



# OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 



11) Número de publicación: 2 396 146

51 Int. Cl.:

C11D 3/00 (2006.01) C11D 1/83 (2006.01) C11D 17/00 (2006.01) C11D 11/00 (2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

**T3** 

- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 13.06.2006 E 06773044 (0)
   (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 26.09.2012 EP 1896559
- (54) Título: Uso de un producto efervescente para limpiar vajilla manchada mediante lavado a mano
- (30) Prioridad:

29.06.2005 US 695130 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 19.02.2013

(73) Titular/es:

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY (100.0%) One Procter & Gamble Plaza Cincinnati, OH 45202, US

(72) Inventor/es:

SHI, JICHUN; DIRR, PENNY, SUE; SHOWELL, MICHAEL, STANFORD y DENOME, FRANK, WILLIAM

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

# **DESCRIPCIÓN**

Uso de un producto efervescente para limpiar vajilla manchada mediante lavado a mano

#### Campo de la invención

5

10

15

20

25

50

55

La presente invención se refiere al uso de o a un método de uso de un producto efervescente para limpiar vajilla manchada mediante lavado a mano. La composición del producto efervescente se describe más adelante en la presente memoria.

#### Antecedentes de la invención

El lavado de vajilla y de utensilios se lleva a cabo de forma general mediante lavado a mano o mediante un lavavajillas. Las composiciones limpiadoras para lavavajillas son de diversas formas como, por ejemplo, gránulos, geles, y materiales de dosis unitarias (sólidos y geles). El lavado a mano implica diluir un líquido viscoso en un volumen de agua tanto en una pila como en un recipiente del tipo que sea. La suciedad difícil de eliminar de la vajilla como, por ejemplo, la que resulta del cocinado o del horneado es, a menudo, difícil de eliminar mediante lavado a mano. Estas manchas son igualmente difíciles de eliminar de las superficies de la vajilla en un lavavajillas. A menudo, dicha vajilla se remoja durante largos períodos de tiempo y, a continuación, se raspa y/o se restriega para eliminar manchas originadas por el cocinado/horneado. De forma habitual, los materiales para el cepillado y rascado abrasivo como, por ejemplo, cepillos o materiales de lana de acero como, por ejemplo, el comercializado con el nombre Brillo® se utilizan para eliminar manchas resistentes originadas por el cocinado/horneado de las superficies de la vajilla.

En el pasado, se han empleado sistemas efervescentes en tipos específicos de composiciones de limpieza y para la higiene personal. Los productos secos con sistemas efervescentes incluyen limpiadores de dentaduras postizas, limpiadores para inodoros, limpiadores de ventanas, limpiadores de instrumentos médicos, limpiador para uso en joyería y limpiador de palos de golf, detergentes de lavado de ropa y limpiadores de la piel, limpiadores de sistemas de drenaje y detergentes para uso en lavavajillas. También se incluyen formas líquidas, por ejemplo, se han incorporado agentes efervescentes en composiciones detergentes líquidas no acuosas. Además, se han usado sistemas efervescentes, o partes de los mismos, en composiciones limpiadoras de moqueta no detergentes (es decir, no tensioactivas). Además, se han empleado sistemas efervescentes en composiciones limpiadoras de lentes de contacto y otras composiciones detergentes en forma de pastillas. Además, se han empleado sistemas efervescentes en pastas dentales, colutorios (enjuague bucal), dentífrico y productos cosméticos en diversas formas físicas.

30 Se necesita proporcionar un método para usar una composición limpiadora para permitir una simplificación del proceso de lavado a mano tradicional para limpiar los tipos de suciedad más resistentes y para proporcionar la deseada flexibilidad y comodidad de uso para el proceso de lavado a mano tradicional. Dicho método preferiblemente permite al usuario disponer de suficiente flexibilidad para adaptar el lavado de vajillas a su disponibilidad horaria así como facilidad de uso. Como se discute adicionalmente en la presente memoria, un método de remojo asistido, aunque proporciona la limpieza deseada de las suciedades más resistentes y la flexibilidad deseada, puede dar lugar a preocupación por parte de los consumidores tanto por la capacidad de limpieza como por la redeposición de manchas sobre las superficies de la vajilla. Por lo tanto, una necesidad adicional es proporcionar un método para usar una composición limpiadora que proporciona ventajas de limpieza, así como de brillo, a las superficies de la vajilla.

40 En DE-198 56 249 se refiere a un agente limpiador de superficies duras fluido no acuoso que comprende 20%-92% en peso de un sistema efervescente, y 8%-80% en peso de un vehículo líquido no acuoso. En DE-101 26 706 se describe un cuerpo de tipo detergente para lavado manual de vajillas que comprende, al menos, un tensioactivo aniónico, un tensioactivo aniónico, un tensioactivo aniónico, al menos un coadyuvante de la disgregación, en el que el nivel de tensioactivo es de, al menos, 40% en peso. En US-6.683.043 se refiere a un proceso para fabricar componente efervescente que comprende moler una fuente de ácido en bruto para obtener una fuente de ácido en la que, al menos, el 75% tiene un tamaño de partículas de 0,1 micrómetro a 150 micrómetros.

## Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un método de limpieza que comprende las etapas de: (a) añadir un producto soluble en agua efervescente en forma seca y que tiene una densidad de 1,2 a 3 y que comprende un sistema efervescente y un sistema tensioactivo, presente en un nivel de 10% a 40% en peso, preferiblemente, de 10% a 30% en peso del producto efervescente, a un volumen de agua; (b) poner en contacto el volumen de agua con el producto efervescente con la vajilla manchada; (c) remojar la vajilla manchada poniéndola en contacto con el volumen de agua que contiene el producto efervescente durante un período de tiempo deseado; (d) de forma opcional, frotar con un paño la vajilla tras el período de tiempo deseado; (e) opcionalmente, aclarar la vajilla con agua tras el período de tiempo deseado; en el que el producto efervescente se añade de modo que la concentración del producto efervescente es de entre 0,1 g/l y 500 g/l y se obtiene un pH de 6 a 10.

La presente invención, además, se refiere al uso de un producto efervescente que comprende un sistema efervescente, un sistema tensioactivo y, opcionalmente, otros componentes para limpiar una carga ligera o cotidiana de la vajilla manchada.

#### Descripción detallada de la invención

10

15

25

35

50

5 "Efervescente" en la presente memoria incluye, aunque no de forma limitativa, la formación de gas, burbujas de gas, espuma, espuma de tipo mousse, etc., del sistema efervescente como se describe en la presente memoria.

En la presente memoria, el término "vajilla" o "platos" significa vajilla, cubertería y cristalería de cualquier tipo (platos llanos, platos hondos, vasos, jarras), utensilios de cocina (ollas, cacerolas y sartenes, bandejas para el horno), material de vidrio, artículos de mesa de plata o cubertería y cubiertos, tabla de cortar, equipos para preparar los alimentos, etc., lavados antes o después de estar en contacto con los alimentos, usados en un proceso de preparación de alimentos y/o para servir los alimentos.

En la presente memoria "carga ligera de vajilla" significa la siguiente cantidad y tipo de vajilla: 2 platos llanos (30,5 cm de diámetro), 1 plato para ensalada (12 cm de diámetro), 2 platos hondos (12,5 cm de diámetro, 4,5 cm de profundidad), 2 vasos (250 ml de capacidad), 2 tazones (250 ml de capacidad), 2 sets de artículos de mesa de plata (cucharas, tenedores, cuchillos), 1 cucharón de plata y 1 cuchara para remover de plástico. "Carga cotidiana de vajilla" significa todos los artículos de la "carga ligera", más 1 sartén (de aluminio, 21 cm de diámetro), 1 fuente para el horno (de Pyrex<sup>®</sup>; 20 cm por 20 cm), 1 olla (de aluminio, 12,5 cm de diámetro, 6 cm de profundidad), y 1 recipiente de plástico (redondo, 500 ml de volumen).

En la presente memoria "suciedad" o "suciedad difícil" se refiere a la suciedad presente en la vajilla descrita más adelante en el apartado correspondiente al método de ensayo, incluidos preparado de tipo papilla a base de harina de avena, copos de maíz, macarrones y queso, aderezo para ensalada italiana, puré de patatas, hamburguesa, salsa de tomate, leche, café, y grasa de hamburguesa.

En la presente memoria "seco" significa que un material como, por ejemplo, el producto efervescente, está prácticamente exento de agua, es decir, que no se ha añadido ni hay presente agua, aparte de la humedad de las propias materias primas. De forma típica, el nivel de agua es inferior al 10% en peso de la materia total y, preferiblemente, inferior al 5% en peso de la materia total.

En la presente memoria "húmedo" significa que un material comprende un nivel de agua del 10% en peso del material.

En la presente memoria "sustrato de material no tejido" puede comprender cualquier lámina o banda de material no tejido diseñada de forma convencional que tenga características de gramaje, calibre (espesor), absorbencia y de resistencia adecuadas. Los ejemplos de sustratos de material no tejido comercialmente disponibles adecuados incluyen los comercializados bajo el nombre comercial SONTARA® por DuPont y POLYWEB® por James River Corp.

En la presente memoria "un volumen de agua" puede ser cualquier volumen de agua al que pueda añadirse el producto efervescente de modo que la concentración del producto efervescente sea de entre 0,1 g/l y 500 g/l, por ejemplo, 0,1 g/l y 300 g/l, por ejemplo, de 0,1 g/l a 100 g/l. Entre los ejemplos no limitativos se incluyen cuencos o pilas de agua, cubos, barreños, ollas, vasos, o cualquier otro utensilio que pueda contener más de 50 ml de agua, por ejemplo, de 50 ml a 20 l de agua.

En la presente memoria, los términos "espuma" y "jabonaduras" se utilizan indistintamente e indican burbujas de gas unidas y suspendidas en una fase líquida.

En la presente memoria se incorporan y se incluyen, como si estuvieran escritos expresamente en la presente memoria, todos los intervalos de números cuando se escriben del siguiente modo: "de X a Y". Debe entenderse que cada límite indicado a lo largo de esta memoria descriptiva incluirá cada uno de los límites inferiores o superiores, según sea el caso, como si dicho límite inferior o superior estuviera escrito expresamente en la presente memoria. Todos los intervalos ofrecidos a lo largo de esta memoria descriptiva incluirán cualquier intervalo más estrecho comprendido dentro de dicho intervalo más amplio, como si dichos intervalos más estrechos estuvieran expresamente escritos en la presente memoria.

Salvo que se indique lo contrario, el porcentaje en peso se refiere al porcentaje en peso de la composición detergente líquida. Todas las temperaturas, salvo que se indique lo contrario, son en grados Celsius.

La presente invención se refiere al uso de un producto efervescente que comprende un sistema efervescente y un sistema tensioactivo para limpiar vajilla manchada en un volumen de agua. Pueden utilizarse componentes opcionales adicionales como, por ejemplo, aglutinantes, sistemas de blanqueo, enzimas, y polímeros para la liberación de suciedad.

La presente invención se refiere a un método de limpieza que tiene las etapas de añadir vajilla manchada a un volumen de agua; añadir un producto efervescente al volumen de agua; y remojar la vajilla manchada en el volumen

de agua con el producto efervescente durante un período de tiempo deseado. El método además comprende opcionalmente frotar la vajilla con un paño, pulverizar la vajilla, y/o aclarar la vajilla tras el período de tiempo deseado.

La presente invención también se refiere al método de limpieza de vajilla manchada. El método incluye, en primer lugar, la conformación del producto efervescente, incluido el producto efervescente, en un envasado. Adición por parte del consumidor del producto efervescente a un volumen de agua. Permitir que el producto efervescente permanezca en el volumen de agua, colocando a continuación la vajilla manchada en el volumen de agua durante un período de tiempo deseado. Finalmente, eliminar mediante aclarado cualquier residuo que quede en la vajilla con cantidades generosas de agua.

La presente invención también se refiere a un método de remojo de una carga ligera de vajilla manchada. La presente invención también se refiere a un método para proporcionar brillo a la vajilla manchada.

El volumen de agua puede estar contenido en un barreño, cubo, olla, vaso o cuenco. El volumen de agua es superior a 50 ml, por ejemplo, de 1000 ml a 20.000 ml, de forma más típica de 5000 ml a 15.000 ml de agua en un barreño, cubo, olla, vaso o cuenco. El agua puede ser de cualquier fuente de agua, por ejemplo cualquier fuente de agua municipal, comercial, doméstica u otra disponible.

El producto efervescente puede contener suficientes sustancias activas, de modo que las sustancias activas estén presentes a un nivel de 0,1 g/l a 500 g/l, por ejemplo, de 0,5 g/l a 300 g/l, de forma adicional de 1 g/l a 100 g/l tras el período de tiempo deseado. El pH resultante del producto efervescente en el volumen de agua debería de ser de 6 a 10. Las sustancias activas pueden incluir el tensioactivo y cualquier otro componente opcional descrito en la presente memoria. Preferiblemente, el producto está prácticamente exento de materiales de tipo fosfato. En la presente memoria "prácticamente exento" significa que el material indicado está presente a niveles inferiores a 0,5% en peso del producto, por ejemplo, menos de 0,1% en peso, de forma adicional, por ejemplo, 0,05% en peso del producto efervescente.

El producto efervescente de la presente invención está en forma seca, incluidos, aunque no de forma limitativa, comprimidos, anillos, discos, estrellas, esferas, barritas, pellets, cintas, briquetas, lengüetas, gránulos, polvos, pastillas, escamas, bolsitas, perlas, bolitas.

Las formas secas, por ejemplo, las pastillas, deberían formularse y/o fabricarse de modo que experimenten suficiente fuerza ascensional de modo que, al menos, permanezcan suspendidas en el agua, en lugar de flotar sobre la superficie del agua, lo que causaría la gelificación de la forma seca en la superficie del agua. La densidad de la forma seca es de entre 1,2 y 3, preferiblemente de entre 1,2 y 1,5.

El producto efervescente debería ser soluble en agua y capaz de disolverse completamente en un volumen suficiente de agua en un período de tiempo deseado. El producto efervescente también debería ser capaz de proporcionar un "arranque" de la efervescencia para indicar al usuario que se está produciendo la disolución. En la presente memoria "período de tiempo deseado" significa entre 0,5 y 60 minutos, preferiblemente de 0,5 a 20 minutos, preferiblemente de 0,5 a 10 minutos. En la presente memoria "arranque" significa que, tras la adición de un volumen de agua, el producto efervescente libera gases inmediatamente, de modo que un usuario puede visualizar la efervescencia.

# Sistema efervescente

5

15

20

30

35

40

45

50

55

El producto efervescente según la presente invención comprende un sistema efervescente. El sistema efervescente resulta en una producción muy rápida de gas, por ejemplo, dióxido de carbono, y por lo tanto en una dispersibilidad y velocidad de disolución de la composición acelerada. El sistema efervescente puede comprender (1) una combinación de ácido y de carbonato para los productos efervescentes secos y productos efervescentes líquidos (véase US-6.699.828 B1), (2) puede comprender un sistema de gas a presión para productos efervescentes líquidos como, por ejemplo, los descritos en US-3.947.567, (3) sistemas de gas no presurizados como, por ejemplo, los descritos en WO 2004092318 A1, (4) sistema de gas a presión o sistema efervescente para geles o pastas como, por ejemplo, los descritos en US-6.010.683, (5) un disolvente o sistema disolvente como sistema efervescente o con un sistema efervescente como, por ejemplo, el descrito en WO 2004/106477 A1, WO 2004/048505 A1 y US-6.440.906 B1 para líquidos; (6) pares de un catalizador de tipo ion de metal/sustrato que incluyen, por ejemplo, hierro y percarbonato y/o perborato, cinc y dietiloxaloacetato, manganeso y dietiloxaloacetato, y manganeso y ácido carboxílico como se describe en US-20030191043 A1; (7) un material de tipo óxido inorgánico, p. ej., tamices moleculares microporosos que tienen suficiente gas absorbido, de modo que, cuando están contenidos en una composición prácticamente anhidra que se pone en contacto con el agua, se produce la liberación del gas absorbido para proporcionar un efecto efervescente como, por ejemplo, el descrito en US-4.592.855, (8) y un sólido gasificado soluble en agua, encapsulante de gases, por ejemplo, dióxido de carbono, en una matriz sólida de materiales solubles en agua como, por ejemplo, azúcar, glucosa, y lactosa para productos efervescentes sólidos. Véase US-6.358.493 B1 y US-6.310.014 B1. Los sólidos gasificados pueden contener pequeñas bolsitas de dióxido de carbono a presiones que superan varios cientos de libras por pulgada cuadrada. Si el material soluble en agua se coloca en agua, disolviendo con ello la estructura sólida, o si el material soluble en agua es abrasado mecánicamente, rompiendo con ello la estructura de matriz sólida, el gas a presión es liberado con un sonido parecido a un "pop".

#### Ácidos

15

20

25

Los ácidos adecuados tienen un pKa de 1 a 10. Entre los ejemplos no limitativos para su uso en la presente invención se incluyen ácidos orgánicos, minerales o inorgánicos, sales o derivados de las mismas, o una mezcla de los mismos. Puede preferirse que los ácidos sean ácidos monoprotónicos, diprotónicos o triprotónicos. Tales ácidos incluyen ácidos monocarboxílicos o policarboxílicos, preferiblemente ácido cítrico, ácido adípico, ácido glutárico, ácido 3-cetoglutárico, ácido citramálico, ácido tartático, ácido maléico, ácido fumárico, ácido málico, ácido succínico y ácido malónico. Estos ácidos se usan preferiblemente en sus formas ácidas y puede preferirse el uso de sus formas anhidras o mezclas de las mismas. Los derivados incluyen asimismo ésteres de los ácidos. En US-6.440.926 se describe el uso de ácido tartárico, maleico y, en particular, de ácido málico como ácidos para obtener una mayor estabilidad física y/o química tras períodos de almacenamiento prolongados. También es adecuado para su uso en la presente invención el ácido sulfámico.

El ácido está preferiblemente presente a un nivel de 0,1% a 99% en peso del gránulo total, preferiblemente de 3% a 75%, más preferiblemente de 5% a 60% y, con máxima preferencia, de 15% a 50%.

### Fuente de carbonato

Otra característica de un sistema de ácido y de carbonato es una fuente de carbonato, incluidas sales de carbonato, bicarbonato y percarbonato, en particular bicarbonato y/o carbonato. Los bicarbonatos adecuados para su uso en la presente invención incluyen carbonato y carbonato ácido de potasio, litio, sodio y similares, siendo los carbonatos de sodio y de potasio los preferidos. Los bicarbonatos adecuados para su uso en la presente invención incluyen cualquier sal de metal alcalino de bicarbonato como litio, sodio, potasio y similares, siendo los bicarbonatos de sodio y potasio los preferidos. Puede preferirse el bicarbonato al carbonato porque es más efectivo en peso, es decir, para un mismo peso, el bicarbonato es un "depósito" de CO<sub>2</sub> superior al carbonato. Sin embargo, la elección de carbonato o bicarbonato o mezclas de los mismos puede realizarse en función del pH deseado en el medio acuoso en el que se disuelven los materiales efervescentes. Si se desea, por ejemplo, un pH relativamente alto en el medio acuoso (por ejemplo, un pH superior a 9,5) puede ser preferible usar solo carbonato o usar una combinación de carbonato y bicarbonato en la que el nivel de carbonato sea superior al nivel de bicarbonato, de forma típica en una relación de peso de carbonato a bicarbonato de 0,01 a 10, más preferiblemente de 0,1 a 5 y, con máxima preferencia, de 0,1 a 2.

La fuente de carbonato está preferiblemente presente a un nivel de 0,1% a 99%, en peso del total, preferiblemente de 30% a 95%, más preferiblemente de 45% a 85% y, con máxima preferencia, de 50% a 80%.

Puede conseguirse un arranque de efervescencia tras la adición inicial del producto efervescente al volumen de agua mediante el uso del sistema efervescente con un adyuvante de la disolución opcional como, por ejemplo, los descritos en US-6.232.284 B1, US-6.169.062 B1, US-20030158073 A1, y EP-0.985.023 A1.

## 35 Tensioactivo

El tipo y cantidad de tensioactivo del producto efervescente debe escogerse para lograr el nivel de limpieza deseado y para lograr la disolución en un período de tiempo deseado. El tensioactivo está presente en un nivel de 10% a 40% en peso, preferiblemente de 10% a 30% en peso del producto efervescente. En una realización, si se utiliza un sistema efervescente de tipo ácido y carbonato, deberá alcanzarse un compromiso entre la cantidad de tensioactivo y sistema efervescente, puesto que el tensioactivo tiende a interferir con el sistema efervescente.

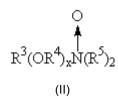
#### Tensioactivos de tipo óxido de amina

Un componente usado en el uso de la presente invención contiene óxidos de amina lineales, ramificados y ramificados a mitad de la cadena. Los óxidos de amina, para su uso en la presente invención, incluyen óxidos de amina solubles en agua que contienen un resto alquilo  $C_{8-18}$  lineal y/o ramificado (incluido con ramificación a mitad de cadena) y 2 restos seleccionados del grupo que consiste en grupos alquilo  $C_{1-3}$  y grupos hidroxialquilo  $C_{1-3}$ ; óxidos de fosfina solubles en agua que contienen un resto alquilo  $C_{10-18}$  y 2 restos seleccionados del grupo que consiste en grupos alquilo  $C_{1-3}$  y grupos hidroxialquilo  $C_{1-3}$ ; y sulfóxidos solubles en agua que contienen un resto alquilo  $C_{10-18}$  y un resto seleccionado del grupo que consiste en restos alquilo  $C_{1-3}$  e hidroxialquilo  $C_{1-3}$ .

Los tensioactivos de tipo óxido de amina preferidos tienen la fórmula (II):

50

45



en la que  $R^3$  de fórmula (II) es un alquilo  $C_{8-22}$  lineal o ramificado, hidroxialquilo  $C_{8-22}$ , grupo alquilfenilo  $C_{8-22}$ , y mezclas de los mismos;  $R^4$  de fórmula (II) es un grupo alquileno  $C_{2-3}$  o hidroxialquileno  $C_{2-3}$  o mezclas de los mismos; x es de 0 a 3; y cada  $R^5$  de fórmula (I) es un grupo alquilo  $C_{1-3}$  o hidroxialquilo  $C_{1-3}$  o un grupo poli(óxido de etileno) que contiene de 1 a 3 grupos óxido de etileno. Los grupos  $R^5$  de fórmula (II) pueden estar unidos entre sí, p. ej., mediante un átomo de oxígeno o de nitrógeno, formando una anillo. En la presente memoria "ramificado" significa un resto alquilo  $C_{1-}C_{11}$ .

En la presente memoria "ramificado en mitad de la cadena" significa que el óxido de amina tiene n₁ átomos de carbono con una ramificación alquilo en el resto alquilo que tiene n₂ átomos de carbono. La ramificación alquilo está ubicada en el carbono α a partir del nitrógeno situado en el resto alquilo. Este tipo de ramificación del óxido de amina también se conoce en la técnica como un óxido de amina interno. La suma total de n₁ y n₂ es de 10 a 24 átomos de carbono, preferiblemente de 12 a 20, y más preferiblemente de 10 a 16. El número de átomos de carbono para el resto alquilo (n₁) debe ser aproximadamente el mismo número de átomos de carbono que en el alquilo (n₂) ramificado de forma que el resto alquilo y el alquilo ramificado sean simétricos. En la presente memoria "simétrico" significa que | n₁-n₂ | es inferior o igual a 5, preferiblemente 4 y con máxima preferencia de 0 a 4, átomos de carbono en al menos 50% en peso, más preferiblemente al menos 75% en peso a 100% en peso de los óxidos de amina ramificados en mitad de la cadena para su uso en la presente invención.

El óxido de amina además comprende dos restos seleccionados, independientemente entre sí, de un grupo alquilo  $C_{1-3}$ , un grupo hidroxialquilo  $C_{1-3}$  o un grupo poli(óxido de etileno) que contiene una media de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 grupos óxido de etileno. Preferiblemente los dos restos se seleccionan de un alquilo  $C_{1-3}$ , más preferiblemente ambos se seleccionan como un alquilo  $C_1$ .

Estos tensioactivos de tipo óxido de amina incluyen, en particular, óxidos de alquil  $C_{10}$ - $C_{18}$ -dimetil-amina y óxidos de alcoxi  $C_8$ - $C_{12}$ -etil-hidroxi-etil-amina. Los óxidos de amina preferidos incluyen óxidos de alquildimetilamina lineales y/o ramificados  $C_{10}$ ,  $C_{10}$ - $C_{12}$ , y  $C_{12}$ - $C_{14}$ .

Al menos un óxido de amina estará presente en el producto efervescente de 0,1% a 15%, más preferiblemente, al menos, de 0,2% a 12% en peso del producto efervescente. Con máxima preferencia, el óxido de amina está presente en el producto efervescente de 1% a 8% en peso del producto efervescente.

# Tensioactivos no iónicos

5

20

25

35

40

45

Opcionalmente el tensioactivo no iónico, si está presente en el producto efervescente, está presente en una cantidad eficaz, más preferiblemente de 0,1% a 20%, incluso más preferiblemente 0,1% a 15%, aún más preferiblemente todavía de 0,5% a 10%, en peso del producto efervescente.

Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen los productos de condensación de alcoholes alifáticos con de 1 a 25 moles de óxido de etileno. La cadena alquílica del alcohol alifático puede ser lineal o ramificada, primaria o secundaria y, generalmente contiene de 8 a 22 átomos de carbono. Se prefieren especialmente los productos de condensación de alcoholes que tienen un grupo alquilo con de 10 a 20 átomos de carbono y de 2 a 18 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. También son adecuados los alquilpoliglicósidos que tienen la fórmula  $R^2O(C_nH_{2n}O)t(glicosilo)x$  (fórmula (III)), en donde  $R^2$  de la fórmula (III) se selecciona del grupo que consiste en alquilo, alquilfenilo, hidroxialquilo, hidroxialquilfenilo, y mezclas de los mismos, en donde los grupos alquilo contienen de 10 a 18, preferiblemente de 12 a 14, átomos de carbono; n de la fórmula (III) es 2 ó 3, preferiblemente 2; t de la fórmula (III) es de 0 a 10, preferiblemente 0; y x de la fórmula (III) es de 1,3 a 10, preferiblemente de 1,3 a 3 y con máxima preferencia de 1,3 a 2,7. El glicosilo deriva preferiblemente de la glucosa. Para preparar estos compuestos se forma primero el alcohol o el alcohol alquilpolietílico y después se hace reaccionar este con glucosa o con una fuente de glucosa para formar el glucósido (unión en la posición 1). Las unidades glicosilo adicionales pueden entonces ser unidas entre su posición 1 y las unidades glicosilo precedentes en las posiciones 2-, 3-, 4- y/ó 6-, de preferencia predominantemente en la posición 2-.

Son también adecuados los tensioactivos de tipo amida de ácido graso que tienen la fórmula (IV):

$$R^{6}CN(R^{7})$$

en donde  $R^6$  de la fórmula (IV) es un grupo alquilo que contiene de 7 a 21, preferiblemente de 9 a 17, átomos de carbono y cada  $R^7$  de la fórmula (IV) se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno alquilo  $C_1$ - $C_4$  hidroxialquilo  $C_1$ - $C_4$  y -( $C_2$ H<sub>4</sub>O)<sub>x</sub>H donde x de la fórmula (IV) varía de 1 a 3. Las amidas preferidas son amidas de amoníaco  $C_8$ - $C_{20}$ , monoetanolamidas, dietanolamidas e isopropanolamidas.

5 De forma típica, si están presentes, los tensioactivos no iónicos comprenden de 0,01% a 20%, preferiblemente de 0,5% a 10%, en peso del producto efervescente.

# Tensioactivos anfolíticos

Otros ejemplos no limitativos de tensioactivos detersivos anfóteros adecuados que son opcionales en la presente invención incluyen amidopropilbetaínas y derivados de aminas secundarias y terciarias alifáticas o heterocíclicas en donde el resto alifático puede ser de cadena lineal o ramificada y en donde uno de los sustituyentes alifáticos contiene de 8 a 24 átomos de carbono y al menos un sustituyente alifático contiene un grupo aniónico soluble en agua.

De forma típica, si están presentes, los tensioactivos anfolíticos comprenden de 0,01% a 20%, preferiblemente de 0,5% a 10%, en peso del producto efervescente.

#### 15 Tensioactivos aniónicos

10

20

35

Los tensioactivos aniónicos son componentes preferidos de los productos efervescentes de la presente invención. Entre los tensioacitvos aniónicos adecuados para usar en los productos efervescentes de la presente invención se incluyen sales solubles en agua o ácidos de hidrocarbilo  $C_6$ - $C_{20}$  lineal o ramificado, preferiblemente un alquilo (parafina u olefina), hidroxialquilo o alquilarilo, que tiene un componente de tipo hidrocarbilo  $C_{10}$ - $C_{20}$ , más preferiblemente un alquilo o hidroxialquilo  $C_{10}$ - $C_{16}$ , sulfato o sulfonatos. Los contraiones adecuados incluyen hidrógeno, catión de metal alcalino o amonio o amonio sustituido, pero preferiblemente sodio.

Si la cadena hidrocarbilo es ramificada, preferiblemente comprende unidades de ramificación alquil  $C_{1-4}$ . El porcentaje medio de ramificación del tensioactivo aniónico es preferiblemente mayor que 30%, más preferiblemente de 35% a 80% y con máxima preferencia de 40% a 60%, de las cadenas hidrocarbilo totales.

Los tensioactivos de alquil glicerilsulfonato y/o tensioactivos de alquil gliceril sulfato generalmente usados tienen un elevado contenido en monómero (superior al 60%, en peso del tensioactivo de tipo alquilglicerolsulfonato). En la presente memoria "oligómero" incluye dímeros, trímeros, cuadrímeros y oligómeros hasta los heptámeros de tensioactivos de tipo alquilglicerilsulfonato y/o tensioactivos de tipo alquilglicerilsulfato. La minimización del contenido de monómeros puede ser de 0% en peso a 60% en peso, de 0% en peso, de 0% en peso, de 0% en peso a 50% en peso, de 0% en peso a 30% en peso del tensioactivo de tipo alquilglicerilsulfonato y/o tensioactivo de tipo alquilglicerilsulfato presentes.

El tensioactivo de tipo alquilglicerilsulfonato y/o tensioactivo de tipo alquilglicerilsulfato para su uso en la presente invención contiene los tensioactivos que tienen una longitud de cadena alquílica de  $C_{10-40}$ ,  $C_{10-22}$ ,  $C_{12-18}$ , y  $C_{16-18}$ . La cadena alquílica puede ser ramificada o lineal, en donde si las ramificaciones están presentes, estas comprenden un resto alquilo  $C_{1-4}$ , tal como metilo  $(C_1)$  o etilo  $(C_2)$ . Por lo general, las estructuras de los oligómeros de tensioactivo de tipo alquil glicerilsulfonato adecuadas que se pueden usar en la presente memoria incluyen (A) dímeros; (B) trímeros, y (C) tetrámeros:

El experto en la técnica reconocerá que el contraión puede ser sustituido por otros cationes solubles adecuados diferentes al sodio mostrado anteriormente. R en las anteriores estructuras (A)-(C) es de  $C_{10-40}$ ,  $C_{10-22}$ ,  $C_{12-18}$  y  $C_{16-18}$ . La cadena alquílica puede ser ramificada o lineal, en donde si las ramificaciones están presentes, estas comprenden un resto alquilo  $C_{1-4}$ , tal como metilo  $(C_1)$  o etilo  $(C_2)$ . El experto en la técnica también reconocerá que los correspondientes oligómeros de tensioactivo de tipo alquilglicerilsulfato también pueden tener estructuras similares siendo el resto  $SO_3^-$  un resto  $OSO_3^-$ .

El contenido de oligómero del tensioactivo de tipo alquilglicerilsulfonato y/o del tensioactivo de tipo alquilglicerilsulfato puede ser de entre 40% en peso y 100% en peso, entre 45% en peso y 100% en peso, entre 50% en peso y 100% en peso, entre 70% en peso y 100% en peso, del tensioactivo de tipo alquilglicerolsulfonato y/o del tensioactivo de tipo alquilglicerilsulfato. En la presente memoria, "contenido de oligómero" significa la suma de los oligómeros del tensioactivo de tipo alquilglicerilsulfonato y/o los oligómeros del tensioactivo de tipo alquilglicerilsulfato, tales como dímeros, trímeros, cuadrímeros y superiores (heptámeros) presentes en el tensioactivo de tipo alquilglicerilsulfonato y/o en el tensioactivo de tipo alquilglicerilsulfato. Más en particular, y como se muestra a continuación en la Tabla I, los ejemplos no limitativos de contenidos de oligómero de tensioactivo de tipo alquilglicerilsulfonato muestran el % en peso de oligómeros presentes y la minimización del contenido de monómeros del tensioactivo de tipo alquilglicerilsulfonato.

El tensioactivo aniónico está presente, opcionalmente, a un nivel de al menos 10%, más preferiblemente de 10% a 40% y, con máxima preferencia, de 10% a 30% en peso del producto efervescente.

# Tensioactivos no iónicos

5

10

15

20

25

30

35

40

Los tensioactivos no iónicos son componentes opcionales de los productos efervescentes de la presente invención. Los tensioactivos no iónicos adecuados de uso en los productos efervescentes en la presente invención incluyen alquil polisacáridos descritos en US-4.565.647, concedida a Llenado el 21 de enero de 1986, y tienen un grupo hidrófobo que contiene de 6 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 16 átomos de carbono, y un polisacárido, p. ej., un grupo hidrófilo poliglicósido, que contiene de 1,3 a 10, preferiblemente de 1,3 a 3, con máxima preferencia de 1,3 a 2,7 unidades sacárido. Se puede utilizar cualquier sacárido reductor que contenga 5 ó 6 átomos de carbono, por ejemplo los restos glucosilo pueden estar sustituidos por restos glucosa, galactosa y galactosilo. (Opcionalmente, el grupo hidrófobo está fijado en las posiciones 2-, 3-, 4-, etc., proporcionando así una glucosa o galactosa en oposición a un glucósido o galactósido). Los enlaces entre sacáridos pueden estar, por ejemplo, entre la posición 1 de las unidades sacárido adicionales y las posiciones 2-, 3-, 4- y/o 6- de las unidades sacárido precedentes.

Los alquilpoliglicósidos preferidos tienen la fórmula  $R^2O(C_nH_{2n}O)_t(glicosilo)_x$ , en la que  $R^2$  se selecciona del grupo que consiste en alquilo, alquilfenilo, hidroxialquilo, hidroxialquilfenilo, y mezclas de los mismos en las que los grupos alquilo contienen de 10 a 18, preferiblemente de 12 a 14, átomos de carbono; n es 2 ó 3, preferiblemente 2; t es de 0 a 10, preferiblemente 0; y x es de 1,3 a 10, preferiblemente de 1,3 a 3, con máxima preferencia de 1,3 a 2,7. El glicosilo deriva preferiblemente de la glucosa. Para preparar estos compuestos, se forma primero el alcohol o el alquilpolietoxi-alcohol y luego se hace reaccionar con glucosa o una fuente de glucosa para formar el glucósido (fijación en la posición 1-). Las unidades glicosilo adicionales pueden unirse entonces entre su posición 1- y las posiciones 2-, 3-, 4- y/o 6- de las unidades glicosilo precedentes, preferible y predominantemente en la posición 2-.

## Aglutinante opcional

5

10

25

30

35

40

45

50

55

El aglutinante, si está presente, puede estar presente en una cantidad de 1% a 5% en peso total del producto efervescente. En una realización preferida, el aglutinante es 3% en peso del producto efervescente. El aglutinante que puede usarse se selecciona, aunque no de forma limitativa, de los siguientes: polietilenglicol, sorbitol, maltodextrina o azúcares (p. ej., lactosa, sacarosa). Otros aglutinantes adecuados son los conocidos por el experto en la técnica e incluyen tensioactivos aniónicos como alquilo  $C_6$ - $C_{20}$  o alquilarilsulfonatos o sulfatos, preferiblemente alquilbencenosulfonatos  $C_8$ - $C_{20}$ , tensioactivos no iónicos, preferiblemente alcoholes etoxilados  $C_{10}$ - $C_{20}$  que contienen de 5-100 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. De entre estos, son preferidos el alcohol sebácico (TA) etoxilado con 25 moles de óxido de etileno por mol de alcohol (TA(EO) $_{25}$ ) o 50 moles de óxido de etileno por mol de alcohol (TA(EO) $_{25}$ ). Otros aglutinantes preferidos incluyen materiales poliméricos como las polivinilpirrolidonas con un peso molecular medio de 12.000 a 700.000 y polietilenglicoles con un peso medio de 600 a 10.000. Otros aglutinantes además incluyen monoéteres y diéteres  $C_{10}$ - $C_{20}$ , así como ácidos grasos  $C_{10}$ - $C_{20}$ .

## Polímeros de suspensión de suciedad opcionales

La composición comprende de 0,01% a 4% en peso de un polímero suspensor de la suciedad seleccionado de poliésteres, policarboxilatos, materiales basados en sacáridos, celulosas modificadas, polietileniminas modificadas, hexametilendiamina modificada, poliamidoaminas, poliaminoaminas ramificadas, polímeros etoxilados de poliamina hidrófoba, poliaminoácidos, y mezclas de los mismos. El grado de polimerización de estos materiales, que se expresa más fácilmente en términos de peso molecular promedio en peso, no es crítico siempre que el material tenga la solubilidad en agua deseada y la capacidad de suspender la suciedad. Los polímeros adecuados tendrán, por lo general, una solubilidad en agua mayor de 0.3% a las temperaturas de uso normal.

## Poliésteres

Los poliésteres del ácido tereftálico y de otros ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen propiedades de liberación de suciedad tales como los polímeros de tereftalato de polietileno/tereftalato de polioxietileno y tereftalato de polietileno/polietilenglicol, entre otros polímeros de poliéster, se pueden utilizar como el polímero suspensor de la suciedad de la presente composición.

Los poliésteres con peso molecular superior (p. ej., de 40.000 a 50.000 P.M.) que contienen unidades aleatorias de tereftalato de etileno/tereftalato de polietilenglicol (PEG) se han utilizado como compuestos para liberar la suciedad en composiciones detergentes para lavado de ropa. Véase US-3.962.152 y US-3.959.230. Los oligómeros de éster de tereftalato lineales sulfonados se describen en US-4.968.451. En US-4.427.557 se describen copoliésteres de bajo peso molecular (P.M. 2000 a 10.000) que se pueden utilizar en dispersiones acuosas para transmitir propiedades de liberación de suciedad a las fibras de poliéster. Los copoliésteres se han formado por reacción entre etilenglicol, un PEG que tiene un peso molecular promedio de 200 a 1000, un ácido dicarboxílico aromático (p. ej., tereftalato de dimetilo) y un ácido dicarboxílico aromático sulfonado (p. ej., 5-sulfoisoftalato de dimetilo). El PEG se puede sustituir en parte por monoalquiléteres de PEG tales como los éteres de metilo, etilo y butilo.

Poliésteres formados de: (1) etilenglicol, 1,2-propilenglicol o una mezcla de los mismos; (2) un polietilenglicol (PEG) terminalmente protegido en un extremo con un grupo alquilo C 1 -C<sub>4</sub>; (3) un ácido dicarboxílico (o su diéster) y; opcionalmente, (4) una sal de metal alcalino de ácido dicarboxílico aromático sulfonado (o su diéster) o, si se desea obtener poliésteres ramificados, un ácido dicarboxílico (o su éster). Los polímeros de tipo poliéster de bloques se describen más detalladamente en US-4.702.857.

En US-4.201.824 se describen poliuretanos hidrófilos que tienen propiedades antiestáticas útiles en composiciones detergentes. Estos poliuretanos se forman a partir del producto de reacción de una base de poliésteres con un prepolímero de isocianato (producto de reacción de diisocianato y macrodiol).

En EP-0752468 B1 se describe un copolímero soluble en agua que proporciona propiedades de liberación de suciedad cuando se incorpora a una composición detergente para lavado de ropa, comprendiendo el copolímero unidades monoméricas de poli(etilenglicol) y/o poli(etilenglicol) terminalmente protegido y unidades monoméricas de uno o más ácidos dicarboxílicos aromáticos, caracterizado por que el copolímero comprende unidades monoméricas de poli(etilenglicol) y/o poli(etilenglicol) terminalmente protegidas; unidades monoméricas de uno o más ácidos dicarboxílicos aromáticos en los que la parte aromática está opcionalmente sulfonada; y unidades monoméricas derivadas de un poliol que tiene, al menos, 3 grupos hidroxilo,

# Policarboxilatos

La presente composición puede comprender un polímero o copolímero de policarboxilato que comprende un monómero de ácido carboxílico. Se puede preparar un polímero de ácido carboxílico soluble en agua mediante polimerización de un monómero de ácido carboxílico o copolimerizando dos monómeros, tal como un monómero hidrófilo insaturado y un monómero hidrófilo oxialquilado. Entre los ejemplos de monómeros hidrófilos insaturados se incluyen ácido acrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido metacrílico, ésteres de metacrilato y ésteres de metacrilato sustituidos, acetato de vinilo, alcohol vinílico, éter metilvinílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido

vinilacético y vinilsulfonato. El monómero hidrófilo puede copolimerizarse adicionalmente con monómeros oxialquilados tales como etileno u óxido de propileno. La preparación de monómeros oxialquilados se describe en US-5.162.475 y US-4.622.378. El monómero oxialquilado hidrófilo tiene una solubilidad de aproximadamente 500 gramos/litro, más preferiblemente aproximadamente 700 gramos/litro en agua. El monómero hidrófilo insaturado puede además estar injertado con materiales hidrófobos, tales como bloques de polialquilenglicol. Consultar, por ejemplo, los materiales descritos en US-5.536.440, US-5.147.576, US-5.073.285, US-5.534.183 y WO 03/054044.

Otros policarboxilatos poliméricos que son adecuados incluyen, por ejemplo, los polímeros descritos en US-5.574.004 Dichos polímeros incluyen homopolímeros y/o copolímeros (compuestos de dos o más monómeros) de un monómero ácido alfa, beta-etilénicamente insaturado como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, un diácido como, por ejemplo, ácido maleico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido mesocónico, ácido citracónico y similares, y un monoéster de un diácido con un alcanol, p ej., que tenga 1-8 átomos de carbono, y mezclas de los mismos.

Cuando el policarboxilato polimérico es un copolímero, puede ser un copolímero de más de uno de los anteriores monómeros ácidos insaturados, p. ej., ácido acrílico y ácido maleico, o un copolímero de al menos uno de dichos monómeros ácidos insaturados con al menos un monómero no carboxílico alfa, beta- etilénicamente insaturado que puede ser tanto relativamente no polar como estireno o un monómero olefínico, tal como etileno, propileno o 1-buteno, como que tenga un grupo funcional polar tal como acetato de vinilo, cloruro de vinilo, alcohol vinílico, acrilatos de alquilo, vinil piridina, vinil pirrolidona, o una amida o uno de los monómeros ácidos insaturados indicados, tal como acrilamida o metacrilamida.

Los copolímeros de al menos un monómero de ácido carboxílico insaturado con al menos un comonómero no carboxílico deberán contener al menos aproximadamente 50% en moles de monómero de ácido carboxílico polimerizado. El policarboxilato polimérico debería tener un peso molecular promedio en número de, por ejemplo, 1000 a 10.000, preferiblemente de 2000 a 5000. Para asegurar una solubilidad en agua sustancial, el policarboxilato polimérico está completamente o parcialmente neutralizado, p. ej., con iones de metal alcalino, preferiblemente iones sodio.

### 25 Materiales basados en sacáridos

5

10

15

20

35

40

45

La presente composición puede comprender un polímero para suspensión de la suciedad derivado de materiales basados en sacáridos. Los materiales basados en sacáridos pueden ser naturales o sintéticos e incluir derivados y sacáridos modificados. Los materiales adecuados basados en sacáridos incluyen celulosa, gomas, arabinanos, galactanos, semillas y mezclas de los mismos.

Los derivados de sacáridos pueden incluir sacáridos modificados con aminas, amidas, aminoácidos, ésteres, éteres, uretanos, alcoholes, ácidos carboxílicos, siliconas, sulfonatos, sulfatos, nitratos, fosfatos y mezclas de los mismos.

Las celulosas modificadas y los derivados de celulosa, tales como carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, metilcelulosa, etilcelulosa, sulfato de celulosa, acetato de celulosa (ver US-4.235.735), sulfoetilcelulosa, cianoetilcelulosa, etilhidroxietilcelulosa, hidroxietilcelulosa e hidroxipropilcelulosa son adecuadas para usar en la composición. Algunas celulosas modificadas se describen en GB-1.534.641, US-6.579.840 B1, WO-03/040279 y WO-03/01268. Otro ejemplo preferido de polímero suspensor de la suciedad basado en sacarina adecuado para su uso en la presente invención incluye compuestos de tipo poliol que comprenden, al menos, tres restos hidroxi, preferiblemente más de tres restos hidroxi, con máxima preferencia, seis o más restos hidroxi. Al menos uno de los restos hidroxi comprende además un resto alcoxi, el resto alcoxi se selecciona del grupo que consiste en etoxi (EO), propoxi (PO), butoxi (BO) y mezclas de los mismos preferiblemente restos etoxi y propoxi, más preferiblemente restos etoxi. El grado promedio de alcoxilación es de 1 a 100, preferiblemente de 4 a 60, más preferiblemente de 10 a 40. La alcoxilación es preferiblemente alcoxilación en bloque.

Los compuestos de poliol útiles en la presente invención tienen además al menos uno de los restos alcoxi que comprende al menos una unidad de protección terminal aniónica. Pueden producirse modificaciones adicionales del compuesto, pero debe estar presente una unidad de protección terminal aniónica en el compuesto de la presente invención. Una realización comprende más de un resto hidroxi que comprende además un resto alcoxi que tiene una unidad de protección terminal aniónica. Por ejemplo, tal como se muestra en la fórmula:

en la que x del compuesto de tipo poliol terminalmente protegido aniónico es de 1 a 100, preferiblemente de 10 a 40.

La unidad de protección terminal aniónica adecuada incluye sulfato, sulfosuccinato, succinato, maleato, fosfato, ftalato, sulfocarboxilato, sulfodicarboxilato, propanosultona, 1,2-disulfopropanol, sulfopropilamina, sulfonato, monocarboxilato, carboxilato de metileno, carboxilato de etileno, carbonatos, melítico, piromelítico, sulfofenol, sulfocatecol, disulfocatecol, tartrato, citrato, acrilato, metacrilato, poliacrilato, copolímero de poliacrilato-maleato, y mezclas de los mismos. Preferiblemente las unidades de protección terminal aniónicas son sulfato, sulfosuccinato, succinato, maleato, sulfonato, carboxilato de metileno y carboxilato de etileno. Los compuestos de poliol adecuados como materiales de partida para usar en la presente invención incluyen maltitol, sacarosa, xilitol, glicerol, pentaerititol, glucosa, maltosa, maltotriosa, maltodextrina, maltopentosa, maltohexosa, isomaltulosa, sorbitol, alcohol polivinílico, poliacetato de vinilo parcialmente hidrolizado, maltotriosa reducida con xilano, maltodextrinas reducidas, polietilenglicol, polipropilenglicol, poliglicerol, diglicerol éteres y mezclas de los mismos. Preferiblemente el compuesto de poliol es sorbitol, maltitol, sacarosa, xilano, polietilenglicol, polipropilenglicol y mezclas de los mismos. Preferiblemente, los materiales de partida se seleccionan entre sorbitol, maltitol, sacarosa, xilan y mezclas de los mismos.

La modificación de los compuestos de poliol es dependiente de los requisitos de formulabilidad y comportamiento deseados. La modificación puede incluir incorporar cargas aniónicas, catiónicas, o de ion híbrido a los compuestos de poliol. En una realización, al menos un resto hidroxi comprende un resto alcoxi, en el que al menos un resto alcoxi además comprende al menos una unidad de protección terminal aniónica. En otra realización, al menos un resto hidroxi comprende un resto alcoxi, en el que el resto alcoxi además comprende más de una unidad de protección terminal aniónica, en el que al menos una unidad de protección terminal aniónica, pero menos de todas las unidades de protección terminal aniónicas, se sustituye selectivamente a continuación por una unidad de protección terminal de amina. La unidad de protección terminal de amina se selecciona entre una unidad de protección terminal que contiene aminas primarias, una unidad de protección terminal que contiene aminas secundarias, una unidad de protección terminal que contiene aminas secundarias, una unidad de protección terminal que contiene aminas secundarias, una unidad de protección terminal que contiene aminas secundarias, una unidad de protección terminal que contiene aminas secundarias, una unidad de protección terminal que contiene aminas terciarias y mezclas de las mismas.

Los compuestos de poliol útiles en la presente invención tienen además al menos uno de los restos alcoxi que comprende al menos una unidad de protección terminal de amina. Pueden producirse modificaciones adicionales del compuesto, pero debe estar presente una unidad de protección terminal de amina en el compuesto de la presente invención. Una realización comprende más de un resto hidroxi que comprende además un resto alcoxi que tiene una unidad de protección terminal de amina. En otra realización, al menos uno de los nitrógenos de la unidad de protección terminal de amina está cuaternizado. Según se usa en la presente memoria "cuaternizado" significa que se ha proporcionado una carga positiva a la unidad de protección terminal de amina mediante la cuaternización o protonación de la unidad de protección terminal de amina. Por ejemplo, bis-DMAPA contiene tres nitrógenos, de los que únicamente uno de los nitrógenos necesita estar cuaternizado. Sin embargo, se prefiere tener todos los nitrógenos cuaternizados en una unidad de protección terminal de amina dada.

Las aminas primarias adecuadas como la unidad de protección terminal que contiene aminas primarias incluyen monoaminas, diamina, triamina, poliaminas y mezclas de las mismas. Las aminas secundarias adecuadas como la unidad de protección terminal que contiene aminas secundarias incluyen monoaminas, diamina, triamina, poliaminas y mezclas de las mismas. Las aminas terciarias adecuadas como la unidad de protección terminal que contiene aminas terciarias incluyen monoaminas, diamina, triamina, poliaminas y mezclas de las mismas.

Las monoaminas, diaminas, triaminas o poliaminas adecuadas para usar en la presente invención incluyen amoniaco, metilamina, dimetilamina, etilendiamina, dimetilaminopropilamina, bis dimetilaminopropilamina (bis DMAPA), hexemetilendiamina, bencilamina, isoquinolina, etilamina, dietilamina, dodecilamina, trietilendiamina de sebo, monoamina monosustituida, diamina monosustituida, poliamina monosustituida, monoamina disustituida, diamina disustituida, poliamina trisustituida, poliamina multisustituida que comprende más de tres sustituciones con la condición de que al menos un nitrógeno contenga un hidrógeno y mezclas de los mismos.

En otra realización, al menos uno de los nitrógenos de la unidad de protección terminal de amina está cuaternizado. Según se usa en la presente memoria "cuaternizado" significa que se ha proporcionado una carga positiva a la unidad de protección terminal de amina mediante la cuaternización o protonación de la unidad de protección terminal de amina. Por ejemplo, bis-DMAPA contiene tres nitrógenos, de los que únicamente uno de los nitrógenos necesita estar cuaternizado. Sin embargo, se prefiere tener todos los nitrógenos cuaternizados en una unidad de protección terminal de amina dada.

# Polímero de polietilenimina modificada

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

La presente composición puede comprender un polímero de polietilenimina modificada. El polímero de tipo polietilenimina modificado tiene una cadena principal de tipo polietilenimina que tiene un peso molecular promedio en peso de 300 a 10.000, preferiblemente de 400 a 7500 de peso molecular promedio en peso, preferiblemente de 500 a 1900 de peso molecular promedio en peso y, preferiblemente, de 3000 a 6000 de peso molecular promedio en peso.

La modificación de la cadena principal de polietilenimina incluye: (1) una o dos modificaciones mediante alcoxilación por átomo de nitrógeno, dependiendo de si la modificación se produce en un átomo de nitrógeno interno o en un

átomo de nitrógeno terminal, en la cadena principal de polietilenimina, consistiendo la modificación mediante alcoxilación en el reemplazamiento de un átomo de hidrógeno por una cadena de polialcoxileno que tiene un promedio de 1 a 40 restos alcoxi por modificación, en donde el resto de tipo alcoxi terminal de la modificación por alcoxilación está terminalmente protegido con hidrógeno, un alquilo  $C_1$ - $C_4$ , sulfatos, carbonatos, o mezclas de los mismos; (2) una sustitución de un resto alquilo  $C_1$ - $C_4$  y una o dos modificaciones mediante alcoxilación por átomo de nitrógeno, dependiendo de si la sustitución se produce en un átomo de nitrógeno o en un átomo de nitrógeno terminal, en la cadena principal de polietilenimina, consistiendo la modificación mediante alcoxilación en el reemplazamiento de un átomo de hidrógeno por una cadena de polialcoxileno que tiene un promedio de 1 a 40 restos alcoxi por modificación, en donde el resto alcoxi terminal está terminalmente protegido con hidrógeno, un alquilo  $C_1$ - $C_4$  o mezclas de los mismos; o (3) una combinación de los mismos.

Por ejemplo, aunque no de forma limitativa, se muestran a continuación modificaciones posibles en los átomos de nitrógeno terminales en la cadena principal de polietilenimina donde R representa un espaciador de tipo etileno y E representa un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y X representa un contraión soluble en agua adecuado.

También, por ejemplo, aunque no de forma limitativa, se muestran a continuación posibles modificaciones a los átomos de nitrógeno en la cadena principal de polietilenimina donde R representa un espaciador de etileno y E representa un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y X representa un contraión soluble en agua adecuado.

$$-N-R--$$
 O  $-N+R--$ 
esto alcoxi resto alcoxi

La modificación de tipo alcoxilación de la cadena principal de polietilenimina consiste en la sustitución de un átomo de hidrógeno por una cadena de polialcoxileno con un promedio de 1 a 40 restos alcoxilo, preferiblemente de 5 a 20 restos alcoxilo. Los restos alcoxi se seleccionan de etoxi (EO), 1,2-propoxi (1,2-PO), 1,3-propoxi (1,3-PO), butoxi (BO), y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, la cadena de polialcoxileno se selecciona de restos etoxi y restos en bloque de etoxi/propoxi. Más preferiblemente, la cadena de polialcoxileno tiene restos etoxilo en un grado promedio de 5 a 15, y la cadena de polialcoxileno son restos en bloque de etoxilo/propoxilo con un grado de etoxilación promedio de 5 a 15 y un grado de propoxilación promedio de 1 a 16. Lo más preferible, la cadena de polialcoxileno tiene restos en bloque etoxilo/propoxilo en donde el bloque de resto propoxilo es el bloque de resto alcoxilo terminal.

La modificación puede resultar en la cuaternización permanente de los átomos de nitrógeno de la cadena principal de polietilenimina. El grado de cuaternización permanente puede ser de 0% a 30% de los átomos de nitrógeno de la cadena principal de polietilenimina. Es preferido tener menos del 30% de los átomos de nitrógeno de la cadena principal de polietilenimina permanentemente cuaternizado. Los polímeros de polietilenimina modificados también se describen en US-5.565.145.

# Hexametilendiamina modificada

5

10

20

25

30

35

40

45

La presente composición puede comprender una hexametilendiamina modificada. La modificación de la hexamentilendiamina incluye: (1) una o dos modificaciones por alcoxilación por átomo de nitrógeno de la hexamentilendiamina. La modificación por alcoxilación consiste en la sustitución de un átomo de hidrógeno de la hexamentilendiamina por una cadena de (poli)alcoxileno que tiene un promedio de 1 a 40 restos alcoxi por modificación, en donde el resto alcoxi terminal de la cadena de alcoxileno está terminalmente protegido con hidrógeno, un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, sulfatos, carbonatos, o mezclas de los mismos; (2) una sustitución de un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y una o dos modificaciones por alcoxilación por átomo de nitrógeno de la hexamentilendiamina. La modificación por alcoxilación consiste en la sustitución de un átomo de hidrógeno por una cadena de (poli)alcoxileno que tiene un promedio de 1 a 40 restos alcoxi por modificación en donde el resto alcoxi terminal de la cadena de alcoxileno está terminalmente protegido con hidrógeno, un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o mezclas de los mismos; o (3) una combinación de los mismos La alcoxilación puede ser en forma de etoxi, propoxi, butoxi o una mezcla de los mismos. US-4.597.898,

Una hexamentilendiamina modificada preferida tiene la siguiente estructura general:

$$\begin{array}{c} \text{SO}_{3}\text{TOCH}_{2}\text{CH}_{2}\text{H}_{3}\text{C} \\ \text{H[OCH}_{2}\text{CH}_{2}\text{]}_{X} & \text{N}^{+} \\ \text{H[OCH}_{2}\text{CH}_{2}\text{O]}_{X} & \text{SO}_{3}^{-} \\ \text{CH}_{3} & \text{CH}_{3} \end{array}$$

en donde x es de 20 a 30 y, aproximadamente 40% de los restos alcoxi de la cadena terminal de (poli)alcoxilano están sulfonados.

Una hexamentilendiamina modificada preferida tiene la siguiente estructura general:

comercializada con el nombre comercial LUTENSIT® de BASF y tal como se describe en WO 01/05874

# Poliaminoaminas ramificadas

5

Un ejemplo preferido de un polímero potenciador del tensioactivo se ilustra mediante la siguiente fórmula estructural:

$$A_{3}R_{3}$$
 $A_{4}R_{4}$ 
 $R_{6}A_{6}$ 
 $R_{5}A_{5}$ 
 $R_{1}A_{1}$ 
 $R_{2}A_{2}$ 

en donde x de la poliaminoamina puede ser de 1 a 12, más preferiblemente de 1 a 8, más preferiblemente de 1 a 6 y, aún más preferiblemente, de 1 a 4, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> de la poliaminoamina pueden no estar presentes (en cuyo caso N es neutral), y/o puede elegirse independientemente de un grupo H, C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>alifático, alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, arileno, o alquilarileno, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, y R<sub>4</sub> de la poliaminoamina se elige independientemente de un grupo H, OH, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alifático, alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, arileno, o alquilarileno, preferiblemente al menos uno o más bloques de polioxialquileno C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, y unidades en bloque simples y/o repetitivas de alquileno lineal o ramificado (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), oxialquileno lineal o ramificado (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>) y mezclas de los mismos. A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub>, A<sub>5</sub> y A<sub>6</sub> de la poliaminoamina son grupos de protección terminal seleccionados independientemente de hidrógeno, hidroxi, sulfato, sulfonato, carboxilato, fosfato y mezclas de los mismos. Si R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> o R<sub>4</sub> son N(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>CH<sub>2</sub>, lo que representa una continuación de esta estructura por ramificación. Véase también US-4.597.898; US-4.891.160; US-5.565.145; y US-6.075.000. El grado promedio de alcoxilación puede también ser superior a 7, preferiblemente de 7 a 40.

# Polímeros etoxilados de poliamina hidrófoba

El polímero suspensor de la suciedad de la composición puede incluir polímeros etoxilados de poliamina hidrófoba caracterizados por comprender una fórmula general:

$$\begin{array}{c|c}
Q & Q \\
N & EOx
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
Q & EOx
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & EOx
\end{array}$$

R del polímero etoxilado de tipo poliamina hidrófoba es un alquilo C<sub>1</sub>- C<sub>22</sub> lineal o ramificado, un alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> lineal o ramificado, acilo C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> lineal o ramificado, y mezclas de los mismos; si R se selecciona ramificado, la ramificación puede comprender de 1 a 4 átomos de carbono; preferiblemente R del polímero etoxilado de tipo poliamina hidrófoba es un alquilo C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub> lineal. El alquilo, el alcoxilo y el acilo pueden estar saturados o insaturados, preferiblemente saturados. El índice n del polímero etoxilado de poliamina hidrófoba es de 2 a 9, preferiblemente de 2 a 5, con máxima preferencia 3.

Q del polímero etoxilado de poliamina hidrófoba se selecciona independientemente entre un par de electrones, hidrógeno, metilo, etilo y mezclas de los mismos. Si el formulador desea una cadena principal neutra para el etoxilado hidrófobo de poliamina, Q del polímero etoxilado de poliamina hidrófoba debe seleccionarse entre un par

de electrones o hidrógeno. Si el formulador deseara una cadena principal cuaternizada del etoxilado de tipo poliamina hidrófoba; al menos en Q del polímero etoxilado de la poliamina hidrófoba debería escogerse de metilo, etilo, preferiblemente metilo. El índice del polímero etoxilado de tipo poliamina hidrófoba es de 2 a 6, preferiblemente 3. El índice x del polímero etoxilado de poliamina hidrófoba se selecciona independientemente para hacer un promedio de 1 a 70 unidades etoxi, preferiblemente un promedio de 20 a 70, preferiblemente de 30 a 50 para los polímeros que contienen nitrógenos no cuaternizados; preferiblemente de 1 a 10 para los polímeros que contienen nitrógenos cuaternizados. La unidades etoxi del etoxilado de poliamina hidrófoba se pueden modificar adicionalmente agregando independientemente una unidad de protección terminal aniónica a cualquiera o parte de las unidades etoxi. Las unidades de protección terminal aniónicas incluyen sulfato, sulfosuccinato, succinato, maleato, fosfato, ftalato, sulfocarboxilato, sulfodicarboxilato, propanosultona, 1,2-disulfopropanol, sulfopropilamina, sulfonato, monocarboxilato, metilencarboxilato, carbonatos, melítico, piromelítico, citrato, acrilato, metacrilato y mezclas de los mismos. Preferiblemente, la unidad de protección terminal aniónica es un sulfato.

En otra realización, a los nitrógenos del polímero etoxilado de poliamina hidrófoba se les proporciona una carga positiva mediante cuaternización. Tal como se usa en la presente memoria "cuaternización" significa cuaternización o protonación del nitrógeno para dar una carga positiva a los nitrógenos del etoxilado de poliamina hidrófoba.

## Ácidos de poliamina

10

15

20

30

35

40

45

50

Los polímeros suspensores de la suciedad se pueden derivar de ácido L-glumático, ácido D-glumático, o de mezclas, p. ej. racematos, de estos isómeros L y D. Los polímeros incluyen no solamente los homopolímeros de ácido glutámico sino también los copolímeros, tales como los copolímeros en bloque, injertados o aleatorios que contienen ácido glutámico. Entre estos se incluyen, por ejemplo, copolímeros que contiene al menos otro aminoácido, tal como ácido aspártico, etilenglicol, óxido de etileno, (o un oligómero o polímero de cualquiera de estos) o poli(alcohol vinílico). El ácido glutámico puede, por supuesto, contener uno o más sustituyentes incluidos, por ejemplo, alquilo, hidroxialquilo, arilo y arilalquilo, habitualmente con hasta 18 átomos de carbono por grupo, o polietilenglicol unido mediante enlace tipo éster. Consultar US-5.470.510 A. otorgada el 28 de noviembre de 1995.

## 25 Polímero anti-formación de películas opcional

Las incrustaciones de carbonato y de fosfato son problemáticas en las aplicaciones de lavado de vajillas porque dan lugar a residuos antiestéticos, o películas, en la superficie de la vajilla, cubertería y cristalería y, especialmente, material de vidrio. Este fenómeno es ampliamente conocido como "película de agua dura". De ahí que se hayan descrito en la literatura de la técnica extensivamente "tecnologías anti-formación de películas" para reducir la formación de incrustaciones de carbonato o de fosfato en lavavajillas.

De forma típica, dichas tecnologías anti-formación de películas han comprendido policarboxilatos como, por ejemplo, poliacrilatos, polimetacrilatos, etc., como se describe en US-5.591.703 y en las referencias descritas en la misma. Las tecnologías basadas en policarboxilato contribuyen significativamente a la reducción de la formación de películas de agua dura. Otra clase de materiales anti-formación de películas para reducir la formación de incrustaciones de fosfato y de carbonato son los copolímeros de sulfonato/carboxilato como se describe en US-5.547.612, US-6.395.185 y en las referencias descritas en las mismas. Entre los ejemplos comerciales de dichos polímeros se incluyen ALCOSPERSE<sup>®</sup> 240 (Alco Chemical), y ACUSOL<sup>®</sup> 586 (Rohm & Haas). Los copolímeros descritos en la técnica se derivan, de forma típica, de combinaciones de monómeros insaturados etilénicamente que contienen sulfonato y/o que contienen carboxilato como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metilalilsulfónico, ésteres etoxilados de ácidos acrílicos, y variaciones de los mismos. En la técnica se ha descrito una diversidad de dichos monómeros, comonómeros no iónicos y/o catiónicos adicionales, y combinaciones. Véanse también los materiales descritos en WO-04/061067.

# Componentes opcionales

Agente estabilizante para el sistema efervescente como, por ejemplo, los descritos en US-6300302 B1, US-20040127388 A1, CA-2311482 y JP-10-204500 A, coadyuvantes de la disolución como, por ejemplo, los descritos en US-6232284B1, US-6169062B1, US-20030158073A1, y EP-0985023A1, germicidas como, por ejemplo, los descritos en US-20040116317 A1 y US-20040127389 A1, polímeros reforzadores de las jabonaduras, materiales estabilizadores de las jabonaduras, hidrótopos, disolventes, espesantes, coadyuvantes del procesamiento, enzimas, estabilizadores de tipo enzima, blanqueador, estabilizadores del blanqueador, perfumes, tintes, opacificantes, y medios de tamponamiento del pH.

#### **Enzimas**

Las enzimas pueden incluirse en cantidades eficaces en la composición de la presente invención. En la presente memoria, una "cantidad eficaz" es una cantidad de enzima adicional para lograr la retirada deseada de suciedad de la superficie de la vajilla.

Algunos ejemplos de enzimas adecuadas incluyen, aunque no de forma limitativa, hemicelulasas, peroxidasas, proteasas, celulasas, xilanasas, lipasas distintas de las descritas anteriormente en la presente memoria, fosfolipasas, esterasas, cutinasas, pectinasas, queratanasas, reductasas, oxidasas, fenoloxidasas, lipoxigenasas,

ligninasas, pululanasastanasas, pentosanasas, malanasas,  $\beta$ -glucanasas, arabinosidasas, hialuronidasa, condroitinasa, laccasa, y amilasas conocidas, o combinaciones de las mismas. También se pueden incluir otros tipos de enzimas. Éstas pueden ser de cualquier origen apropiado como, p. ej., vegetal, animal, bacteriano, fúngico y de levaduras. Sin embargo, su elección dependerá de factores tales como la actividad de pH y/o estabilidad óptimas, estabilidad térmica, estabilidad frente a detergentes activos.

Una posible combinación de enzimas comprende una combinación de enzimas detersivas convencionales como proteasa, lipasa, cutinasa y/o celulasa en combinación con amilasa. Las enzimas detersivas se describen con mayor detalle en US-6.579.839. Las composiciones especialmente preferidas de la presente invención contienen de 0,01% a 0.5% en peso de la composición de enzimas.

- Las proteasas útiles en la presente invención incluyen las de tipo subtilisins de Bacillus [p. ej., subtilis, lentus, licheniformis, amyloliquefaciens (BPN, BPN'), alcalophilus,] p. ej., ESPERASE<sup>®</sup>, ALCALASE<sup>®</sup>, EVERLASE<sup>®</sup> y SAVINASE<sup>®</sup> (Novozymes), BLAP y variantes (Henkel). Se describen otras proteasas en EP-130756, WO91/06637, WO95/10591 y WO99/20726.
- Las amilasas ( $\alpha$  y/o  $\beta$ ) se describen en WO-94/02597 y WO-96/23873. Son ejemplos comerciales PURAFECT OX AM® (Genencor) y TERMAMYL®, NATALASE®, BAN®, FUNGAMYL® y DURAMYL® (todas ex Novozymes). Las amilasas también incluyen, por ejemplo,  $\alpha$ -amilasas descritas en la patente GB-1.296.839 (Novozymes), y RAPIDASE® (International Bio-Synthetics, Inc).
  - Las celulasas utilizables en la presente composición incluyen tanto celulasas de tipo bacteriano como fúngico. Preferiblemente, tendrán un pH óptimo de entre 5 y 9,5. Se describen celulasas adecuadas en US-4.435.307, Barbesgoard y col., publicada el 6 de marzo de 1984. Entre las celulasas útiles en la presente invención se incluyen celulasas bacterianas o fúngicas, p. ej., las producidas por *Humicola insolens*, especialmente DSM 1800, p. ej. 50 Kda y ~43 kD (CAREZYME®). Son también celulasas adecuadas las celulasas EGIII de *Trichoderma longibrachiatum*.
- Otras lipasas adecuadas no descritas anteriormente en la presente memoria incluyen las producidas por los grupos 
  Pseudomonas y Chromobacter. La enzima lipolasa derivada de Humicola lanuginosa y comercializada por 
  Novozymes (véase también EPO 41.947) es una lipasa adecuada de uso en la presente invención. Son también 
  adecuadas, p. ej., LIPOLASE ULTRA®, LIPOPRIME® y LIPEX® de Novozymes. También son adecuadas las 
  cutinasas [EC 3.1.1.50] y esterasas. Véanse también las lipasas descritas en la solicitud de patente JP-53-020487, 
  presentada a inspección pública el 24 de febrero de 1978. La lipasa es comercializada por Areario Pharmaceutical 
  Co. Ltd., Nagoya, Japón, con el nombre comercial LIPASE P "AMANO®". Otras lipasas comerciales incluyen las 
  lipasas AMANO-CES®, las lipasas ex Chromobacter viscosum, p. ej. Chromobacter viscosum var. lipolyticum NRRLB 
  3673, comercializada por Toyo Jozo Co., Tagata, Japón; y otras lipasas Chromobacter viscosum de US Biochemical 
  Corp., EE. UU. y Diosynth Co., Países Bajos, y otras lipasas como, por ejemplo, Pseudomonas gladioli. Otras lipasas 
  adecuadas se describen en WO 2004/101759, WO 2004/101760 y WO 2004/101763.
- Las carbohidrasas útiles en la presente invención incluyen mananasa (p. ej., las descritas en US-6.060.299), pectato liasa (p. ej., la descrita en WO 99/27083), ciclomaltodextringlucanotransferasa (p. ej., la descrita en WO 96/33267), xiloglucanasa (p. ej., la descrita en WO 99/02663).
  - Algunas enzimas blanqueadoras útiles en la presente invención con potenciadores incluyen peroxidasas, lacasas, oxigenasas, (p. ej., catecol 1,2 dioxigenasa), lipoxigenasa (p. ej., las descritas en WO 95/26393), y haloperoxidasas (no hemo).

#### Sistema blanqueador

5

20

40

45

55

Las composiciones de la presente invención pueden opcionalmente incluir de 0,1% a 20% en peso de la composición de un sistema de blanqueo. Ejemplos no limitativos de sistemas de blanqueo incluyen blanqueadores de tipo hipohalito, sistemas de blanqueador peroxigenado o sistemas de blanqueador peroxigenado sin metal de transición. Los sistemas peroxigenados de forma típica comprenden un "agente blanqueante" (fuente de peróxido de hidrógeno) y un "iniciador" o "catalizador" aunque también incluyen agentes blanqueantes formados previamente. Los catalizadores para sistemas peroxigenados pueden incluir sistemas de metal de transición. Además, ciertos metales de transición complejos son capaces de proporcionar un sistema de blanqueo sin la presencia de una fuente de peróxido de hidrógeno.

- Las fuentes de peróxido de hidrógeno se describen en detalle en Encyclopedia of Chemical Technology de Kirk Othmer, 4 ed. (1992, John Wiley & Sons), vol. 4, págs. 271-300 "Bleaching Agents (Survey)", e incluyen las diversas formas de perborato sódico y de percarbonato sódico, incluidas diversas formas recubiertas y modificadas.
  - Los ejemplos no limitativos de activadores se seleccionan del grupo que consiste en tetraacetiletilendiamina (TAED), benzoilcaprolactam (BzCL), 4-nitrobenzoilcaprolactam, 3-clorobenzoilcaprolactam, benzoiloxibenzenosulfonato (BOBS), nonanoiloxibencenosulfonato (NOBS), fenilbenzoato (PhBz), decanoiloxibencenosulfonato ( $C_{10}$ -OBS),

benzoilvalerolactam (BZVL), octanoiloxibencenosulfonato (C<sub>8</sub>-OBS), ésteres perhidrolizables y mezclas de los mismos

Las composiciones limpiadoras de la presente invención, opcionalmente, comprenden un sistema de blanqueo que contiene uno o más catalizadores del blanqueador. Los catalizadores del blanqueador seleccionados, *entre otros*, cloruro de 5,12-dimetil-1,5,8,12-tertaaza-biciclo[6.6.2]hexadecano manganeso (II), pueden ser formulados en sistemas de blanqueo que no requieren una fuente de peróxido de hidrógeno o un blanqueador peroxigenado.

## **Tintes**

5

10

15

20

25

30

35

Además de los tintes tradicionales, la composición efervescente de la presente invención puede opcionalmente incluir una cantidad eficaz de un tinte formador de complejos con metales en forma no acomplejada, preferiblemente de 0,001% a 0,5% como, por ejemplo, de 0,01% a 0,2%, adicionalmente de 0,01% a 0,1% en peso de la composición. En la presente memoria, "no acomplejada" significa que el tinte formador de complejos con metales no ha interactuado con un ion de metal para proporcionar una indicación visual. El tinte formador de complejos con metales debería ser seleccionado para formar complejos con iones de metal alcalinotérreo, iones de metal de tierras raras, iones de metal de transición y mezclas de los mismos. Preferiblemente el tinte formador de complejos con metales se selecciona para formar complejos con iones de calcio, magnesio o hierro ya que estos se encuentran habitualmente en el aqua que está disponible para el usuario de la composición.

El tinte formador de complejos con metales debería ser compatible en una composición y mantener un aspecto visual transparente en la composición sin interferir con los tintes tradicionales en una composición. En la presente memoria, "compatible" significa que el tinte formador de complejos con metales no afecta negativamente a los aspectos estéticos o funcionales de la composición. Por ejemplo, el tinte formador de complejos con metales no debería separarse de la formulación o causar separación de fases de la composición, ni debería destruir o interferir con los otros componentes de la composición en sus funciones previstas.

Cuando la composición se agrega a un volumen de agua, la composición debería producir una indicación visual cuando el tinte formador de complejos con metales se acompleja con un ion de metal, preferiblemente un ion de metal presente en el volumen de agua. El cambio de color preferiblemente se caracteriza por una longitud de onda de absorción de la solución de λmax = 500 – 650 nm y, más preferiblemente, de 545 a 650 nm. Sin limitarse a una teoría, se cree que estas longitudes de onda, que corresponden al aspecto visual de los colores azul y verde para la solución, indican al usuario de la composición que el volumen de agua está "limpio" al enmascarar el color de suciedad en el volumen de agua de forma que el volumen de agua con la composición pueda aún ser utilizado para lavar o aclarar los artículos que se desea limpiar o aclarar. Esta indicación visual también puede utilizarse para mejorar el color de las jabonaduras y darle un aspecto más blanco y atractivo a las jabonaduras. Se describen además tintes formadores de complejos con metales adecuados en US-2006/0073999A1.

# Métodos de ensayo

La vajilla manchada puede producirse mediante los siguientes medios para una carga ligera de vajilla y para una carga cotidiana de vajilla.

#### Tabla I

Vajilla	<u>Alimento</u>	Preparación			
Guiso a la cazuela	Macarrones con queso	Precalentar un horno de convección a 191 °C (375 °F). Seguir las instrucciones de preparación descritas en el envase de macarrones con queso, colocar en la cazuela, y hornear durante una hora.			
Sartén	Hamburguesa, Salsa de tomate	Cocinar la hamburguesa en la sartén y, a continuación, verter la grasa en el recipiente de plástico, y añadir salsa de tomate (una cantidad), sofreír 3-5 minutos, a continuación colocar la mezcla en un plato.			
Recipiente de plástico	Grasa de hamburguesa	Verter algo de la grasa de la hamburguesa como se ha descrito anteriormente, dejar enfriar en el recipiente de plástico			
Olla	Puré de patatas	Seguir las indicaciones incluidas en el envase de puré de patatas para 2 servicios, colocar la patata en un plato y dejar la olla para lavar			
2 platos llanos	Salsa para espaguetis, Puré de patatas	Colocar la salsa para espaguetis en un lado del plato y el puré de patatas en el otro lado del plato, mantener los platos de 1 a 3 horas y, a continuación, retirar del plato rascando suavemente la patata y la salsa para espaguetis en exceso.			

Vajilla	<u>Alimento</u>	Preparación				
Plato para ensalada	Salsa para espaguetis, Puré de patatas	Conservar todos los utensilios de cocina utilizados en la preparación de la salsa para espaguetis y del puré de patatas				
Cuenco n.º 1	Aderezo italiano	Verter al cuenco, mantener de 1 a 3 horas, vaciar el cuenco				
Cuenco n.º 2	Preparado de tipo papilla a base de harina de avena	Preparar un preparado de tipo papilla a base de harina de avena siguiendo las instrucciones indicadas en el envase del producto para preparar en el microondas, mantenerla de 1 a 3 horas, retira rascando suavemente el exceso de preparado de tipo papilla a base de harina de avena del cuenco.				
Cuenco n.° 3	Copos de maíz	Añadir copos de maíz y 200 ml de leche al cuenco, vaciar del cuenco y mantenerlo hasta que los copos residuales estén visiblemente secos.				
Vaso n.°1	Leche	Llenar los vasos con leche, mantenerlos de 1 a 3 horas, a continuación vaciar la leche de los vasos.				
Vaso n.° 2	Zumo de Naranja	Llenar el vaso con zumo de naranja, mantenerlo de 1 a 3 horas, a continuación vaciar el zumo de naranja del vaso.				
2 tazones	Café	Preparar café según las instrucciones del envase. Llenar los tazones con café líquido preparado, mantenerlo de 1 a 3 horas, a continuación vaciar el café de los tazones.				
Cuchara para agitar de plástico	Puré de patatas	Usar para preparar puré de patatas instantáneo como se ha descrito anteriormente, a continuación colocar sobre el plato para ensalada.				
Cucharón de plata	Hamburguesa	Usar para preparar la hamburguesa como se ha descrito anteriormente, a continuación colocar en el plato para ensalada.				
Artículos de mesa de plata	salsa para espaguetis, puré de patatas, preparado de tipo papilla a base de harina de avena al microondas	Usar los artículos de mesa de plata (cucharas, tenedores, cuchillos) para rascar suavemente, preparar, u otros usos, como se ha descrito anteriormente.				

# Etapas de lavado

Preparar una solución de 5 l de agua desionizada ajustada a 7 gpg de dureza y 100 ppm de bicarbonato. Calentar la solución a 48,9 °C (120 °F). Añadir a cualquiera de las formulaciones efervescentes mostradas en la Tabla II anterior para preparar una concentración del producto efervescente de entre 0,1 g/l y 500 g/l. Permitir que la solución de detergente se enfríe a una temperatura de 46,1 °C (115 °F). Añadir la vajilla manchada como se describe en la Tabla I a la solución de detergente a 46,1 °C (115 °F) de modo que la vajilla quede sumergida y remojar entre 0,5 y 60 minutos. Sacar la muestra de la solución detergente. Humedecer una esponja con la solución detergente y pasar dos veces (una vez hacia delante y una vez hacia atrás) sobre la superficie. Aclarar en agua destilada Dejar que la muestra se seque de 12 a 14 horas a temperatura ambiente (25 °C).

# Formulaciones

# Tabla II

5

Ingredientes	Α	В	С	D	E	F
	% peso					
AES/LAS <sup>1</sup>	15	15	8	25	25	12
Óxido de amina lineal <sup>2</sup>	3	0	0	6	0	0
Óxido de amina ramificado <sup>3</sup>	0	3	0	0	6	0
Parafina sulfonato <sup>4</sup>	0	0	10	0	0	19

Ingredientes	Α	В	С	D	E	F
	% peso					
Xilensulfonato de sodio	2	2	2	3	3	3
Ácido cítrico	30	30	30	25	25	25
Carbonato/bicarbonato sódico	42	42	42	35	35	35
Alquilglicerolsulfonato	0-3	0-3	0-3	0-5	0-5	0-5
Polímero/s de suspensión de la suciedad <sup>5</sup>	0-3	0-3	0-3	0-5	0-5	0-5
NOBS/TAED/Perborato/ Percarbonato	0-3	0-3	0-3	0-5	0-5	0-5
Enzimas <sup>6</sup>	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5
Tintes	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Perfumes	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3
Agua	0-10	0-10	0-10	0-10	0-10	0-10
Sulfato de sodio	Resto hasta 100%	Resto hasta 100%	Resto hasta 100%	Resto hasta 100%	Resto hasta 100%	Resto hasta 100%

AES es sulfonato de alquiletoxilo C<sub>12-13</sub> que contiene un promedio de 0,6 grupos etoxi; LAS es un tensioactivo de tipo alquilbencenosulfonato C<sub>10-14</sub> lineal.

5

20

- 3 un tensioactivo de tipo óxido de amina con ramificación a mitad de cadena que comprende un resto alquilo que tiene n1 átomos de carbono y que tiene una ramificación alquilo que tiene n2 átomos de carbono, en donde la ramificación alquilo se sitúa sobre el carbono α del nitrógeno y la suma de n1 y n2 es de 10 a 24 carbonos, como se describe en la solicitud provisional US-60/627934, presentada el 15 de noviembre de 2004 (lista de casos del agente N.° 9766P).
  - 4 un alcanosulfonato C10-C18 secundario como, por ejemplo, los comercializados por Clariant.
  - 5 cualquiera de los polímeros de liberación de suciedad descritos anteriormente en la presente memoria.
- una o más enzimas como, por ejemplo: Proteasa SAVINASE<sup>®</sup>; de Novozyme o como se describe en WO-95/10591, comercializada por Genencor Int. Inc.

Alcalase- comercializada por NOVO Industries A/S

Celulasa - comercializada por NOVO Industries A/S con el nombre CAREZYME<sup>®</sup>.

Amilasa - enzima amilolítica como las comercializadas por NOVO Industries A/S con el nombre comercial TERMAMYL 120T<sup>®</sup>; enzima amilolítica, según se describe en PCT/ US-9703635, y G-ZYME<sup>®</sup> comercializado por Genencor Int. Inc.

Lipasa - enzima lipolítica con 2,0% en peso de enzima activa, comercializada por NOVO Industries A/S con el nombre comercial LIPOLASE $^{\mathbb{B}}$ ; LIPOLASE ULTRA $^{\mathbb{B}}$  o LIPEX $^{\mathbb{B}}$ 

Endolase - enzima endoglucanasa que tiene 1,5% en peso de enzima activa, comercializada por NOVO Industries A/S.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Óxido de dimetilamina C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>

## REIVINDICACIONES

1. Un método de limpieza que comprende las etapas de:

- (a) añadir un producto soluble en agua, efervescente, en forma seca y que tiene una densidad de 1,2 a 3, y que comprende un sistema efervescente y un sistema tensioactivo, presente a un nivel de 10% a 40%, en peso, preferiblemente de 10% a 30% en peso del producto efervescente, a un volumen de agua;
- (b) poner en contacto el volumen de agua con el producto efervescente con vajilla manchada;
- (c) remojar la vajilla manchada en contacto con el volumen de agua con el producto efervescente durante un período de tiempo deseado;
- 10 (d) opcionalmente frotar con un paño la vajilla tras el período de tiempo deseado;
  - (e) opcionalmente aclarar la vajilla con agua tras el período de tiempo deseado;
     en donde el producto efervescente se añade de modo que una concentración del producto efervescente es de entre 0,1 g/l y 500 g/l y se obtiene un pH de 6 a 10.
- 2. El método de la reivindicación 1, en donde el período de tiempo deseado es de 0,5 a 60 minutos, preferiblemente de 0,5 a 20 minutos, preferiblemente de 0,5 a 10 minutos.
  - 3. El método de la reivindicación 1, en donde el volumen de agua es de más de 50 ml, preferiblemente de 1000 ml a 20.000 ml, más preferiblemente de 5000 ml a 15.000 ml de agua.
  - 4. El método de la reivindicación 1, en donde el producto efervescente comprende un sistema efervescente seleccionado del grupo que consiste en:
- 20 (a) una combinación de ácido y de carbonato:
  - (b) un sistema de gas a presión;
  - (c) un sistema de gas no presurizado;
  - (d) un sistema disolvente;
  - (e) un par formado por catalizador de tipo ion de metal y sustrato;
- 25 (f) un material de tipo óxido inorgánico;
  - (g) suciedad gasificada soluble en agua; y
  - (h) mezclas de los mismos.
  - 5. El método de la reivindicación 1, en donde el producto efervescente comprende de 0,01% a 4% en peso de un polímero suspensor de la suciedad.
- 6. El método de la reivindicación 4, en donde el producto efervescente además comprende un componente opcional seleccionado del grupo que comprende un agente estabilizante, un coadyuvante de la disolución, un germicida, un polímero reforzador de las jabonaduras, un polímero estabilizador de las jabonaduras, un hidrótropo, enzimas, estabilizadores de enzima, blanqueador, activadores del blanqueador, perfume, tintes, medios de tamponamiento del pH, y mezclas de los mismos.