, preferiblemente a aproximadamente 10%, más preferiblemente a aproximadamente 8%, en peso de la composición. 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-5.576.282, US-4.915.854 y US-4.412.934. Véase también US-4.634.551, donde se indican otros blanqueadores y activadores típicos útiles en la presente invención.

Los activadores preferidos son seleccionados del grupo que consiste en tetraacetilendiamina (TAED), benzoilcaprolactama (BzCL), 4-nitrobenzoilcaprolactama, 3-clorobenzoilcaprolactama, benzoiloxibencenosulfonato (BOBS), nonanoiloxibencenosulfonato (NOBS), fenilbenzoato (PhBz), decanoiloxibencenosulfonato (C<sub>10</sub>-OBS), benzoilvalerolactama (BZVL), octanoiloxibencenosulfonato (C<sub>8</sub>-OBS), ésteres perhidrolizables y mezclas de los mismos y, con máxima preferencia, benzoilcaprolactama y benzoilvalerolactama. Los activadores del blanqueador especialmente preferidos en el intervalo de pH de aproximadamente 8 a aproximadamente 11 son aquellos seleccionados que tienen un grupo saliente OBS o VL.

Los activadores del blanqueador hidrófobos preferidos incluyen, aunque no de forma limitativa, nonanoiloxibencenosulfonato (NOBS), sal sódica del 4-[N-(nonaol)aminohexanoiloxi]-bencenosulfonato (NACA-OBS), un ejemplo del cual se describe en la patente US-5.523.434, dodecanoiloxibencenosulfonato (LOBS o C<sub>12</sub>-OBS), 10-undecanoiloxibencenosulfonato (UDOBS o C<sub>11</sub>-OBS con insaturación en la posición 10) y ácido decanoiloxibenzoico (DOBA).

Activadores del blanqueador preferidos son los descritos en US-5.998.350, concedida a Burns y col.; US-5.698.504, concedida a Christie y col.; US-5.695.679, concedida a Christie y col.; US-5.686.401, concedida a Willey y col.; US-

5.686.014, concedida a Hartshorn y col.; US-5.405.412, concedida a Willey y col.; US-5.405.413, concedida a Willey y col.; US-5.130.045, concedida a Mitchel y col.; y US-4.412.934, concedida a Chung y col., y la solicitud de patente pendiente con número de serie 08/064,564.

5 En la presente invención, generalmente, la relación molar de la fuente de peróxigeno (como AvO) al activador del blanqueador está comprendida en el intervalo de al menos 1:1, preferiblemente de aproximadamente 20:1, más preferiblemente de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1, preferiblemente a aproximadamente 3:1.

10 También pueden incluirse activadores del blanqueador cuaternarios sustituidos. Las presentes composiciones para el lavado de ropa preferiblemente comprenden un activador del blanqueador sustituido cuaternario (QSBA) o un perácido sustituido cuaternario (QSP, preferiblemente un ácido percarboxílico sustituido cuaternario o un ácido peroximídico sustituido cuaternario); más preferiblemente, el primero.; Las estructuras de QSBA preferidas se describen en más detalle en US-5.686.015, concedida a Willey y col.; US-5.654.421, concedida a Taylor y col.; US-5.460.747, concedida a Gosselink y col.; US-5.584.888, concedida a Miracle y col.; US-5.578.136, concedida a Taylor y col.

15 Activadores del blanqueador muy preferidos útiles en la presente invención están sustituidos con amida según se describe en las patentes US-5.698.504, US-5.695.679 y US-5.686.014, citadas cada una de ellas anteriormente en la presente memoria. Ejemplos de precursores de dichos activadores de blanqueador incluyen: oxibencenosulfonato de 6-octanamidocaproilo, oxibencenosulfonato de 6-nonanamidocaproilo, oxibencenosulfonato de 6-decanamidocaproilo y mezclas de los mismos.

20 Otros activadores útiles se describen en US-5.698.504; US-5.695.679; y US-5.686.014, cada una de las cuales se cita anteriormente en la presente memoria, y en US-4.966.723, concedida a Hodge y col. Estos activadores incluyen activadores de tipo benzoxazina como, por ejemplo, un anillo C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> al cual se une en las posiciones 1,2 un resto --C(O)OC(R<sup>1</sup>)=N-.

25 Nitrilos como, por ejemplo, acetonitrilos y/o nitrilos de amonio y otros nitrilos que contienen nitrógeno cuaternario, y otra clase de activadores que son útiles en la presente invención. Ejemplos no limitativos de dichos activadores del blanqueador de tipo nitrilo se describen en US-6.133.216; US-3.986.972; US-6.063.750; US-6.017.464; US-5.958.289; US-5.877.315; US-5.741.437; US-5.739.327; US-5.004.558; y en EP-790 244, EP-775 127, EP-1 017 773, EP-1 017 776; y en WO 99/14302, WO 99/14296, WO96/40661.

30 Dependiendo del activador y de la aplicación específica, pueden obtenerse buenos resultados de blanqueo a partir de sistemas blanqueadores que tienen un pH en uso de aproximadamente 6 a aproximadamente 13 y, preferiblemente, de aproximadamente 9,0 a aproximadamente 10,5. De forma típica, por ejemplo, los activadores con restos captadores de electrones se utilizan para intervalos de pH casi neutros o subneutros. Se pueden usar álcalis y agentes tamponadores para garantizar dicho pH.

35 Los activadores de tipo acil lactama, como se describe en US-5.698.504, US-5.695.679 y US-5.686.014, citadas cada una de ellas anteriormente en la presente memoria, son muy útiles en la presente invención, especialmente las acil caprolactamas (véase, por ejemplo, WO 94-28102 A) y las acil valerolactamas (véase US-5.503.639, concedida a Willey y col.

40 (b) Peróxidos orgánicos, especialmente diacil peróxidos: estos son ampliamente ilustrados en la Encyclopedia of Chemical Technology de Kirk Othmer, Vol. 17, John Wiley y Sons, 1982 en las páginas 27-90 y especialmente en las páginas 63-72. Si se usa un peróxido de diacilo, será, preferiblemente, uno que ejerza un impacto adverso mínimo sobre el cuidado de tejidos, incluido el cuidado del color.

(c) Catalizadores del blanqueador que contienen metales: las composiciones y métodos de la presente invención pueden también, de forma opcional, incluir catalizadores del blanqueador que contienen metales, preferiblemente catalizadores del blanqueador que contienen manganeso y cobalto.

45 Un tipo de catalizador del blanqueador que contiene metal es un sistema catalizador que comprende un catión de metal de transición con actividad catalítica del blanqueador definida (como, por ejemplo, cationes de cobre, hierro, titanio, rutenio, tungsteno, molibdeno o manganeso), un catión de metal auxiliar que tiene poca o ninguna actividad catalítica del blanqueador (como, por ejemplo, cationes de cinc o aluminio), y un secuestrante que tiene constantes de estabilidad definidas para los cationes de metales catalíticos y auxiliares, especialmente ácido etilendiaminotetraacético, ácido etilendiaminotetra(metilén fosfónico) y sales solubles en agua de los mismos. Dichos catalizadores se describen en US-4.430.243, concedida a Bragg.

55 Complejos metálicos de manganeso: si se desea, las composiciones de la presente invención pueden catalizarse mediante un compuesto de manganeso. Estos compuestos y sus niveles de uso son bien conocidos en la técnica e incluyen, por ejemplo, los catalizadores basados en manganeso descritos en las patentes US-5.576.282; US-5.246.621; US-5.244.594; US-5.194.416; y US-5.114.606; y las solicitudes de patente europea la publicación de las patentes europeas números EP-549.271 A1, EP-549.272 A1, EP-544.440 A2 y EP-544.490 A1. 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-triazaciclonoano)<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-triazaciclononano)<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 en US-5.114.611. El uso de manganeso con diversos ligados complejos para potenciar el blanqueo se describe también en 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 en US-5.227.084.

- Complejos metálicos de cobalto: los catalizadores del blanqueador de cobalto útiles en la presente invención son conocidos y se describen, por ejemplo, en las patentes US-5.597.936; US-5.595.967; y US-5.703.030; y en M. L. Tobe, "Base Hydrolysis of Transition-Metal Complexes", *Adv. Inorg. Bioinorg. Mech.*, (1983), 2, págs. 1-94. Los catalizadores de tipo cobalto más preferidos útiles en la presente invención son las sales acetato de pentaamina de cobalto que tienen la fórmula [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>OAc] T<sub>y</sub>, en donde "OAc" representa un resto acetato y "T<sub>y</sub>" es un anión, y especialmente cloruro de acetato de pentaamina de cobalto, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>OAc]Cl<sub>2</sub>; así como [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>OAc](OAc)<sub>2</sub>; [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>OAc](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>; [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>OAc](SO<sub>4</sub>); [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>OAc](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; y [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>OAc](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(en la presente memoria "PAC").
- Estos catalizadores de cobalto se preparan fácilmente mediante procedimientos conocidos como los descritos, por ejemplo, en US-6.302.921, US-6.287.580, US-6.140.294, US-5.597.936, US-5.595.967, y en US-5.703.030; en el artículo de Tobe y en las referencias citadas en el mismo; y en US-4.810.410; *J. Chem. Ed.* (1989), 66 (12), 1043-45; *The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds*, W.L. Jolly (Prentice-Hall; 1970), págs. 461-3; *Inorg. Chem.*, 18, 1497-1502 (1979); *Inorg. Chem.*, 21, 2881-2885 (1982); *Inorg. Chem.*, 18, 2023-2025 (1979); *Inorg. Synthesis*, 173-176 (1960); y *Journal of Physical Chemistry*, 56, 22-25 (1952).

- Complejos de metales de transición de ligandos rígidos macropolicíclicos: las composiciones de la presente invención también pueden incluir, adecuadamente, como catalizador del blanqueador un complejo de metal de transición de un ligando rígido macropolicíclico. La cantidad utilizada es una cantidad catalíticamente eficaz, adecuadamente de aproximadamente 1 ppb o más, por ejemplo de hasta aproximadamente 99,9%, de forma más típica de aproximadamente 0,001 ppm o más, preferiblemente de aproximadamente 0,05 ppm a aproximadamente 500 ppm (en donde "ppb" significa partes por mil millones en peso y "ppm" significa partes por millón en peso).

- Los catalizadores del blanqueador de metales de transición de ligandos rígidos macrocíclicos que son adecuados para usar en las composiciones de la invención pueden, en general, incluir compuestos conocidos que cumplen la definición en la presente memoria así como, más preferiblemente, cualquiera de los múltiples compuestos novedosos expresamente diseñados para los presentes usos de lavado de ropa y son ilustrados de forma no limitativa por cualquiera de los siguientes:

- Dicloro-5,12-dimetil-1,5,8,12-tetraazabiciclo[6.6.2]hexadecano de manganeso(II)
- Dicloro-5,12-dietil-1,5,8,12-tetraazabiciclo[6.6.2]hexadecano de manganeso(II)
- Diaquo-5,12-dimetil-1,5,8,12-tetraazabiciclo[6.6.2]hexadecano de manganeso(II)
- Hexafluorofosfato
- Hexafluorofosfato de diaquo-5,12-dietil-1,5,8,12-tetraazabiciclo[6.6.2]hexadecanomanganeso(II)
- Aquo-hidroxi-5,12-dimetil-1,5,8,12-tetraazabiciclo[6,6,2]hexadecano
- Hexafluorofosfato de manganeso (III)
- Diaquo-5,12-dimetil-1,5,8,12-tetraazabiciclo[6.6.2]hexadecano de manganeso(II)
- Tetrafluoroborato
- Dicloro-5,12-dimetil-1,5,8,12-tetraazabiciclo[6.6.2]hexadecano
- Hexafluorofosfato de manganeso (III)
- Dicloro-5,12-dietil-1,5,8,12-tetraazabiciclo[6.6.2]hexadecano de manganeso(III)
- Hexafluorofosfato
- Dicloro-5,12-di-n-butil-1,5,8,12-tetraazabiciclo[6.6.2]hexadecano
- Manganeso(II)
- Dicloro-5,12-dibencil-1,5,8,12-tetraazabiciclo[6.6.2]hexadecano de manganeso(II)
- Dicloro-5-n-butil-12-metil-1,5,8,12-tetraazabiciclo[6.6.2]hexadecano

Manganeso(II)

Dicloro-5-n-octil-12-metil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano

Manganeso(II)

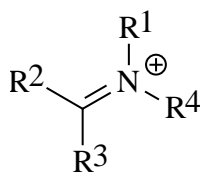
Dicloro-5-n-butil-12-metil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano

5 Manganeso(II).

Como medida práctica, y no de forma excluyente, las composiciones y métodos en la presente memoria pueden ajustarse para proporcionar del orden de, al menos, una parte por cien millones de la especie del catalizador del blanqueador activo en la composición que comprende un fluido lipófilo y un sistema blanqueador y, preferiblemente, proporcionará de aproximadamente 0,01 ppm a aproximadamente 25 ppm, más preferiblemente de aproximadamente 0,05 ppm a aproximadamente 10 ppm y, con máxima preferencia, de aproximadamente 0,1 ppm a aproximadamente 5 ppm, de la especie del catalizador del blanqueador en la composición que comprende un fluido lipófilo y un sistema blanqueador.

(d) Compuestos reforzadores del blanqueador: las composiciones de la presente invención pueden comprender uno o más compuestos reforzadores del blanqueador. Los compuestos reforzadores del blanqueador proporcionan una mayor eficacia de blanqueo en aplicaciones a baja temperatura. Los reforzadores del blanqueador actúan junto con fuentes de blanqueador peroxigenado convencionales para proporcionar mayor eficacia de blanqueo. Esto normalmente se consigue mediante la formación in situ de un agente de transferencia de oxígeno activo tal como un dioxirano, una oxaciridina o un oxaciridinio. De forma alternativa pueden utilizarse dioxiranos, oxaciridinas y oxaciridinios formados previamente.

Entre los compuestos reforzadores del blanqueador adecuados para usar de acuerdo con la presente invención se encuentran las iminas catiónicas, iminas de ion híbrido, iminas aniónicas y/o iminas poliiónicas que tienen una carga neta de aproximadamente +3 a aproximadamente -3, y mezclas de las mismas. Estos compuestos reforzadores del blanqueador de tipo imina de la presente invención incluyen los de la estructura general:



25 [I]

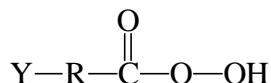
en donde R<sup>1</sup> - R<sup>4</sup> puede ser un hidrógeno o un radical no sustituido o sustituido seleccionado del grupo que consiste en radicales fenilo, arilo, anillo heterocíclico, alquilo y cicloalquilo.

Entre los reforzadores del blanqueador preferidos se encuentran los reforzadores del blanqueador de ion híbrido, que se describen en US-5.576.282 y US-5.718.614. Otros compuestos reforzadores del blanqueador incluyen los reforzadores del blanqueador catiónicos descritos en US-5.360.569, US-5.442.066, US-5.478.357, US-5.370.826, US-5.482.515, US-5.550.256 y WO 95/13351, WO 95/13352 y WO 95/13353.

Las fuentes de peroxígeno son bien conocidas en la técnica y la fuente de peroxígeno empleada 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 peroxígeno in situ. La fuente de peroxígeno 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 peroxígeno adecuadas. Lógicamente, un experto en la técnica reconocerá que pueden utilizarse otras fuentes de peroxígeno sin por ello abandonar el ámbito de la invención. Los compuestos reforzadores del blanqueador, cuando están presentes, se emplean preferiblemente junto con una fuente de peroxígeno en los sistemas blanqueadores de la presente invención.

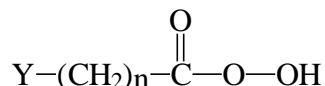
(e) Perácidos formados previamente: son también adecuados como agentes blanqueantes los perácidos formados previamente. El compuesto de perácido formado previamente en la presente invención es cualquier compuesto adecuado que es estable y que, en las condiciones de uso por parte del consumidor, proporciona una cantidad eficaz de perácido o de anión perácido. El compuesto de perácido formado previamente puede seleccionarse del grupo que consiste en ácidos y sales percarboxílicas, ácidos y sales percarbónicas, ácidos y sales perimídicos, ácidos y sales peroximonosulfúricos, y mezclas de los mismos. Se describen ejemplos de estos compuestos en US-5.576.282 concedida a Miracle y col.

Una clase de ácidos peroxicarboxílicos orgánicos adecuados tienen la fórmula general:

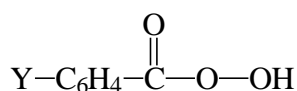


en donde R es un grupo alquileo o alquileo sustituido que contiene de 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono o un grupo fenileno o fenileno sustituido, Y es hidrógeno, halógeno, alquilo, arilo, -C(O)OH o -C(O)OOH.

- 5 Los peroxiácidos orgánicos adecuados para usar en la presente invención pueden contener uno o dos grupos peroxi y pueden ser alifáticos o aromáticos. Si el ácido peroxicarboxílico orgánico es alifático, el perácido no sustituido tiene la fórmula general:



en la que Y puede ser, por ejemplo, H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl, C(O)OH, ó C(O)OOH; y n es un número entero de 0 a 20. Si el ácido peroxicarboxílico orgánico es aromático, el perácido no sustituido tiene la fórmula general:



10

donde Y puede ser, por ejemplo, hidrógeno, alquilo, alquilhalógeno, halógeno, C(O)OH o C(O)OOH.

Los monoperoxiácidos típicos útiles en la presente invención incluyen alquil y aril peroxiácidos como:

- 15 (i) ácido peroxibenzoico y ácido peroxibenzoico sustituido con anillo, es decir, ácido peroxi-a-naftoico, ácido monoperoxiftálico (sal de magnesio hexahidratada) y ácido o-carboxibenzamidoperoxihexanoico (sal sódica);
- (ii) ácidos alifáticos, alifáticos sustituidos y monoperoxiácidos de arilalquilo, p. ej., ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico, ácido N-nonanoilaminoperoxicaproico (NAPCA), ácido N,N-(3-octilsuccinoyl)aminoperoxicaproico (SAPA) y ácido N,N-ftaloilaminoperoxicaproico (PAP);
- (iii) amidoperoxiaácidos, es decir, monononilamida del ácido peroxisuccínico (NAPSA) o del ácido peroxiadípico (NAPAA).

20 Diperoxiácidos típicos útiles en la presente invención incluyen alquil diperoxiácidos y aril diperoxiácidos como:

- (i) ácido 1,12-diperoxi-dodecanedioico;
- (ii) ácido 1,9-diperoxiazelaico;
- (iii) ácido diperoxibrasílico; ácido diperoxisebácico y ácido diperoxiisofálico;
- (iv) ácido 2-decildiperoxibutano-1,4-dioico;
- 25 (v) ácido 4,4'-sulfonilbisperoxibenzoico.

Dichos agentes blanqueantes se describen en US-4.483.781, concedida a Hartman, y en US-4.634.551, concedida a Burns y col.; European Patent Application 0,133,354 to Banks et al y US-4.412.934, concedida a Chung y col. Las fuentes también incluyen ácido 6-nonilamino-6-oxoperoxicaproico como se describe en US-4.634.551, concedida a Burns y col. Compuestos de tipo persulfato como, por ejemplo, OXONE, manufacturado comercialmente por E.I. DuPont de Nemours de Wilmington, DE, EE. UU. puede emplearse también como una fuente adecuada de ácido peroximonosulfúrico. PAP se describe en, por ejemplo, US-5.487.818; US-5.310.934; US-5.246.620; US-5.279.757 y US-5.132.431.

30 (f) Fotoblanqueadores: los fotoblanqueadores adecuados para usar en las composiciones tratantes de la presente invención incluyen, aunque no de forma limitativa, los fotoblanqueadores descritos en las patentes US-4.217.105 y US-5.916.481.

35 (g) Blanqueado enzimático: pueden usarse sistemas enzimáticos como agentes blanqueantes. El peróxido de hidrógeno también puede estar presente si se añade un sistema enzimático (es decir, una enzima y un sustrato para la misma) capaces de generar peróxido de hidrógeno al comienzo o durante el proceso de lavado y/o aclarado. Estos sistemas enzimáticos se describen en la solicitud de patente EP-537 381.

Las composiciones y métodos de la presente invención pueden utilizar sistemas de blanqueo alternativos como, por ejemplo, ozono, dióxido de cloro y similares. El blanqueo con ozono puede lograrse introduciendo, en la solución que debe ponerse en contacto con los tejidos, gas que contenga ozono con un contenido en ozono de aproximadamente 20 a aproximadamente 300 g/m<sup>3</sup>. La relación gas: líquido en la solución debería mantenerse de aproximadamente 1:2,5 a aproximadamente 1:6. US-5.346.588 describe un proceso para el uso de ozono como alternativa a los sistemas blanqueadores convencionales.

Las composiciones detergentes de la presente invención también incluyen cualquier número de ingredientes opcionales adicionales. Estos incluyen componentes de una composición detergente para lavado de ropa convencional como, por ejemplo, tintes no colorantes, aditivos reforzantes de la detergencia detergentes, enzimas, estabilizadores de enzima (como, por ejemplo, propilenglicol, ácido bórico y/o bórax), supresores de las jabonaduras, suspensores de la suciedad, agentes para liberar la suciedad, otros agentes beneficiosos para el cuidado de tejidos, reguladores del pH, agentes quelantes, arcillas tipo esmectita, disolventes, hidrótrofos y estabilizadores de fase, agentes estructurantes, agentes inhibidores de la transferencia de colorantes, agentes opacificantes, abrillantadores ópticos, perfumes y agentes colorantes. Los diversos ingredientes opcionales para composiciones detergentes, si están presentes en las composiciones de la presente invención, deberían utilizarse a las concentraciones empleadas de modo convencional para dar lugar a su contribución deseada a la composición o a la operación de lavado. Frecuentemente, la cantidad total de dichos ingredientes opcionales para la composición detergente puede estar comprendida en el intervalo de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 50%, más preferiblemente de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 30%, en peso de la composición.

Las composiciones detergentes líquidas son en forma de una solución acuosa o dispersión uniforme o suspensión de tensioactivo, agente de blanqueamiento y otros ingredientes determinados, algunos de los cuales pueden ser normalmente en forma sólida, que han sido combinados con los componentes normalmente líquidos de la composición como, por ejemplo, el tensioactivo no iónico etoxilado líquido de tipo alcohol, el vehículo líquido acuoso y otros ingredientes opcionales normalmente líquidos cualesquiera. Dicha solución, dispersión o suspensión será de fase aceptablemente estable y tendrá, de forma típica, una viscosidad en el intervalo de aproximadamente 100 cps a 600 cps, más preferiblemente, de aproximadamente 150 cps a 400 cps. Para los fines de esta invención, la viscosidad se mide con un viscosímetro Brookfield LVDV-II + que utiliza un vástago del n.º 21.

Las composiciones detergentes líquidas de la presente invención pueden prepararse combinando los componentes de las mismas en cualquier orden que resulte conveniente y mezclando, p. ej., agitando, la combinación de componentes resultante para formar una composición detergente líquida de fase estable. En un proceso preferido para preparar dichas composiciones, se forma una matriz líquida que contiene, al menos, una proporción principal, y preferiblemente prácticamente todo, de los componentes líquidos, p. ej., tensioactivo no iónico, los vehículos líquidos no tensioactivos y otros componentes líquidos, mezclándose íntimamente los componentes líquidos mediante agitación con cizallamiento para obtener esta combinación líquida. Por ejemplo, puede emplearse de forma útil la agitación rápida con un agitador mecánico. Mientras se mantiene la agitación con cizallamiento, pueden añadirse prácticamente todos los tensioactivos aniónicos y los ingredientes en forma sólida. Se continúa la agitación de la mezcla y, si es necesario, puede aumentarse en esta etapa para formar una solución o una dispersión uniforme de partículas en fase sólida insolubles dentro de la fase líquida. Una vez que alguno o todos los materiales en forma sólida han sido añadidos a esta mezcla agitada, se incorporan las partículas del material enzimático que vaya a incluirse, p. ej., pellets de enzimas. Como variación del procedimiento de preparación de la composición descrito anteriormente en la presente memoria, puede añadirse uno o más de los componentes sólidos a la mezcla agitada como una solución o suspensión acuosa de partículas premezcladas con una parte minoritaria de uno o más de los componentes líquidos. Tras la adición de todos los componentes de la composición, se continúa la agitación de la mezcla durante un período de tiempo suficiente para formar composiciones que tienen la viscosidad y características de estabilidad de fase requeridas. Con frecuencia, esto implica agitación durante un período de aproximadamente 30 a 60 minutos.

En una realización alternativa para formar las composiciones detergentes líquidas, el agente de blanqueamiento se combina primero con uno o más componentes líquidos para formar una premezcla del agente de blanqueamiento, y esta premezcla del agente de blanqueamiento se añade a una formulación de la composición que contiene una parte sustancial, por ejemplo más del 50% en peso, más específicamente, más del 70% en peso y, aún más específicamente, más del 90% en peso, del resto de componentes de la composición detergente para lavado de ropa. Por ejemplo, en la metodología descrita anteriormente, tanto la premezcla del agente de blanqueamiento como el componente enzimático se añaden en una etapa final de adiciones de componentes. En otra realización, el agente de blanqueamiento se encapsula antes de la adición a la composición detergente, el agente de blanqueamiento encapsulado se suspende en un líquido estructurado, y la suspensión se añade a una formulación de la composición que contiene una parte sustancial del resto de componentes de la composición detergente para lavado de ropa.

Como se ha indicado previamente, las composiciones detergentes pueden ser en forma sólida. Las formas sólidas adecuadas incluyen pastillas y sólidos en forma de partículas, por ejemplo, partículas granuladas o escamas. Diversas técnicas para formar composiciones detergentes en dichas formas sólidas son bien conocidos en la técnica y pueden usarse en la presente memoria. En una realización, por ejemplo cuando la composición es en forma de una partícula granulada, el agente de blanqueamiento se proporciona en forma de partículas, de forma opcional

incluidos componentes adicionales, pero no todos, de la composición detergente para lavado de ropa. El agente de blanqueamiento en forma de partículas se combina con uno o más sólidos en forma de partículas adicionales que contienen un resto de componentes de la composición detergente para lavado de ropa. Además, el agente de blanqueamiento, de forma opcional incluidos componentes adicionales, pero no todos, de la composición detergente para lavado de ropa, puede proporcionarse en forma encapsulada, y el agente de blanqueamiento encapsulado se combina con sólidos en forma de partículas que contienen un resto sustancial de componentes de la composición detergente para lavado de ropa.

Las composiciones de esta invención, preparadas como se describe anteriormente en la presente memoria, pueden usarse para formar soluciones acuosas de lavado para usar en el lavado de tejidos. Generalmente, se añade una cantidad eficaz de dichas composiciones directamente al agua, preferiblemente en una lavadora automática para el lavado convencional de tejidos, para formar dichas soluciones acuosas de lavado. A continuación, la solución acuosa de lavado formada de dicho modo se pone en contacto, preferiblemente con agitación, con los tejidos que deben lavarse con la misma. Una cantidad eficaz de las composiciones detergentes líquidas de la presente invención añadida a agua para formar soluciones acuosas de lavado puede comprender cantidades suficientes para formar de aproximadamente 500 ppm a 7000 ppm de composición en solución acuosa de lavado. Más preferiblemente, de aproximadamente 1000 ppm a 3000 ppm de las composiciones detergentes de la presente invención se proporcionarán en solución acuosa de lavado.

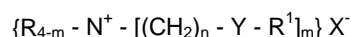
Composiciones para el cuidado de tejidos / Composiciones suavizantes de tejidos para añadir durante el aclarado

En otra realización específica, los agentes de blanqueamiento usados en la presente invención se incluyen en una composición para el cuidado de tejidos. La composición para el cuidado de tejidos puede comprender al menos un agente de blanqueamiento y una composición suavizante de tejidos para añadir durante el aclarado ("RAFS;" también conocidas como composiciones acondicionadoras de tejidos para añadir durante el aclarado). Pueden encontrarse ejemplos de composiciones suavizantes para añadir durante el aclarado típicas en la solicitud de patente provisional con número de serie US-60/687582, presentada el 8 de octubre de 2004. Las composiciones suavizantes para añadir durante el aclarado de la presente invención pueden comprender (a) sustancia activa suavizante de tejidos y (b) un tinte de tiazolio. La composición suavizante de tejidos para añadir durante el aclarado puede comprender de aproximadamente 1% a aproximadamente 90% en peso de la FSA, más preferiblemente, de aproximadamente 5% a aproximadamente 50% en peso de la FSA. El agente de blanqueamiento puede estar presente en la composición suavizante de tejidos para añadir durante el aclarado en una cantidad de aproximadamente 0,5 ppb a aproximadamente 50 ppm, más preferiblemente de aproximadamente 0,5 ppm a aproximadamente 30 ppm.

En una realización de la invención, la sustancia activa suavizante de tejidos (en adelante "FSA") es un compuesto de amonio cuaternario adecuado para suavizar tejidos en una etapa de aclarado. En una realización, la FSA se forma a partir de un producto de reacción de un ácido graso y un aminoalcohol, obteniendo mezclas de compuestos de tipo monoéster, diéster y, en una realización, de tipo triéster. En otra realización, la FSA comprende uno o más compuestos de amonio cuaternarios suavizantes como, aunque no de forma limitativa, un compuesto de amonio cuaternario de tipo monoalquilo, un compuesto cuaternario de tipo diamido y un compuesto de amonio cuaternario de tipo diéster, o una combinación de los mismos.

En un aspecto de la invención, la FSA comprende una composición de compuesto de amonio cuaternario de tipo diéster (en adelante "DQA"). En determinadas realizaciones de la presente invención, las composiciones de compuestos de tipo DQA engloban también una descripción de FSA de tipo diamida y FSA con una mezcla de uniones amido y éster, así como las uniones diéster mencionadas anteriormente, nombrados todos en la presente memoria como DQA.

Un primer tipo de DQA ("DQA (1)") adecuado como FSA en el CFSC de la presente invención incluye un compuesto que comprende la fórmula:

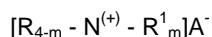


en la que cada sustituyente R es un hidrógeno o bien una cadena corta C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, preferiblemente grupo alquilo o hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, p. ej., metilo (más preferidos), etilo, propilo, hidroxietilo, y similares, grupo poli (C<sub>2-3</sub> alcoxi), preferiblemente polietoxi, bencilo, o mezclas de los mismos, cada m es 2 ó 3; cada n es de 1 a aproximadamente 4, preferiblemente 2; cada Y es -O-(O)C-, -C(O)-O-, -NR-C(O)-, o -C(O)-NR- y es aceptable que cada Y sea igual o diferente; la suma de carbonos en cada R<sup>1</sup>, más uno cuando Y es -O-(O)C- o -NR-C(O)-, es C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>, preferiblemente C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub>, siendo cada R<sup>1</sup> un grupo hidrocarbilo, o hidrocarbilo sustituido; es aceptable que R<sup>1</sup> sea insaturado o saturado, y ramificado o lineal, y que preferiblemente sea lineal; es aceptable que cada R<sup>1</sup> sea igual o diferente y que preferiblemente sean iguales; y X<sup>-</sup> puede ser cualquier anión compatible con el suavizante, preferiblemente cloruro, bromuro, metilsulfato, etilsulfato, sulfato, fosfato y nitrato, más preferiblemente cloruro o metil sulfato. Los compuestos de tipo DQA preferidos se preparan, de forma típica, haciendo reaccionar alcanolaminas como, por ejemplo, MDEA (metildietanolamina) y TEA (trietanolamina) con ácidos grasos. Algunos materiales que, de forma típica, resultan de dichas reacciones incluyen cloruro de N,N-di(acil-oxietil)-N,N-

dimetilamonio o metilsulfato de N,N-di(ácil-oxietil)-N,N-metilhidroxietilamonio en donde el grupo acilo se deriva de grasas animales, insaturadas y poliinsaturadas, ácidos grasos, p. ej., sebo, sebo endurecido, ácido oleico, y/o ácidos grasos parcialmente hidrogenados, derivados de aceites vegetales y/o aceites vegetales parcialmente hidrogenados como, por ejemplo, aceite de canola, aceite de cártamo, aceite de cacahuete, aceite de girasol, aceite de maíz, aceite de soja, aceite de coníferas, aceite de salvado de arroz, aceite de palma, etc.

Se citan ejemplos no limitativos de ácidos grasos adecuados en US-5.759.990, en la columna 4, líneas 45-66. En una realización, la FSA comprende otras sustancias activas, además de DQA (1) o DQA. En otra realización adicional, la FSA comprende solo DQA (1) o DQA y está exenta o prácticamente exenta de cualquier otro compuesto de amonio cuaternario u otras sustancias activas. En otra realización adicional, la FSA comprende la amina precursora que se usa para producir el DQA.

En otro aspecto de la invención, la FSA comprende un compuesto, identificado como DTTMAC, que comprende la fórmula:



en la que cada m es 2 ó 3, cada R<sup>1</sup> es un C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>, preferiblemente C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub>, pero sin que más de uno sea inferior a aproximadamente C<sub>12</sub> y el otro es al menos aproximadamente 16, hidrocarbilo, o sustituyente hidrocarbilo sustituido, preferiblemente alquilo o alqueno C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> (alquilo no saturado, incluido alquilo poliinsaturado, también nombrado a veces "alqueno"), con máxima preferencia alquilo o alqueno C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, y ramificado o no ramificado. En una realización, el índice de yodo (IV) de la FSA es de aproximadamente 1 a 70; cada R es H o un C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de cadena corta, preferiblemente C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> grupo alquilo o hidroxialquilo, p. ej., metilo (más preferido), etilo, propilo, hidroxietilo, y similares, bencilo, o (R<sup>2</sup> O)<sub>2-4</sub>H donde cada R<sup>2</sup> es un grupo alqueno C<sub>1-6</sub>; y A<sup>-</sup> es un anión compatible con el suavizante, preferiblemente cloruro, bromuro, metilsulfato, etilsulfato, sulfato, fosfato, o nitrato; más preferiblemente cloruro o metilsulfato.

Ejemplos de estas FSA incluyen sales de dialquidimetilamonio y sales de dialquildimetilamonio como, por ejemplo, metilsulfato de disebodimetilamonio y metilsulfato de disebodimetilamonio. Ejemplos de sales de dialquildimetilamonio comerciales que pueden usarse en la presente invención son cloruro de sebodimetilamonio dihidrogenado y cloruro de disebodimetilamonio, comercializados por Degussa con los nombres comerciales Adogen<sup>®</sup> 442 y Adogen<sup>®</sup> 470 respectivamente. En una realización, la FSA comprende otras sustancias activas además del DTTMAC. En otra realización adicional, la FSA comprende solo compuestos del DTTMAC y está exenta o prácticamente exenta de cualquier otro compuesto de amonio cuaternario u otras sustancias activas.

En una realización, la FSA comprende una FSA descrita en la publicación de patente N.º 2004/0204337 A1, publicada el 14 de octubre de 2004 a favor de Corona y col., párrafos 30 a 79. En otra realización, la FSA es la descrita en US- 2004/0229769 A1, publicada el 18 de noviembre de 2005, para Smith y col., en los párrafos 26 – 31; o en US-6.494.920, columna 1, línea 51 *et seq.* que describe un "ésterquat" o sal de trietanolaminaéster de un ácido graso cuaternizado.

En una realización, la FSA se escoge de, al menos, una de las siguientes: cloruro de seboiloxietildimetilamonio, cloruro de seboiloxietildimetil-dihidrogenado amonio, cloruro de disebodimetilamonio, metilsulfato de seboiloxietildimetilamonio, cloruro de seboiloxietil-dihidrogenado-dimetilamonio, cloruro de seboiloxietil-dihidrogenado-dimetilamonio, o combinaciones de los mismos.

En una realización, la FSA puede también incluir composiciones de compuestos que contienen amida. Ejemplos de compuestos que comprenden diamida pueden incluir, aunque no de forma limitativa, metilsulfato de metil-bis(seboamidoetil)-2-hidroxietilamonio (comercializado por Degussa con los nombres comerciales Varisoft 110 y Varisoft 222). Un ejemplo de un compuesto que contiene amida-éster es N-[3-(estearoilamino)propil]-N-[2-(estearoiloxi)etoxi]etil]-N-metilamina.

Otra realización específica de la invención proporciona una composición suavizante de tejidos para añadir durante el aclarado que comprende, además, un almidón catiónico. Se describen almidones catiónicos en US-2004/0204337 A1. En una realización, la composición suavizante de tejidos para añadir durante el aclarado comprende de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 7% de almidón catiónico en peso de la composición suavizante de tejidos. En una realización, el almidón catiónico es HCP401 de National Starch.

Ingredientes adecuados para el cuidado en el lavado de ropa

Los ingredientes para el cuidado en el lavado de ropa de la lista no limitativa ilustrada a continuación son adecuados para usar en las composiciones para el cuidado en el lavado de ropa de la presente invención, por ejemplo, para contribuir a o mejorar la eficacia, para el tratamiento del sustrato que debe limpiarse, o para modificar las propiedades estéticas de la composición como sucede con perfumes, colorantes, tintes o similares. Se entiende que dichos ingredientes son adicionales a los componentes citados anteriormente para cualquier realización en particular. La cantidad total de dichos adyuvantes puede oscilar de aproximadamente 0,1% a aproximadamente

50%, ó incluso de aproximadamente 1% a aproximadamente 30%, en peso de la composición para el cuidado en el lavado de ropa.

5 La naturaleza precisa de estos componentes adicionales y, los niveles en los que se incorporan, dependerá de la forma física de la composición y de la naturaleza de la operación para la cual se va a usar. Los ingredientes para el cuidado en el lavado de ropa incluyen, aunque no de forma limitativa, polímeros, por ejemplo, polímeros catiónicos, tensioactivos, aditivos reforzantes de la detergencia, agentes quelantes, agentes inhibidores de la transferencia de colorantes, dispersantes, enzimas, y estabilizadores de enzimas, materiales catalíticos, activadores del blanqueador, agentes dispersantes poliméricos, inhibidores para la eliminación/antiredeposición de manchas de arcilla, abrillantadores, supresores de las jabonaduras, tintes, sistemas de perfume y de suministro de perfume adicionales, 10 agentes elastizantes de la estructura, suavizantes de tejidos, vehículos, hidrótrofos, coadyuvantes del proceso y/o pigmentos. Además de la descripción siguiente, ejemplos adecuados de otros adyuvantes de este tipo y niveles de uso se encuentran en las patentes US-5.576.282, US-6.306.812 B1 y US-6.326.348 B1.

15 Como se ha expuesto, los ingredientes para el cuidado en el lavado de ropa no son esenciales para las composiciones para el cuidado en el lavado de ropa de los solicitantes. Por lo tanto, determinadas realizaciones de las composiciones del solicitante contienen uno o más de los siguientes materiales adjuntos: activadores del blanqueador, tensioactivos, aditivos reforzantes de la detergencia, agentes quelantes, agentes inhibidores de la transferencia de colorantes, dispersantes, enzimas adicionales, y estabilizadores de enzimas, complejos de metales catalíticos, agentes dispersantes poliméricos, arcilla y agentes de eliminación de manchas/inhibidores de 20 redeposición, abrillantadores, supresores de las jabonaduras, tintes, perfumes adicionales y sistemas de suministro de perfume, agentes elastizantes de la estructura, suavizantes de tejidos, vehículos, hidrótrofos, mejoradores del proceso y/o pigmentos. Sin embargo, cuando uno o más adyuvantes están presentes, este uno o más adyuvantes pueden estar presentes como se describe a continuación:

25 Tensioactivos: las composiciones según la presente invención pueden comprender un tensioactivo o sistema tensioactivo en el que el tensioactivo puede seleccionarse de tensioactivos no iónicos y/o aniónicos y/o catiónicos y/o anfóteros y/o de ion híbrido y/o tensioactivos no iónicos semipolares. El tensioactivo está presente, de forma típica, a un nivel de aproximadamente 0,1%, de aproximadamente 1%, o incluso de aproximadamente 5% en peso de las composiciones limpiadoras a aproximadamente 99,9%, a aproximadamente 80%, a aproximadamente 35%, o incluso a aproximadamente 30% en peso de las composiciones limpiadoras.

30 Aditivos reforzantes de la detergencia: las composiciones de la presente invención pueden comprender uno o más aditivos reforzantes de la detergencia o sistemas de aditivos reforzantes de la detergencia. Cuando están presentes, las composiciones comprenderán de forma típica al menos aproximadamente 1% de aditivo reforzante de la detergencia, o de aproximadamente 5% ó 10% a aproximadamente 80%, 50%, ó incluso 30% en peso, de dicho aditivo reforzante de la detergencia. Los aditivos reforzantes de la detergencia incluyen, aunque no de forma limitativa, el metal alcalino, sales de amonio y de alcanolamónio de polifosfatos, silicatos de metal alcalino, 35 carbonatos de metales alcalinotérreos y de metales alcalinos, aditivos reforzantes de la detergencia de tipo aluminosilicato, compuestos de tipo policarboxilato, hidroxipolicarboxilatos de éter, copolímeros de anhídrido maleico con etileno o vinilmetiléter, ácido 1,3,5-trihidroxibenceno-2,4,6-trisulfónico, y ácido carboximetiloxisuccínico, las diversas sales de metal alcalino, de amonio y de amonio sustituido de poli(ácido acético) como, por ejemplo, ácido etilendiaminotetraacético y ácido nitrilotriacético, así como policarboxilatos como, por ejemplo, ácido melítico, ácido 40 succínico, ácido oxidisuccínico, ácido polimaleico, ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico, ácido carboximetiloxisuccínico, y sales solubles de los mismos.

45 Agentes quelantes: las composiciones de la presente invención pueden también contener de forma opcional uno o más agentes quelantes de cobre, hierro y/o manganeso. Si se utilizan, los agentes quelantes comprenderán generalmente de aproximadamente 0,1% en peso de las composiciones de la presente invención a aproximadamente 15%, ó incluso de aproximadamente 3,0% a aproximadamente 15%, en peso de las composiciones de la presente invención.

50 Agentes inhibidores de la transferencia de colorantes: las composiciones de la presente invención pueden también incluir uno o más agentes inhibidores de la transferencia de colorantes. Los agentes inhibidores de la transferencia de colorantes poliméricos adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, polímeros de polivinilpirrolidona, polímeros de N-óxido de poliamina, copolímeros de N-vinilpirrolidona y N-vinilimidazol, poliviniloxazolidonas y polivinilimidazoles o mezclas de los mismos. Cuando están presentes en las composiciones de la presente invención, los agentes inhibidores de la transferencia de colorantes están presentes a niveles de aproximadamente 0,0001%, de aproximadamente 0,01%, de aproximadamente 0,05%, en peso de las composiciones limpiadoras a aproximadamente 10%, aproximadamente 2%, o incluso aproximadamente 1%, en peso de las composiciones 55 limpiadoras.

Dispersantes: las composiciones de la presente invención también pueden contener dispersantes. Los materiales orgánicos hidrosolubles adecuados son los ácidos homopoliméricos o copoliméricos o sus sales, en los que el ácido policarboxílico puede comprender al menos dos radicales carboxilo separados entre sí por no más de dos átomos de carbono.

Enzimas: las composiciones pueden comprender una o más enzimas detergentes que proporcionan ventajas de capacidad limpiadora y/o de cuidado de tejidos. Ejemplos de enzimas adecuadas incluyen, aunque no de forma limitativa, hemicelulasas, peroxidadas, proteasas, celulasas, xilanasas, lipasas, fosfolipasas, esterases, cutinasas, pectinasas, queratanasas, reductasas, oxidasas, fenoloxidasas, lipoxigenasas, ligninasas, pululanadas, tannasas, pentosanasas, malanasas,  $\beta$ -glucanasas, arabinosidasas, hialuronidasa, condroitinasa, laccasa y amilasas, o mezclas de las mismas. Una combinación típica es una combinación de enzimas aplicables convencionales como proteasa, lipasa, cutinasa y/o celulasa junto con amilasa.

Estabilizadores de enzima: las enzimas para usar en las composiciones, por ejemplo, detergentes, pueden estabilizarse mediante diversas técnicas. Las enzimas utilizadas en la presente invención pueden estabilizarse mediante la presencia de fuentes solubles en agua de iones de calcio y/o magnesio en las composiciones terminadas que proporcionan dichos iones a las enzimas.

Complejos de metales catalíticos : las composiciones de los solicitantes pueden incluir complejos de metales catalíticos. Un tipo de catalizador del blanqueador que contiene metal es un sistema catalizador que comprende un catión de metal de transición de actividad catalítica del blanqueador definida, como, por ejemplo, cationes de cobre, hierro, titanio, rutenio, tungsteno, molibdeno o manganeso, un catión de metal auxiliar que tiene poca o ninguna actividad catalítica del blanqueador como, por ejemplo, cationes de cinc o aluminio, y un secuestrante que tiene constantes de estabilidad definidas para los cationes catalíticos y de metales auxiliares, especialmente, ácido etilendiaminotetraacético, ácido etilendiaminotetra(metilén fosfónico) y sales solubles en agua de los mismos. Dichos catalizadores son descritos en US-4.430.243.

Si se desea, las composiciones de la presente invención pueden catalizarse mediante un compuesto de manganeso. Estos compuestos y sus niveles de uso son bien conocidos en la técnica e incluyen, por ejemplo, los catalizadores basados en manganeso descritos en US-5.576.282.

Se conocen catalizadores del blanqueador de tipo cobalto útiles en la presente invención, y se describen, por ejemplo, en US-5.597.936 y en US-5.595.967. Estos catalizadores de tipo cobalto se preparan fácilmente mediante procedimientos conocidos como los descritos, por ejemplo, en US-5.597.936 y en US-5.595.967.

Las composiciones de la presente invención también pueden incluir adecuadamente un complejo de metal de transición de un ligando macropolíclico rígido, abreviado como "MRL". A nivel práctico, y no de forma excluyente, las composiciones y los procesos de limpieza de la presente invención pueden ser ajustados para proporcionar del orden de al menos una parte por cien millones de la especie MRL del agente beneficioso a la solución acuosa de lavado, y pueden proporcionar de aproximadamente 0,005 ppm a aproximadamente 25 ppm, de aproximadamente 0,05 ppm a aproximadamente 10 ppm o, incluso, de aproximadamente 0,1 ppm a aproximadamente 5 ppm del MRL a la solución de lavado.

Los metales de transición preferidos en los catalizadores del blanqueador de metal de transición de la presente invención incluyen manganeso, hierro y cromo. Son MRL preferidos en la presente invención un tipo especial de ligando ultrarrígido con puentes reticulados como 5,12-dietil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexa-decano.

Los MRL de metales de transición adecuados se preparan fácilmente mediante procedimientos conocidos como los descritos, por ejemplo, en WO 00/32601 y US-6.225.464.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar de forma adicional los agentes de blanqueamiento novedosos de la presente invención; sin embargo, no deben considerarse limitativos de la invención según queda definida en las reivindicaciones incluidas en la presente memoria. De hecho, resultará evidente al experto en la técnica que pueden realizarse diversas modificaciones y variaciones a esta invención sin abandonar el ámbito o espíritu de la invención. Todas las partes y porcentajes ofrecidos en estos ejemplos son en peso, salvo que se indique lo contrario. Todos los valores del parámetro de solubilidad Hansen proporcionados en la presente memoria son en unidades de MPa<sup>0,5</sup>.

Preparación de muestra y métodos de ensayo

#### A. Preparación de muestras

Cada muestra se prepara añadiendo 0,5 gramos de agente de blanqueamiento (0,1% en peso del sustrato celulósico) a una solución que contiene 3 gramos de detergente para lavado de ropa en polvo (detergente para lavado de ropa en polvo AATCC) y 500 ml de agua a temperatura ambiente. Se corrige la absorbancia para cada carga de colorante para asegurar una misma cantidad de unidades de color. La formulación se combina entonces con 50 gramos de polvo de celulosa (comercializada por Aldrich) y la mezcla se agita durante 10 minutos. A continuación, se filtra la mezcla para separar las partículas de celulosa del líquido y las partículas de celulosa se dejan secar al aire. Se mide el color tanto de las partículas de celulosa como del líquido usando un espectrofotómetro Gretag Macbeth Color Eye 7000A, según se ha descrito anteriormente.



5 A continuación, se colocan las partículas de celulosa en un recipiente que contiene 500 ml de agua corriente y se agita durante 10 minutos. Se filtra la mezcla para separar las partículas de celulosa del líquido, y las partículas de celulosa se dejan secar de nuevo al aire. Se mide el color tanto de las partículas de celulosa como del líquido usando el espectrofotómetro Gretag Macbeth Color Eye 7000A. Se prepara también una muestra de control que contiene partículas de celulosa sin tratar (sin agente de blanqueamiento añadido).

10 Los agentes de blanqueamiento mostrados en las Tablas 1A y 1B se preparan según se describe en la presente invención y se someten a ensayo correspondiente a diversos parámetros. Todos los colorantes de color violeta se sintetizan según el procedimiento descrito en US-4.912.203, concedida a Kluger y col. Obsérvese también que el óxido de etileno, el óxido de propileno y el óxido de butileno se muestran abajo con su designación típica de “EO”, “PO” y “BO”, respectivamente. La longitud promedio y la composición de los componentes poliméricos de los agentes de blanqueamiento en las Tablas 1A y 1B se obtiene a partir de la fórmula: (Bloque 1 + Bloque 2 + Bloque 3)/(número de cadenas). Por ejemplo, la estructura promedio de Violet thiophene\_5EO consiste en un cromóforo de tiofeno con 2 cadenas en el nitrógeno, una igual a 3EO y una igual a 2EO. En todos los componentes poliméricos hay presentes grupos protectores de cadena.

15 Tabla1A – Identificación de agentes de blanqueamiento de la invención

Ejemplo n.º	Identificación de muestra	Bloque 1	Bloque 2	Bloque 3	N.º de cadenas	Grupos protectores de cadena
Ejemplo 15	Trifenilmetano_10EO	(10 EO) <sub>2</sub>	-	-	4	OH

(a) se añaden grupos EO al grupo OH terminal.

B. Cálculo de la blancura: índice de blancura CIELab b\* e índices de blancura Ganz y CIE

20 El índice de blancura (“WI”) es una valoración cualitativa del color que se calcula mediante una fórmula que incluye tres componentes de medida del color – tono, saturación, y luminosidad – que se expresa mediante un índice relativo a un valor blanco estándar. Pueden usarse varias fórmulas de blancura para medir la blancura en los sustratos derivados de celulosa. Dos fórmulas habituales son los índices de blancura Ganz y el CIE. El índice de blancura Ganz se expresa mediante la fórmula:  $WI = (D*Y) + (P*x) + (Q*y) + C$ , donde Y, x e y son valores colorimétricos y D, P, Q y C son parámetros de la fórmula. El índice de blancura CIE se expresa mediante la fórmula:  $WI = Y - (800*x) - (1700*y) + 813,7$ , donde Y, x e y son valores colorimétricos. En la publicación de Rolf Griesser, Ciba-Geigy Ltd, “Whiteness and Tint”, junio de 1993, hay disponible más información.

30 El color de la superficie de un artículo puede cuantificarse usando una serie de medidas – L\*, a\*, y b\* – generadas midiendo las muestras, usando un espectrofotómetro. El equipo usado para este ensayo es un espectrofotómetro Gretag Macbeth Color Eye 7000A. El programa informático usado es “Color imatch”. “L” es una medida de la cantidad de blanco o de negro en una muestra; valores de “L” elevados indican una muestra de color más claro. Una medida de la cantidad de rojo o de verde en una muestra se determina mediante valores “a\*”. Una medida de la cantidad de azul o de amarillo en una muestra se determina mediante valores “b\*”; valores b\* inferiores (más negativos) indican más cantidad de azul en una muestra.

35 Otra medida adicional del color relativo de un sustrato es DE CMC. DE CMC es una medida del conjunto de la diferencia de color para todos los espacios de color uniforme, donde DE CMC representa la magnitud de la diferencia entre un color y una referencia (en este caso, un estándar blanco puro). Cuanto mayor sea el valor DE CMC, tanto más pronunciada es la diferencia de color. En otras palabras, los valores DE CMC menores representan colores más cercanos al blanco. El espectrómetro Gretag Macbeth Color Eye 7000A calcula valores DE CMC en base a los datos de longitud de onda y de reflectancia para cada muestra.

C. Cálculo de las propiedades moleculares

45 La estructura promedio de cada agente de blanqueamiento de la invención se dibuja con el software de modelización molecular Material Studio (comercializado por Accelrys, Inc.). Cada forma geométrica de la estructura se optimiza minimizando su energía con el módulo Forcite usando el campo de fuerzas universal semiempírico y el sistema de asignación de carga Qeq. El enlace N=N de los colorantes diazo se calcula a ~1,270-1,275 Angstrom en comparación con la distancia de enlace N=N promedio de 1,25 Angstrom. Estos valores son ligeramente más bajos a los proporcionados por Liu Jun-na y col., es decir, ~1,3 Angstrom, que se calculan para tintes de tipo difenildiazo con el software Gaussian 98 y el método B3LYP/6-311G (Liu Jun-na, Chen Zhi-rong, y Yuan Shen-feng, Journal of Zhejiang University Science, 6B(6), 2005, págs. 584-589).

Tras la optimización de la geometría de todas las estructuras se calculan diversos descriptores. Los descriptores pueden clasificarse en las siguientes categorías: 1. Estructural, 2. Funcional, 3. Energética, 4. Topológica, 5. Espacial, y 6. Termodinámica.

5 Todos los descriptores se calculan con el módulo QSAR del software Material Studio, excepto para el número total de grupos EO y PO en el cromóforo, el parámetro de solubilidad Hansen (Solubility\_parameter), y el número de equilibrio hidrófilo-lipófilo (MW\_HLB). Los dos últimos parámetros se calculan con el software Molecular Modeling Pro de ChemSW. Los descriptores se analizan como predictores potenciales de la afinidad del agente de blanqueamiento hacia el sustrato celulósico. La Tabla 2 resume alguno de los parámetros de ensayo que se usan para caracterizar los agentes de blanqueamiento de la presente invención.

10 Tabla 2 – Resumen de parámetros de ensayo

Símbolo del descriptor	Nombre del ensayo	Definición
Parámetro de solubilidad Hansen, $\delta$	Solubilidad total Hansen (Hildebrand)	$\delta^2 = \delta^2_{\text{dispersión}} + \delta^2_{\text{polar}} + \delta^2_{\text{enlace-H}}$ suma de componentes de solubilidad para la dispersión, polaridad, y fuerzas de enlace de hidrógeno, respectivamente
FPSA1 (Descriptor Jurs)	Área superficial positiva fraccional	Suma del área superficial accesible al disolvente de todos los átomos cargados positivamente dividida por el área superficial molecular total accesible al disolvente
RPSA (Descriptor Jurs)	Área superficial polar relativa	Área superficial polar total dividida por el área superficial molecular total accesible al disolvente
Radio giro	Parámetro que caracteriza el tamaño de cualquier forma	$(\sum m_i r_i^2 / \sum m_i)^{0,5}$ , donde $m_i$ = masa del elemento i, $r_i$ = distancia del elemento desde el centro de masa
Magnitud del momento dipolar	La magnitud del momento dipolar a partir del conjunto de descriptores espaciales	$\sum q_i r_i$ , donde $q_i$ = carga atómica parcial, $r_i$ = distancia
Polarizabilidad	Suma de polarizabilidades atómicas	tendencia relativa de la nube electrónica de una molécula a deformarse con respecto a su forma normal debido a la presencia de un ion o dipolo cercano

Resultados de los ensayos

Test 1: Ensayo de blancura determinado según los valores CIELab b\* y el índice de blancura Ganz

15 El Ejemplo 15 se somete a ensayo de blancura para determinar los valores CIELab b\* y los valores del índice de blancura Ganz (“Ganz WI”). Los resultados se presentan en la Tabla 3. Los valores CIELab b\* menores (más negativos) y valores positivos Ganz WI mayores indican que las partículas de celulosa tratadas presentan un mayor efecto de azulado o de blanqueo.

20 Tabla 3 – Resultados del ensayo de blancura determinados según los valores CIELab b\* y el índice de blancura Ganz

Muestra	Valor de color CIELab b*	Valor del índice de blancura Ganz
	Post aclarado 1	Post aclarado 1
Control	2,66	54,34
Ejemplo 15	-5,46	125,44

Ensayo 2: Medida de los valores CIELab b\* y valores del componente de dispersión del parámetro de solubilidad Hansen

El Ejemplo 15 se somete a ensayo para determinar los valores CIELab b\* y los valores del componente de dispersión del parámetro de solubilidad Hansen. El Ejemplo 15 contiene colorantes de tipo trifenilmetano.

- 5 Los resultados del ensayo se proporcionan en la Tabla 4. Valores de CIELab b\* muy negativos indican que las partículas de celulosa tratadas presentan un mayor efecto de azulado, o de blanqueado. “N/A” indica que no hay datos disponibles.

Tabla 4 – Valores CIELab b\* medidos y valores del componente de dispersión Parámetro de solubilidad Hansen

Muestra	Valor de color CIELab b*	Valor del componente de dispersión del parámetro de solubilidad Hansen (MPa <sup>0,5</sup> )
	Post aclarado 1	Post aclarado 1
Control	2,66	25,4
Ejemplo 15	-5,46	16,8

- 10 Los resultados del ensayo correspondientes a los Ejemplos 1-17 de WO-2008/087497 ponen de manifiesto una correlación lineal relativa entre el parámetro de azulado, CIELab b\*, y el valor del componente de dispersión del parámetro de solubilidad Hansen. El valor de color b\* disminuye (es decir, aumenta la eficacia del azulado) linealmente a medida que  $\delta_d$  disminuye.

- 15 Un ajuste de regresión lineal cubre todos los puntos y tiene un valor de regresión de  $R^2 = 0,763$ . La recta de regresión tiene la siguiente ecuación:

$$b\_blueing = 0,9704 * \delta_d - 22,468 \quad (2)$$

Ensayo 3: Predicción de los valores CIELab b\*

En base a los valores del componente de dispersión del parámetro de solubilidad Hansen

- 20 Los Ejemplos 1–10 y 15-17 se usan en primer lugar para guiar un modelo basado en el valor del componente de dispersión del parámetro de solubilidad de Hansen. El valor CIELab b\* se calcula para estos ejemplos usando la Ecuación 3, como se muestra a continuación, que utiliza el valor del componente de dispersión obtenido tras 1 ciclo de aclarado:

$$b\_blueing = 1,0014 * \delta_d - 23,02 \quad (3)$$

- 25 Esta ecuación es muy similar a la Ecuación 2, que se deriva usando todos los ejemplos. El modelo representado por la Ecuación 3 se valida con compuestos experimentales en los Ejemplos 11–14 de WO-2008/087497. La Ecuación 3 se usa para generar predicciones para el valor de CIELab b\* de las moléculas de los Ejemplos 11–14 de WO-2008/087497 (moléculas de ensayo) antes de sintetizar estas moléculas y someterlas a ensayo de eficacia de blanqueo. Los valores CIELab b\* predichos obtenidos a partir de la Ecuación 3 se comparan con los valores medidos obtenidos anteriormente con el espectrofotómetro Gretag Macbeth Color Eye 7000A. Se determina también la diferencia en tanto por ciento entre los valores de color b\* medidos y los valores de color b\* predichos.

- 30 Se determinan también los valores del componente de dispersión y los valores CIELab b\* predichos para los Ejemplos Comparativos 1 y 2. El Ejemplo Comparativo 1 es un colorante de antraquinona polimérico azul descrito en el Ejemplo III de USPN-4.127.243, concedida a Farmer. El Ejemplo comparativo 2 es Basic Violet 3, según se describe en la Tabla 2 de la publicación de solicitud núm. US-2005/0288206, concedida a Sadlowski y col.

- 35 Los resultados del ensayo se proporcionan en la Tabla 5 y en la Figura 1. “N/A” indica que no hay datos disponibles.

Tabla 5 – Valores de CIELab b\* predichos en base a los valores del componente de dispersión Parámetro de solubilidad Hansen posterior al aclarado 1

Ejemplo n.º	Valor del componente de dispersión del parámetro de solubilidad Hansen (MPa <sup>0,5</sup> )	Valor de CIELab b* predicho	Valor de CIELab b* medido	Diferencia entre los valores de CIELab b* predicho y medido (%)
Control	25,4	N/A	2,66	N/A
Ejemplo 15	16,8	-6,2	-5,46	12,3
Ejemplo comparativo 1	21,3	-1,7	N/A	N/A
Ejemplo comparativo 2	19,5	-3,5	N/A	N/A

El Ejemplo 11 (Violeta de tiofeno\_5EO\_COCH3) y el Ejemplo 12 (Violeta de tiofeno\_glicidol) de WO-2008/087497 se sintetizan y se someten a ensayo para verificar que el modelo puede explicar los efectos de la funcionalidad de los extremos protegidos de las cadenas poliméricas. El Ejemplo 12 de WO-2008/087497 tiene cuatro grupos hidroxilo, mientras que los agentes de blanqueamiento con grupos terminales EO ó PO tienen solo 2 grupos hidroxilo. El Ejemplo 11 de WO-2008/087497 tiene aproximadamente el mismo tamaño que el Ejemplo 12 de WO-2008/087497, pero los grupos terminales acetato son menos polares que los grupos OH.

La Figura 1 de WO 2008/087497 proporciona una representación gráfica de los datos. La expresión “violeta de tiofeno” se indica como “violeta” y “trifenilmetano” se indica como “TPM” en la Figura 1. Los puntos representan los valores de color CIELab b\* medidos. La línea continua representa la Ecuación 3, que son los datos predichos. La correlación lineal entre el valor de color b\* y  $\delta_d$  sugiere que, cuanto menor es la molécula, mayor es la deposición sobre el polvo de celulosa. El tamaño del compuesto del agente de blanqueamiento puede influenciar su capacidad para acceder y difundirse en los poros del polvo de celulosa. Además, los agentes de blanqueamiento que tienen un grupo protector más polar en las cadenas de la molécula, o los agentes de blanqueamiento que tienen un número mayor de grupos terminales polares, presentan mayor eficacia de azulado. Los cálculos muestran también que los agentes de blanqueamiento que contienen trifenilmetano son agentes de blanqueamiento preferidos.

Formulaciones de detergente ilustrativas

Formulaciones 1b – 1k: Formulaciones de detergente líquido

Las Tablas 6A y 6B proporcionan ejemplos de formulaciones de detergente líquido que incluyen, al menos, un agente de blanqueamiento de la presente invención. Las formulaciones se muestran en la Tabla 6A como Formulaciones 1a-1f y, en la Tabla 6B, 1g como Formulaciones -1l.

Tabla 6A – Formulaciones de detergente líquido que comprenden el agente de blanqueamiento de la invención

Ingrediente	1b	1e
	% en peso	% en peso
alquiléter sulfato sódico	14,4%	5,4%
ácido alquilbencenosulfónico lineal	4,4%	1,3%
alquiletoxilato	2,2%	3,4%
óxido de amina	0,7%	
ácido cítrico	2,0%	1,0%
ácido graso	3,0%	
proteasa	1,0%	
amilasa	0,2%	
lipasa		

<b>Ingrediente</b>	<b>1b</b>	<b>1e</b>
bórax	1,5%	
calcio y formiato de sodio	0,2%	
ácido fórmico		
polímeros etoxilados de amina	1,8%	
poliacrilato sódico		0,2%
copolímero de poliacrilato sódico		
DTPA <sup>1</sup>	0,1%	
DTPMP <sup>2</sup>		
EDTA <sup>3</sup>		0,1%
agente de blanqueamiento fluorescente	0,15%	0,12%
etanol	2,5%	
propanodiol	6,6%	
sorbitol		
etanolamina	1,5%	
hidróxido sódico	3,0%	1,0%
cumensulfonato sódico		
supresor de las jabonaduras de silicona		
perfume	0,3%	0,4%
<b>Ejemplo 15 Tabla 1</b>	0,001%	0,0005%
agua	resto	resto
	100,0%	100,0%

Tabla 6B – Formulaciones de detergente líquido que comprenden el agente de blanqueamiento de la invención

<b>Ingrediente</b>	<b>1g</b>	<b>1k</b>
	% en peso	% en peso
alquiléter sulfato sódico	14,4%	5,4%
ácido alquilbencenosulfónico lineal	4,4%	1,3%
alquiletoxilato	2,2%	3,4%
óxido de amina	0,7%	
ácido cítrico	2,0%	1,0%
ácido graso	3,0%	
proteasa	1,0%	

ES 2 386 873 T3

Ingrediente	1g	1k
amilasa	0,2%	
lipasa		
bórax	1,5%	
calcio y formiato de sodio	0,2%	
ácido fórmico		
polímeros etoxilados de amina	1,8%	
poliacrilato sódico		0,2%
copolímero de poliacrilato sódico		
DTPA <sup>1</sup>	0,1%	
DTPMP <sup>2</sup>		
EDTA <sup>3</sup>		0,1%
agente de blanqueamiento fluorescente	0,15%	0,12%
etanol	2,5%	
propanodiol	6,6%	
sorbitol		
etanolamina	1,5%	
hidróxido sódico	3,0%	1,0%
cumensulfonato sódico		
supresor de las jabonaduras de silicona		
perfume	0,3%	0,4%
<b>Ejemplo 15 Tabla 1</b>	0,01%	0,005%
opacificante <sup>9</sup>		
agua	resto	resto
	100,0%	100,0%

Notas a pie de página para las Formulaciones 1a-I:

- 1 ácido dietilenetriaminopentaacético, sal sódica
- 2 ácido dietilenetriaminopentakismetilfosfónico, sal sódica
- 5 3 ácido etilenediaminetetraacético, sal sódica
- 4 tinte no colorante usado para ajustar el color de la fórmula
- 5 fórmula compacta, envasada como una dosis unitaria en película de poli(alcohol vinílico)
- 6 colorante de antraquinona alcoxilada con eficacia de matizado >10 y eliminación mediante lavado 30%-85%
- 7 colorante de tiofeno alcoxilado con eficacia de matizado >10 y eliminación mediante lavado 30%-85%

8 colorante de trifenilmetano con eficacia de matizado >10 y eliminación mediante lavado 30%-85%

9 Acusol OP301

Formulaciones 2a – 2e: Formulaciones de detergente granulado

5 La Tabla 7 proporciona ejemplos de formulaciones de detergente granulado que incluyen, al menos, un agente de blanqueamiento de la presente invención. Las formulaciones se muestran en la Tabla 7 como Formulaciones 2a– 2e.

Tabla 7 – Formulaciones de detergente granulado que comprenden el agente de blanqueamiento de la invención

Ingrediente	2a	2e
	% en peso	% en peso
alquilbencenosulfonato lineal de Na	3,4%	3,3%
alquilsulfato de Na	4,0%	4,1%
alquilsulfato de Na (ramificado)	9,4%	9,6%
alquiletoxilato		
zeolita tipo A	37,4%	35,4%
carbonato sódico	22,3%	22,5%
sulfato sódico	1,0%	
silicato de sodio		
proteasa	0,1%	0,2%
poliacrilato sódico	1,0%	1,2%
carboximetilcelulosa		
PEG 600		0,5%
PEG 4000		2,2%
DTPA	0,7%	0,6%
agente de blanqueamiento fluorescente	0,1%	0,1%
percarbonato sódico		5,0%
nonanoiloxibencenosulfonato de sodio		5,3%
supresor de las jabonaduras de silicona	0,02%	0,02%
perfume	0,3%	0,3%
<b>Ejemplo 15 Tabla 1</b>	0,004%	0,02%
agua y otros	resto	resto
	100,0%	100,0%

10 Por tanto, la presente invención proporciona un agente de blanqueamiento para sustratos celulósicos que comprende, al menos, un componente cromóforo que comprende un colorante de tipo trifenilmetano y, al menos, un componente polimérico; en donde el agente de blanqueamiento posee un valor del componente de dispersión del parámetro de solubilidad de Hansen inferior o igual a 17 MPa<sup>0,5</sup>. En la presente invención se contempla también un detergente para lavado de ropa que contiene un agente de blanqueamiento de dichas características.

De forma adicional, la presente invención proporciona un agente de blanqueamiento caracterizado por un valor de color CIELab  $b^*$  (" $b$ ") y un valor del componente de dispersión del parámetro de solubilidad de Hansen (" $\delta_d$ ") en el que " $b$ " y " $\delta_d$ " presentan una correlación aproximadamente lineal entre sí según la siguiente ecuación:  $b = 1,00(\delta_d) - 23$ . En la presente invención se contempla también un detergente para lavado de ropa que contiene un agente de blanqueamiento de dichas características.

5  
10 Por lo tanto, se cree que es una ventaja de la presente invención emplear el modelo predictivo para ayudar en la selección de compuestos que contienen cromóforos idealmente apropiados como agentes de blanqueamiento. Los resultados de los ensayos proporcionados en la presente memoria tienden a indicar que la deposición del agente de blanqueamiento sobre el polvo de celulosa puede ser controlada, al menos en parte, por el tamaño del compuesto del agente de blanqueamiento y por su funcionalidad de grupo protector de cadena. Los resultados de los ensayos sugieren también que las moléculas mayores pueden ser demasiado voluminosas como para difundirse en los poros del polvo de celulosa, lo que puede disminuir el efecto de blanqueo tras múltiples ciclos de lavado y/o aclarado.

15 Aunque se han ilustrado y descrito realizaciones particulares de la presente invención, resultará evidente para el experto en la técnica que se pueden realizar otros cambios y modificaciones sin apartarse del alcance de la invención. Por consiguiente, las reivindicaciones siguientes pretenden cubrir todos esos cambios y modificaciones contemplados dentro del ámbito de la presente invención.



**REIVINDICACIONES**

1. Una composición para el cuidado en el lavado de ropa que comprende un ingrediente para el cuidado en el lavado de ropa y un agente de blanqueamiento, comprendiendo dicho agente de blanqueamiento:
  - (a) al menos un componente cromóforo que comprende un colorante de trifenilmetano, y
  - 5 (b) al menos un componente polimérico; en donde el agente de blanqueamiento posee un valor del componente de dispersión del parámetro de solubilidad de Hansen inferior o igual a  $17 \text{ MPa}^{0.5}$ .
2. La composición para el cuidado en el lavado de ropa de la reivindicación 1, en donde el agente de blanqueamiento posee un valor del componente de dispersión del parámetro de solubilidad Hansen de  $12 \text{ MPa}^{0.5}$  a  $17 \text{ MPa}^{0.5}$ .
- 10 3. La composición para el cuidado en el lavado de ropa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agente de blanqueamiento comprende una cadena de polioxialquileo que tiene de 2 a 20 unidades repetitivas.
4. Una composición para el cuidado en el lavado de ropa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agente de blanqueamiento comprende al menos dos grupos hidroxilo, preferiblemente dichos al menos dos grupos hidroxilo son restos hidroxilo primarios.
- 15 5. Una composición para el cuidado en el lavado de ropa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agente de blanqueamiento comprende un colorante polimérico de trifenilmetano alcoxilado.
6. Una composición para el cuidado en el lavado de ropa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el cromóforo del agente de blanqueamiento presenta un espectro de absorbancia en agua de 520 nanómetros a 640 nanómetros.
- 20 7. Una composición para el cuidado en el lavado de ropa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el cromóforo del agente de blanqueamiento presenta un espectro de emisión en agua de 400 nanómetros a 480 nanómetros.