

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 430 858**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2008 E 10188928 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 2272941**

54 Título: **Composición para lavado de ropa**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.11.2013**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LANT, NEIL JOSEPH**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 430 858 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 lavado de ropa

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a composiciones tratantes para el lavado de ropa que comprenden celulosa sustituida que tiene un grado de sustitución específico y un grado de bloqueo específico. Las composiciones tratantes para el lavado de ropa de la presente invención son en particular adecuadas para usar en composiciones detergentes para lavado de ropa o en otras composiciones tratantes de tejidos.

**Antecedentes de la invención**

10 Cuando los artículos tales como las prendas de vestir y otros textiles se lavan, la capacidad limpiadora puede resultar afectada por la redeposición de la suciedad sobre los tejidos. La redeposición de la suciedad puede manifestarse por sí misma como un engrisamiento general de los tejidos. Ya en la década de los 30 del siglo pasado se descubrió que un polisacárido sustituido, la carboximetilcelulosa (CMC), era especialmente adecuada como inhibidor de redeposición y podía usarse en el agua de lavado para disminuir dicho problema de redeposición. Consultar también WO 2007/098862A1.

15 Aunque en la actualidad existen muchos tipos de celulosas sustituidas comerciales, las celulosas sustituidas usadas en las composiciones para lavado de ropa siguen siendo sustancialmente las mismas que las de décadas pasadas.

20 Los inventores han descubierto ahora, sorprendentemente, que una clase específica de celulosas sustituidas que tienen un grado de sustitución (DS) específico y un grado de bloqueo (DB) específico, tiene una eficacia antirredeposición inesperadamente superior cuando se compara con las celulosas sustituidas habitualmente presentes en una composición detergente comercial.

**Sumario de la invención**

La presente invención se refiere a una composición que es una composición tratante para el lavado de ropa o un componente de la misma, que comprende:

- 25
- una celulosa sustituida que tiene un grado de sustitución, DS, de 0,01 a 0,99 y un grado de bloqueo, DB, tal que cualquiera de  $DS+DB$  es de al menos 1,00 o  $DB+2DS-DS^2$  es de al menos 1,20 y
  - un ingrediente adyuvante para el lavado de ropa.

La composición tratante para el lavado de ropa puede ser una composición detergente o una composición para el cuidado de tejidos.

30 La composición tratante para el lavado de ropa puede tener un efecto antirredeposición superior al de las composiciones convencionales para lavado de ropa y/o puede comprender un nivel inferior de celulosa sustituida pero proporcionando aún un efecto antirredeposición satisfactorio.

**Descripción detallada de la invención**Celulosa sustituida

35 En la presente memoria, el término "celulosa" incluye tanto las celulosas naturales como las celulosas sintéticas. Las celulosas se pueden extraer de plantas o se pueden producir por microorganismos.

La composición tratante para el lavado de ropa de la invención comprende una celulosa sustituida. La celulosa sustituida comprende una cadena principal de celulosa que esencialmente consiste en unidades de glucosa.

40 El grado de sustitución, DS, de la celulosa sustituida es de 0,01 a 0,99. La suma del grado de sustitución y el grado de bloqueo,  $DS+DB$ , de la celulosa sustituida puede ser de al menos 1. El  $DB+2DS-DS^2$  de la celulosa sustituida puede ser de al menos 1,10.

La celulosa sustituida puede estar sustituida con sustituyentes iguales o diferentes.

La composición de la invención puede comprender al menos 0.001%, o incluso al menos 0,01% en peso de celulosa sustituida. En particular la composición puede comprender de 0,03% a 20%, especialmente de 0,1% a 10%, o incluso de 0,3% a 3%, por ejemplo de 1% a 1,5% en peso de celulosa sustituida.

45 La celulosa sustituida comprende unidades de glucosa no sustituidas. Las unidades de glucosa no sustituidas son unidades de glucosa que mantienen todos sus grupos hidroxilo no sustituidos. En la celulosa sustituida, la relación de peso de las unidades de glucosa no sustituidas respecto del número total de unidades de glucosa puede estar comprendida entre 0,01 y 0,99.

La celulosa sustituida comprende unidades de glucosa sustituidas. Las unidades de glucosa sustituidas son unidades de glucosa en las que al menos uno de sus grupos hidroxilo está sustituido. En la celulosa sustituida, la relación de peso de las unidades de glucosa sustituidas respecto del número total de unidades de glucosa puede estar comprendida entre 0,01 y 0,99.

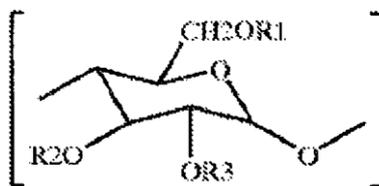
5 *Cadena principal de celulosa*

La cadena principal de celulosa es sustancialmente lineal. Por sustancialmente lineal se entiende que al menos 97%, por ejemplo al menos 99% (en peso), o todas las unidades de glucosa del polímero se encuentran en la cadena principal de la cadena principal de celulosa.

10 Las celulosas tienen una cadena principal unida sustancialmente por enlaces  $\beta$ -1,4. Por cadena principal unida sustancialmente por enlaces  $\beta$ -1,4 se entiende que al menos 97%, por ejemplo al menos 99% (en peso), o todas las unidades de glucosa del polímero están unidas mediante una unión  $\beta$ -1,4. Cuando están presentes, el resto de unidades de glucosa de la cadena principal de celulosa pueden estar unidas de formas diferentes, tales como uniones  $\alpha$ -o  $\beta$ -y uniones 1-2, 1-3, 1-4, 1-6 o 2-3 y mezclas de los mismos.

15 La cadena principal de celulosa consiste prácticamente en unidades de glucosa. Consistir esencialmente en unidades de glucosa debe entenderse como que comprenden más de 95% o 97%, por ejemplo más de 99%, o incluso que comprenden 100% en peso de unidades de glucosa.

En la Figura 1 se muestra un monómero de celulosa que se une a otros monómeros de celulosa mediante uniones  $\beta$ -1,4.



20 Figura (1)

R1, R2 y R3 muestran las posiciones de los átomos de hidrógeno en el monómero de celulosa disponible para sustitución por el sustituyente.

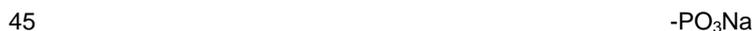
*Sustituyente*

25 La celulosa sustituida comprende al menos una unidad de glucosa de su cadena principal, que está sustituida. Los sustituyentes adecuados pueden seleccionarse del grupo que consiste en alquilo ramificado, lineal o cíclico, sustituido o no sustituido, saturado o insaturado, amina (primaria, secundaria, terciaria), sal de amonio, amida, uretano, alcohol, ácido carboxílico, tosilato, sulfonato, sulfato, nitrato, fosfato, silicona, y mezclas de los mismos.

30 La sustitución puede tener lugar en cualquier grupo hidroxilo de la unidad de glucosa. Por ejemplo, en el caso de una unidad de glucosa unida mediante una unión  $\beta$ -1,4, según muestra la Figura (I), la sustitución puede tener lugar en las posiciones 2, 3 y/o 6 de la unidad de glucosa. El grupo hidroxilo  $-OH$  de la glucosa puede estar sustituido con un grupo  $-OR$  o  $-O-C(=O)-R$ .

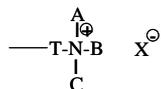
35 R puede ser un grupo aniónico, catiónico o no iónico. R se puede seleccionar del grupo que consiste en:  $R_1$ ,  $N(R_2)(R_3)$ , resto de silicona,  $SO_3^-$ ,  $PO_3^-$ , siendo  $R_2$  y  $R_3$  independientemente entre sí un átomo de hidrógeno o un alquilo  $C_{1-6}$  y siendo  $R_1$  un radical hidrocarbonado  $C_1-C_{300}$ , de forma típica  $C_1-C_{30}$ ,  $C_1-C_{12}$ , o  $C_1-C_6$  lineal o ramificado, de forma típica lineal, saturado o insaturado, de forma típica saturado, sustituido o no sustituido, de forma típica sustituido, cíclico o acíclico, de forma típica acíclico, alifático o aromático, de forma típica alifático cuya cadena principal de hidrocarburo puede estar interrumpida por un heteroátomo seleccionado de O, S, N y P.  $R_1$  puede estar sustituido por uno o más radicales seleccionados de amina (primaria, secundaria p terciaria), amido,  $-OH$ ,  $-CO-OR_4$ ,  $-SO_3^-$ ,  $R_4$ ,  $-CN$ , y  $-CO-R_4$ , donde  $R_4$  representa un átomo de hidrógeno o un metal alcalino, preferiblemente un ion sodio o potasio.

40 R puede ser uno de los siguientes grupos aniónicos, en su forma de sal o ácido, preferiblemente sodio (dada aquí) o de sal de potasio:



En donde T es un alquilo C<sub>1-6</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>1-4</sub>.

El sustituyente R puede ser uno de los siguientes grupos catiónicos:



5 En donde T es un alquilo C<sub>1-6</sub>, o CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>, cada A, B, y C es alquilo C<sub>1-6</sub> o hidroxialquilo-C<sub>1-6</sub>, X es un contraión tal como haluro o tosilato.

R puede ser uno de los siguientes grupos no iónicos:

- 10
- A
  - T-OH
  - T-CN
  - C(=O)A
  - C(=O)NH<sub>2</sub>
  - C(=O)NHA
  - C(=O)N(A)B
  - C(=O)OA
- 15
- (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>Z
  - (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>Z
  - (CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O)<sub>n</sub>Z
  - (CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>Z

en donde: A y B son alquilo C<sub>1-30</sub>; T es alquilo C<sub>1-6</sub>; n = 1 a 100; Z es H o alquilo C<sub>1-6</sub>.

20 R puede ser un grupo hidroxialquilo, carboxialquilo, o sulfoalquilo o una sal del mismo. R puede representar un hidroxialquilo C<sub>1-4</sub>, tal como un grupo 5-hidroximetilo, un carboxialquilo C<sub>1-6</sub>, tal como un grupo carboxialquilo C<sub>1-4</sub>, o un sulfoalquilo C<sub>2-4</sub>, tal como un grupo sulfoetilo, un alcanilo C<sub>1-C<sub>30</sub></sub> o una sal (por ejemplo, una sal sódica) del mismo.

25 En realizaciones ilustrativas, -O-R representa un grupo seleccionado de -O-CH<sub>2</sub>OH, -O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H, -O-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>H, -O-CO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H, y sal (por ejemplo, una sal sódica) del mismo. Preferiblemente, el sustituyente es un grupo carboximetilo.

30 El sustituyente puede ser un grupo beneficioso, los grupos beneficiosos adecuados incluyen perfumes, partículas de perfume, enzimas, abrillantadores fluorescentes, agentes repulsores del aceite, agentes repulsores del agua, agentes de liberación de suciedad, agentes repulsores de la suciedad, tintes incluidos los tintes renovadores de tejidos, tintes matizadores, productos intermedios de tinte, fijadores de tintes, lubricantes, suavizantes de tejido, inhibidores de la fotodecoloración, agentes antiarrugas/de planchado, agentes de retención de forma, absorbentes UV, protectores solares, antioxidantes, agentes de resistencia al arrugado, agentes agente antimicrobiano, agentes beneficiosos para la piel, agentes antifúngicos, repelentes de insectos, fotoblanqueantes, fotoiniciadores, productos para producir sensaciones, inhibidores enzimáticos, catalizadores del blanqueado, agentes neutralizantes de olores,

35 feromonas y mezclas de los mismos.

*Grado de sustitución (DS).*

La celulosa sustituida de la invención tiene un DS de 0,01 a 0,99.

40 Como reconocerán los expertos en la técnica de la química de los polímeros celulósicos, el término “grado de sustitución” (o DS) se refiere al grado de sustitución promedio de los grupos funcionales en las unidades de celulosa de la cadena principal de celulosa. De esta forma, como cada unidad de glucosa de la cadena principal de celulosa comprende tres grupos hidroxilo, el grado de sustitución máximo de la celulosa sustituida es 3. Los valores del DS por lo general no están relacionados con la uniformidad de la sustitución de los grupos químicos a lo largo de la cadena principal de celulosa y no están relacionados con el peso molecular de la cadena principal de celulosa. El grado de sustitución de la celulosa sustituida puede ser de al menos 0,02, ó 0,05, en particular de al menos 0,10, o

0,20, o incluso 0,30. De forma típica, el grado de sustitución de la cadena principal de celulosa es de 0,50 a 0,95, en particular de 0,55 a 0,90, o de 0,60 a 0,85, o incluso de 0,70 a 0,80.

5 Los métodos para medir el DS varían en función del sustituyente. La persona experta conoce, o sabe determinar la forma de medir el grado de sustitución de una celulosa sustituida dada. Por vía de ejemplo, se describe a continuación en la presente memoria el método para medir el DS de una carboximetilcelulosa.

Método de ensayo 1: Evaluación del grado de sustitución (DS) del polímero CMC.

10 El DS se determinó carbonizando el CMC hasta cenizas a elevada temperatura (650 °C) durante 45 minutos para eliminar todo el material orgánico. Las cenizas inorgánicas remanentes se disolvieron en agua destilada, y se agregó rojo de metilo. La muestra se valoró con ácido clorhídrico 0,1 M hasta que la solución se volvió de color rosa. El DS se calculó a partir de la cantidad de ácido valorado (b ml) y la cantidad de CMC (G g) mediante la siguiente fórmula:

$$DS = 0,162 * \{(0,1*b/G) / [1-(0,08*0,1*(b/G))]\}$$

De forma alternativa, el DS de una celulosa sustituida se puede medir por conductimetría o mediante RMN <sup>13</sup>C. Los protocolos experimentales de ambos enfoques se han proporcionado en D. Capitani y col., Carbohydrate Polymers, 2000, v 42, págs. 283-286.

15 *Grado de bloqueo (DB)*

La celulosa sustituida de la invención tiene un DB tal que cualquiera de DS+DB es de al menos 1 o DB+2DS-DS<sup>2</sup> es de al menos 1,20.

20 Como reconocerán los expertos en la técnica de la química de los polímeros celulósicos, el término “grado de bloqueo” (DB) se refiere a la extensión en la que las unidades de glucosa sustituida (o no sustituida) están empaquetadas en la cadena principal de la celulosa. Las celulosas sustituidas con un DB bajo se pueden caracterizar por tener una distribución más uniforme de las unidades de glucosa no sustituida a lo largo de la cadena principal de celulosa. Las celulosas sustituidas con un DB elevado se pueden caracterizar por tener un mayor empaquetamiento de las unidades de glucosa no sustituida a lo largo de la cadena principal de celulosa.

25 Más específicamente, en una celulosa sustituida que comprende unidades de glucosa sustituida y no sustituida, el DB de la celulosa sustituida es igual a B/(A+B), siendo A el número de unidades de glucosa no sustituida unidas directamente a al menos una unidad de glucosa sustituida, y B se refiere al número de unidades de glucosa no sustituida no unidas directamente a una unidad de glucosa sustituida (es decir, solo directamente unida a las unidades de glucosa no sustituidas).

30 De forma típica, la celulosa sustituida tiene un DB de al menos 0,35, o incluso de 0,40 a 0,90, de 0,45 a 0,80, o incluso de 0,50 a 0,70.

La celulosa sustituida puede tener un DB+DS de al menos 1. De forma típica, la celulosa sustituida tiene un DB+DS de 1,05 a 2,00, o de 1,10 a 1,80, o de 1,15 a 1,60, o de 1,20 a 1,50, o incluso de 1,25 a 1,40.

35 La celulosa sustituida que tiene un DS comprendido entre 0,01 y 0,20 o entre 0,80 a 0,99 pueden tener un DB+DS de al menos 1, de forma típica de 1,05 a 2,00, o de 1,10 a 1,80, o de 1,15 a 1,60, o de 1,20 a 1,50, o incluso de 1,25 a 1,40.

La celulosa sustituida que tiene un DS comprendido entre 0,20 y 0,80 puede tener un DB+DS o al menos 0,85, de forma típica de 0,90 a 1,80, o de 1,00 a 1,60, o de 1,10 a 1,50, o de 1,20 a 1,40.

La celulosa sustituida puede tener un DB+2DS-DS<sup>2</sup> de al menos 1,20. De forma típica la celulosa sustituida tiene un DB+2DS-DS<sup>2</sup> de 1,22 a 2,00, o de 1,24 a 1,90, o de 1,27 a 1,80, o de 1,30 a 1,70, o incluso de 1,35 a 1,60.

40 La celulosa sustituida que tiene un DS comprendido entre 0,01 y 0,20, puede tener un DB+2DS-DS<sup>2</sup> de 1,02 ó 1,05 a 1,20.

La celulosa sustituida que tiene un DS comprendido entre 0,20 y 0,40, puede tener un DB+2DS-DS<sup>2</sup> de 1,05 ó 1,10 a 1,40.

45 La celulosa sustituida que tiene un DS comprendido entre 0,40 y 1,00 o entre 0,60 y 1,00 o entre 0,80 y 1,00, puede tener un DB+2DS-DS<sup>2</sup> de 1,10 a 2,00, o de 1,20 a 1,90, o de 1,25 a 1,80, o de 1,20 a 1,70, o incluso de 1,35 a 1,60.

Los métodos para medir el DB pueden variar en función del sustituyente. La persona experta conoce, o sabe determinar la forma de medir el grado de sustitución de una celulosa sustituida dada. Por vía de ejemplo, se describe a continuación en la presente memoria un método para medir el DB de una celulosa sustituida.

Método de ensayo 2: Evaluación del grado de bloqueo (DB) de una celulosa sustituida.

En el caso de una celulosa sustituida, el DB puede corresponder a la cantidad (A) de unidades de glucosa no sustituida tras una hidrólisis enzimática específica con la enzima comercial endoglucanasa (Econase CE, AB Enzymes, Darmstadt, Alemania) dividida por la cantidad total de unidades de glucosa no sustituida tras una hidrólisis ácido (A+B). La actividad enzimática es específica de las unidades de glucosa no sustituida en la cadena polimérica que están unidas directamente a otra unidad de glucosa no sustituida. Se proporciona una explicación adicional del bloqueo de la celulosa sustituida, y su medida, en V. Stigsson y col., Cellulose, 2006, 13, págs. 705-712.

La degradación enzimática se lleva a cabo mediante la enzima (Econase CE) en un tampón a pH 4,8 a 50 °C durante 3 días. Para una muestra de 25 ml de celulosa sustituida se utilizan 250 µL de enzima. La degradación se detiene por calentamiento de las muestras a 90 °C y manteniéndolas calientes durante 15 minutos. La hidrólisis ácida tanto del diseño de sustitución como del bloqueo se lleva a cabo en ácido perclórico (15 min HClO<sub>4</sub> al 70% a temperatura ambiente y 3 horas en HClO<sub>4</sub> al 6,4% a 120 °C). Las muestras se analizaron mediante cromatografía de intercambio de aniones con detección amperométrica pulsada (detector PAD: BioLC50 (Dionex, Sunnyvale, California, EE. UU.)). El sistema HPAEC/PAD se calibró mediante RMN C13. Los monosacáridos se separaron a 35 °C usando un caudal de 0,2 ml/min en una columna analítica PA-1 usando NaOH 100 mm como eluyente con una concentración creciente de acetato de sodio (de 0 a 1 M de acetato de sodio en 30 min). Cada muestra se analizó de tres a cinco veces, y se calculó el promedio. Se deduce el número de glucosa no sustituida directamente enlazada a al menos una glucosa sustituida (A), y el número de glucosa no sustituida que no está directamente enlazada a una glucosa sustituida (B) se deduce y se calcula el DB de la muestra de celulosa sustituida.  $DB = B/(A+B)$ .

#### Viscosidad de la celulosa sustituida.

La celulosa sustituida tiene de forma típica una viscosidad a 25 °C cuando se disuelve al 2% en peso en agua de al menos 100 mPa.s por ejemplo una viscosidad de 250 mPa.s a 5000 mPa.s, o de 500 mPa.s a 4000 mPa.s, de 1000 mPa.s a 3000 mPa.s o de 1500 mPa.s a 2000 mPa.s. La viscosidad de la celulosa se puede medir según el siguiente método de ensayo.

#### Método de ensayo 3: Evaluación de la viscosidad de la celulosa sustituida.

Se preparó una solución al 2% en peso de la celulosa disolviendo la celulosa en agua. La viscosidad de la solución se determinó usando un viscosímetro Haake VT500 a una velocidad de cizallamiento de  $5 \text{ s}^{-1}$ , a 25 °C. Cada medida se realiza durante 1 minuto para 20 puntos de medida, recogidos y promediados.

#### Peso molecular de la celulosa sustituida.

De forma típica, las celulosas de la presente invención tienen un peso molecular en el intervalo de 10 000 g/mol a 10 000 000 g/mol, por ejemplo de 20 000 g/mol a 1 000 000 g/mol, de forma típica de 50 000 g/mol a 500 000 g/mol, o incluso de 60 000 g/mol a 150 000 g/mol.

#### Grado de polimerización (DP) de la celulosa sustituida.

La celulosa sustituida puede tener un número total de unidades de glucosa entre 10 y 7000, o al menos de 20. Las celulosas sustituidas adecuada de utilidad en la presente invención incluyen celulosas con un grado de polimerización (DP) superior a 40, preferiblemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 100.000, más preferiblemente de aproximadamente 500 a aproximadamente 50.000.

El número total de unidades de glucosa de la celulosa sustituida es, por ejemplo, de 10 a 10 000, o de 20 a 7500, por ejemplo de 50 a 5000 y de forma típica de 100 a 3000, o de 150 a 2000.

#### Síntesis

La celulosa sustituida usada en la presente invención se puede sintetizar por una variedad de rutas que son bien conocidas por el experto en la técnica de la química de polímeros. Por ejemplo, las carboxialquilcelulosas con enlaces de tipo éter se pueden fabricar haciendo reaccionar una celulosa con un ácido haloalcanoico adecuado, las carboxialquilcelulosas con enlaces de tipo éster se pueden fabricar haciendo reaccionar una celulosa con un anhídrido adecuado, tal como anhídrido succínico, y las sulfoalquilcelulosas con enlaces de tipo éter se pueden fabricar haciendo reaccionar una celulosa con un ácido alquenilsulfónico adecuado.

La persona experta puede obtener una celulosa sustituida con un grado de bloqueo superior, por ejemplo, eligiendo el disolvente de la reacción, la velocidad de adición de los reactivos, y la alcalinidad del medio durante la síntesis de celulosa sustituida. El proceso sintético se puede optimizar para controlar el DB, tal como se describe en V. Stigsson y col., Cellulose, 2006, 13, págs. 705-712; N. Olaru y col., Macromolecular Chemistry & Physics, 2001, 202, págs. 207-211; J. Koetz y col., Papier (Heidelberg), 1998, 52, págs. 704-712; G. Mann y col., Polymer, 1998, 39, págs. 3155-3165. Los métodos para producir carboximetilcelulosa e hidroxietilcelulosa con propiedades de bloqueo tal como también se ha descrito en WO 2004/048418 (Hercules) y WO 06/088953 (Hercules).

#### Celulosas sustituidas preferidas

La celulosa sustituida puede seleccionarse del grupo que consiste en sulfato de celulosa, acetato de celulosa, sulfoetilcelulosa, cianoetilcelulosa, metilcelulosa, etilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, e hidroxipropilcelulosa. En particular, la celulosa sustituida es carboximetilcelulosa.

5 Los ejemplos no limitativos de los derivados de celulosa sustituida adecuados son las sales de sodio o potasio de carboximetilcelulosa, carboxietil celulosa, sulfoetil celulosa, sulfopropil celulosa, sulfato de celulosa, celulosa fosforilada, carboximetil hidroxietilcelulosa, carboximetil hidroxipropil celulosa, sulfoetil hidroxietil celulosa, sulfoetil hidroxipropil celulosa, carboximetil metil hidroxietilcelulosa, carboximetil metil celulosa, sulfoetil metil hidroxietilcelulosa, sulfoetil metil celulosa, carboximetil etil hidroxietilcelulosa, carboximetil etil celulosa, sulfoetil etil hidroxietilcelulosa, sulfoetil etil celulosa, carboximetil metil hidroxipropil celulosa, sulfoetil metil hidroxipropil celulosa, carboximetil dodecil celulosa, carboximetil dodecil celulosa, carboximetil cianoetil celulosa, y sulfoetil cianoetil celulosa.

La celulosa puede ser una celulosa sustituida con dos o más sustituyentes diferentes tales como metil e hidroxietilcelulosa.

#### Ingredientes adyuvantes para el lavado de ropa

15 La composición tratante para el lavado de ropa comprende además un ingrediente adyuvante para el lavado de ropa. Este ingrediente adyuvante para el lavado de ropa es diferente del (de los) ingrediente(s) requeridos para obtener la celulosa sustituida. Por ejemplo, el ingrediente adyuvante para el lavado de ropa no es el disolvente usado para obtener la celulosa sustituida haciendo reaccionar la cadena principal de celulosa y el sustituyente. La naturaleza concreta de estos componentes adicionales y de las cantidades en las que se incorporan dependerá del estado físico de la composición y del tipo de operación en que se va a usar. Los materiales adyuvantes adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, tensioactivos, aditivos reforzantes de la detergencia, coadyuvantes de floculación, agentes quelantes, agentes inhibidores de la transferencia de colorantes, enzimas, estabilizadores de enzimas, materiales catalíticos, activadores del blanqueador, peróxido de hidrógeno, fuentes de peróxido de hidrógeno, perácidos formados previamente, agentes dispersantes poliméricos, inhibidores de redeposición/eliminación de manchas de arcilla, abrillantadores, supresores de las jabonaduras, tintes, perfumes, agentes elastizantes de estructuras, suavizantes de tejidos, vehículos, hidrótrofos, mejoradores 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, incorporadas como referencia. Dichos uno o más adyuvantes pueden estar presentes en la forma que se detalla a continuación:

30 ENZIMA: preferiblemente la composición de la invención comprende además una enzima. Los ejemplos de enzimas adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, hemicelulasas, peroxidases, proteasas, celulasas, xilanasas, lipasas, fosfolipasas, esterasas, cutinasas, pectinasas, mananasas, pectato liasas, queratinasas, reductasas, oxidasas, fenoloxidasas, lipoxigenasas, ligninasas, pululaninas, tannasas, pentosanasas, malanasas,  $\beta$ -glucanasas, arabinosidasas, hialuronidasa, condroitinasa, lacasa, y amilasas, o mezclas de los mismos. Las composiciones de la presente invención pueden comprender, en particular, una enzima que tenga actividad endo- $\beta$ -1,4-glucanasa (E.C.3.4.1.4). Ejemplos no limitativos de enzimas endo- $\beta$ -1,4-glucanasas adecuadas incluyen Celluclean (Novozymes), Carezyme (Novozymes), Celluzyme (Novozymes), Endolase (Novozymes), KAC (Kao), Puradax HA (Genencor), Puradax EG-L (Genencor), la endo- $\beta$ -1,4-glucanasa endógena 20 kDa de *Melanocarpus Albomyces* comercializada con la marca Biotouch (AB Enzymes), y variantes y mezclas de las mismas. Las enzimas adecuadas están relacionadas en WO2007/025549A1, página 4 línea 15 a página 11 línea 2.

Si están presentes en una composición detergente, las enzimas adyuvantes antes mencionadas pueden estar presentes a niveles de aproximadamente 0,0001% a aproximadamente 2%, de aproximadamente 0,0001% a aproximadamente 1% o incluso de aproximadamente 0,001% a aproximadamente 0,5% ó 0,02% de proteína enzimática en peso de la composición.

45 TENSIOACTIVO: las composiciones según la presente invención pueden comprender un tensioactivo o sistema tensioactivo. Las composiciones comprenden de 0,01% a 90%, por ejemplo de 1% a 25%, o de 2% a 20%, o de 4% a 15%, o de 5% a 10%, en peso de un sistema tensioactivo. El tensioactivo puede seleccionarse de tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos anfólicos, tensioactivos de ion híbrido, tensioactivos no iónicos semipolares y mezclas de los mismos.

#### 50 *Tensioactivos aniónicos*

De forma típica, la composición comprende de 1% a 50% en peso o de 2% a 40% en peso de tensioactivo aniónico.

Los tensioactivos aniónicos adecuados comprenden de forma típica uno o más restos seleccionados del grupo que consiste en carbonato, fosfato, fosfonato, sulfato, sulfonato, carboxilato y mezclas de los mismos. El tensioactivo aniónico puede ser uno solo o mezclas de más de un alquilsulfato  $C_{8-18}$  y alquilsulfonatos  $C_{8-18}$ , lineales o ramificados, condensados de manera opcional con de 1 a 9 moles de óxido de alquilenos  $C_{1-4}$  por mol de alquilsulfato  $C_{8-18}$  y/o alquilsulfonato  $C_{8-18}$ .

Los tensioactivos deterсивos aniónicos preferidos se seleccionan del grupo que consiste en: alquilsulfatos C<sub>12-18</sub> lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos; alquilbenceno sulfonatos C<sub>10-13</sub> lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos, preferiblemente alquilbenceno sulfonatos C<sub>10-13</sub> lineales; y mezclas de los mismos. Son muy preferidos los alquilbenceno sulfonatos C<sub>10-13</sub> lineales. Son preferidos los alquilbencenosulfonatos C<sub>10-13</sub> lineales que pueden obtenerse, preferiblemente que se obtienen, sulfonando alquilbencenos lineales (LAB) comerciales; LAB adecuados incluyen LAB con bajo contenido en 2-fenilo, tales como los suministrados por Sasol bajo el nombre comercial Isochem<sup>®</sup> o los suministrados por Petresa bajo el nombre comercial Petrelab<sup>®</sup>, otros LAB adecuados incluyen LAB con alto contenido en 2-fenilo, tales como los suministrados por Sasol bajo el nombre comercial Hyblene<sup>®</sup>.

#### 10 *Tensioactivos aniónicos alcoxilados*

La composición puede comprender un tensioactivo aniónico alcoxilado. Cuando está presente, el tensioactivo aniónico alcoxilado por lo general estará presente en cantidades de 0,1% en peso a 40% en peso, por ejemplo de 1% en peso a 3% en peso basado en la composición detergente en su conjunto.

De forma típica, el tensioactivo deterсивo aniónico alcoxilado es un sulfato de alquilo C<sub>12-18</sub> alcoxilado ramificado, sustituido o no sustituido con un grado de alcoxilación promedio de 1 a 30, preferiblemente de 3 a 7.

Algunos tensioactivos deterсивos aniónicos alcoxilados adecuados son: Texapan LESTTM de Cognis; Cosmacol AESTM de Sasol; BES151TM de Stephan; Empicol ESC70/UTM; y mezclas de los mismos.

#### *Tensioactivo deterсивo no iónico*

Las composiciones de la invención pueden comprender tensioactivo no iónico. Cuando está(n) presente(s), el(los) tensioactivo(s) deterсивo(s) por lo general está(n) presente(s) en cantidades de 0,5% a 20% en peso, o de 2% en peso a 4% en peso.

El tensioactivo deterсивo no iónico se puede seleccionar del grupo que consiste en: alquilpoliglucósido y/o un alcohol alquílico alcoxilado; alquiletoxilatos C<sub>12-C18</sub>, tales como tensioactivos no iónicos NEODOL<sup>®</sup> de Shell; alquil-fenol-alcoxilatos C<sub>6-C12</sub> en los que las unidades alcoxilato son unidades etilenoxi, unidades propilenoxi o una mezcla de las mismas; condensados de alcohol C<sub>12-C18</sub> y alquil fenol C<sub>6-C12</sub> con polímeros de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno tales como Pluronic<sup>®</sup> de BASF; alcoholes C<sub>14-C22</sub> de cadena intermedia ramificada, tal como se ha descrito con más detalle en US-6.150.322; alquilalcoxilato C<sub>14-C22</sub> de cadena media ramificada, BAEx, en donde x = de 1 a 30, como se describe con más detalle en US-6.153.577, US-6.020.303 y US-6.093.856; alquilcelulosas como se describe con más detalle en US-4.565.647, específicamente alquilpoliglicósidos como se describe con más detalle en US-4.483.780 y US-4.483.779; Polihidroxiamidas de ácido graso como se describe con más detalle en US-5.332.528, WO 92/06162, WO 93/19146, WO 93/19038 y WO 94/09099; tensioactivos de alcoholes poli(oxialquilados) terminalmente protegidos con éter como se describe con más detalle en US-6.482.994 y WO 01/42408; y mezclas de los mismos.

#### *Tensioactivo deterсивo catiónico*

En un aspecto de la invención, las composiciones deterdivas están exentas de tensioactivo catiónico. Sin embargo, la composición opcionalmente puede comprender un tensioactivo deterdivo catiónico. Cuando está presente, preferiblemente, la composición comprende de 0,1% en peso a 10% en peso, o de 1% a 2% en peso de tensioactivo deterdivo catiónico.

Los tensioactivos deterdivos catiónicos adecuados son compuestos de alquilpiridinio, compuestos de alquilamonio cuaternario, compuestos de alquilfosfonio cuaternario y compuestos de alquilsulfonio ternario. El tensioactivo deterdivo catiónico se puede seleccionar del grupo que consiste en: los tensioactivos de alcoxilato amonio cuaternario (AQA) como se describe con más detalle en US-6.136.769; los tensioactivos de dimetil hidroxietil amonio cuaternario como se describe con más detalle en US-6.004.922; los tensioactivos de tipo poliamina catiónica como se describe con más detalle en WO 98/35002, WO 98/35003, WO 98/35004, WO 98/35005, y WO 98/35006; los tensioactivos de tipo éster catiónico como se describe con más detalle en US-4.228.042, US-4.239.660, US-4.260.529 y US-6.022.844; los tensioactivos de tipo amino como se describe con más detalle en US-6.221.825 y WO 00/47708, específicamente amido propildimetilamina; y mezclas de los mismos.

Algunos tensioactivos deterdivos catiónicos muy preferidos son cloruro de mono-alquil C<sub>8-10</sub> mono-hidroxietil dimetilamonio cuaternario, cloruro de mono-alquil C<sub>10-12</sub> mono-hidroxietil dimetilamonio cuaternario y cloruro de mono-alquil C<sub>10</sub> mono-hidroxietil dimetilamonio cuaternario. Los tensioactivos catiónicos como, por ejemplo, Praepagen HY (nombre comercial Clariant) pueden ser útiles y pueden también ser útiles como reforzador de formación de las jabonaduras.

ADITIVOS REFORZANTES DE LA DETERGENCIA: la composición deterdiva puede comprender uno o más aditivos reforzantes de la deterdiva. Si se utiliza un aditivo reforzante de la deterdiva, la composición de la invención de forma típica comprenderá de 1% a aproximadamente 40%, de forma típica de 2% a 25%, o incluso de aproximadamente 5% a 20%, o de 8 a 15% en peso de aditivo reforzante de la deterdiva.

Las composiciones detergentes de la presente invención comprenden de 0% a 20%, en particular menos de 15% ó 10%, por ejemplo menos de 5% de zeolitas. En particular, la composición detergente comprende de 0% a 20%, en particular menos de 15% ó 10%, por ejemplo menos de 5% de aditivo(s) reforzante(s) de la detergencia de aluminosilicato.

- 5 La composición detergente de la presente invención puede comprender de 0% a 20%, en particular menos de 15% ó 10%, por ejemplo menos de 5% de aditivo reforzante de la detergencia de tipo fosfato y/o silicato reforzante de la detergencia y/o aditivo reforzante de la detergencia de zeolitas.

Las composiciones detergentes de la presente invención comprenden de 0% a 20%, en particular menos de 15% ó 10%, por ejemplo menos de 5% de carbonato de sodio.

- 10 Los aditivos reforzantes de la detergencia incluyen, aunque no de forma limitativa, el metal alcalino, sales de amonio y alcanolamónio de polifosfatos, silicatos de metal alcalino, silicatos laminares, tales como SKS-6 de Clariant®, carbonatos de metales alcalinotérreos y de metales alcalinos, aditivos reforzantes de la detergencia de aluminosilicato, como zeolitas, y compuestos de policarboxilato, éter hidroxipolicarboxilatos, copolímeros de anhídrido maleico con etileno o vinilmetiléter, ácido 1, 3, 5-trihidroxibenceno-2, 4, 6-trisulfónico, y ácido carboximetiloxisuccínico, ácidos grasos, las diferentes sales de metal alcalino, amonio y amonio sustituido de poli(ácido acético) tales como ácido etilendiaminotetraacético y ácido nitrilotriacético, así como policarboxilatos tales como ácido melítico, ácido succínico, ácido cítrico, ácido oxidisuccínico, ácido polimaleico, ácido benceno 1,3,5-tricarboxílico, ácido carboximetiloxisuccínico, y sales solubles de los mismos.

- 20 La cantidad total de agente(s) reforzante(s) de la detergencia de tipo fosfato, aditivo(s) reforzante(s) de la detergencia de aluminosilicato, aditivo(s) reforzante(s) de la detergencia de ácido policarboxílico, y aditivo(s) reforzante(s) de la detergencia de silicato adicionales en la composición detergente puede estar comprendida de 0% a 25%, o incluso de 1% a 20%, en particular de 1% a 15%, especialmente de 2% a 10%, por ejemplo de 3% a 5%, en peso.

- 25 La composición puede también comprender cualquier otro u otros aditivos reforzantes de la detergencia suplementario o, en general, cualquier material que retire los iones de calcio de la solución mediante, por ejemplo, captura, formación de complejos, precipitación o intercambio iónico. En particular, la composición puede comprender materiales que tengan a una temperatura de 25 °C y a una fuerza iónica de 0,1 M una capacidad de unión al calcio de al menos 50 mg/g y una constante de unión al calcio  $\log K_{Ca^{2+}}$  de al menos 3,50.

- 30 En la composición de la invención, la cantidad total de aditivo(s) reforzante(s) de la detergencia de fosfato, aditivo(s) reforzante(s) de la detergencia de aluminosilicato, aditivo(s) reforzante(s) de la detergencia de de silicato adicionales, y otro(s) material(es) que tienen una capacidad de unión al calcio superior a 50 mg/g y una constante de unión al calcio superior a 3,50 en la composición puede estar comprendida de 0% a 25%, o incluso de 1% a 20%, en particular de 1% a 15%, especialmente de 2% a 10%, por ejemplo de 3% a 5%, en peso.

- 35 COADYUVANTE DE FLOCULACIÓN: la composición puede también comprender un coadyuvante de floculación. La composición puede también estar prácticamente exenta de coadyuvante de floculación. De forma típica, el coadyuvante de floculación es polimérico. De forma típica, el coadyuvante de floculación es un polímero que comprende unidades monoméricas seleccionadas del grupo que consiste en óxido de etileno, acrilamida, ácido acrílico y mezclas de los mismos. De forma típica, el coadyuvante de floculación es un poli(óxido de etileno). De forma típica, el coadyuvante de floculación tiene un peso molecular de al menos 100.000 Da, en particular de 150.000 Da a 5.000.000 Da o incluso de 200.000 Da a 700.000 Da. De forma típica, la composición comprende al menos 0,3% en peso de la composición de un coadyuvante de floculación.

- 45 AGENTE BLANQUEANTE: las composiciones de la presente invención pueden comprender uno o más agentes blanqueantes. En general, cuando se utiliza un agente blanqueante, las composiciones de la presente invención pueden comprender de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 50% o incluso de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 25%, de agente blanqueante en peso de la composición detergente de la invención. Cuando están presentes, los agentes blanqueantes adecuados incluyen catalizadores de blanqueo. Los catalizadores de blanqueo adecuados se han listado en WO2008/034674A1, de página 46 línea 23 a página 49 línea 17, fotoblanqueantes como por ejemplo la Vitamina K3 y ftalocianina sulfonato de cinc o aluminio; activadores del blanqueador tales como tetraacetil etilendiamina (TAED) y nonanoiloxibenceno sulfonato (NOBS); peróxido de hidrógeno; perácidos formados previamente; fuentes de peróxido de hidrógeno tales como sales de perhidrato inorgánicas, que incluyen sales de metal alcalino tales como sales sódicas de perborato (habitualmente mono- o tetra-hidrato), percarbonato, persulfato, perfosfato, sales de persilicato y mezclas de los mismos, opcionalmente recubiertas, incluyendo los recubrimientos adecuados las sales inorgánicas tales como las de metal alcalino; y mezclas de los mismos.

- 55 Las cantidades de peróxido de hidrógeno fuente y perácido o activador del blanqueador se pueden seleccionar de forma que la relación molar de oxígeno disponible (procedente de la fuente de peróxido) a perácido sea de 1:1 a 35:1, o incluso de 2:1 a 10:1

AGENTE DE BLANQUEAMIENTO FLUORESCENTE: la composición puede contener componentes que pueden tinter los artículos que se van a limpiar, tal como un agente de blanqueamiento fluorescente. Cuando está presente,

se puede usar en la composición de la presente invención cualquier agente de blanqueamiento fluorescente adecuado para usar en una composición de la presente invención. Los agentes de blanqueamiento fluorescentes usados más habitualmente son los que pertenecen a las clases de los derivados del ácido diaminoestilbensulfónico, derivados de la diarilpirazolina y derivados del bisfenil-diestirilo.

- 5 Los agentes de blanqueamiento fluorescentes típicos son Parawhite KX, comercializado por Paramount Minerals and Chemicals, Mumbai, India; Tinopal<sup>®</sup> DMS y Tinopal<sup>®</sup> CBS comercializados por Ciba-Geigy AG, Basel, Suiza. Tinopal<sup>®</sup> DMS es la sal disódica del estilbendisulfonato de 4,4'-bis-(2-morfolino-4 anilino-s-triazin-6-ilamino). Tinopal<sup>®</sup> CBS es la sal disódica del disulfonato de 2,2'-bis-(fenilestirilo).

- 10 AGENTES DE MATIZADO DE TEJIDOS: los agentes de blanqueamiento fluorescentes pueden emitir al menos parte de luz visible. En cambio, los agentes de matizado de tejidos alteran el tinte de una superficie puesto que absorben, al menos, una parte del espectro de la luz visible. Los agentes de matizado de tejidos incluyen tintes y conjugados de tinte-arcilla, y pueden también incluir pigmentos. Los tintes adecuados incluyen pequeñas moléculas de tinte y moléculas poliméricas. Los tintes de moléculas pequeñas adecuados incluyen tintes de pequeñas moléculas seleccionados del grupo compuesto por tintes que se encuentran en las clasificaciones de índice de color (C.I.) de Direct Blue, Direct Red, Direct Violet, Acid Blue, Acid Red, Acid Violet, Basic Blue, Basic Violet y Basic Red, o mezclas de los mismos. Los agentes de matizado adecuados se relacionan en WO2008/17570A1, página 4 línea 15 a página 11 línea 18 y en WO2008/07318A2, página 9, línea 18 a página 21 línea 2.

- 15 AGENTES DISPERSANTES POLIMÉRICOS: las composiciones de la presente invención pueden contener agentes dispersantes poliméricos adicionales. Los agentes dispersantes poliméricos adecuados incluyen los policarboxilatos poliméricos, los polímeros de poliamina sustituidos (incluidos los cuaternizados y oxidados), y polietilenglicoles, tales como: polímeros basados en ácido acrílico con un molecular promedio de aproximadamente 2000 a aproximadamente 10.000; copolímeros basados en acrílico/maleico que tienen un peso molecular promedio de aproximadamente 2000 a aproximadamente 100.000 y una relación de segmentos de acrilato a segmentos de maleato de aproximadamente 30:1 a aproximadamente 1:1; terpolímeros de maleico/acrílico/alcohol vinílico; polietilenglicol ("PEG") con un peso molecular promedio de aproximadamente 500 a aproximadamente 100.000, preferiblemente de aproximadamente 1000 a aproximadamente 50.000, más preferiblemente de aproximadamente 1500 a aproximadamente 10.000; y materiales de polialquilenamina alcoxilada solubles o dispersables en agua. Estos agentes dispersantes poliméricos, si están incluidos, lo están de forma típica a un nivel de hasta aproximadamente 5%, preferiblemente de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 2,5%, más preferiblemente de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 1,5%.

- 20 AGENTE PARA LIBERAR LA SUCIEDAD POLIMÉRICO: las composiciones de la presente invención también pueden contener un agente para liberar la suciedad polimérico. Un agente para liberar la suciedad polimérico, o "SRA", tiene segmentos hidrófilos que hidrofilizan la superficie de las fibras hidrófobas tales como poliéster y nylon, y segmentos hidrófobos que se depositan sobre las fibras hidrófobas y permanecen adheridos sobre las mismas hasta finalizar los ciclos de lavado y aclarado, sirviendo de esta forma como ancla para los segmentos hidrófilos. Esto puede permitir que las manchas que se produzcan después de un tratamiento con el SRA sean limpiadas más fácilmente en procedimientos de lavado posteriores. Los SRA preferidos incluyen ésteres de tereftalato oligoméricos; un producto sulfonado de un éster oligomérico básicamente lineal que contiene una cadena principal de éster oligomérico de unidades repetitivas de tereftaloilo y de oxialquilenoxi y restos terminales sulfonados derivados de alilo unidos covalentemente a la cadena principal. poliésteres de 1,2-propileno/tereftalato de polioxietileno no iónicos con extremos protegidos; un oligómero que tiene la fórmula empírica (CAP)<sub>2</sub> (EG/PG)<sub>5</sub> (T)<sub>5</sub> (SIP)<sub>1</sub>, que comprende unidades de tereftaloilo (T), sulfoisoftaloilo (SIP), oxietilenoxi y oxi-1,2-propileno (EG/PG) y que preferiblemente están terminalmente protegidas (CAP), preferiblemente isetonatos modificados, como en un oligómero que comprende una unidad de sulfoisoftaloilo, 5 unidades de tereftaloilo, unidades de oxietilenoxi y oxi-1,2-propileno en una relación definida, preferiblemente de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 10:1, y dos unidades terminalmente protegidas derivadas del 2-(2-hidroxietoxi)-etanosulfonato de sodio. ésteres oligoméricos que comprenden: (1) una cadena principal que comprende (a) al menos una unidad seleccionada del grupo que consiste en dihidroxisulfonatos, polihidroxisulfonatos, una unidad que es al menos trifuncional donde se han formado uniones de tipo éster que dan como resultado una cadena principal oligomérica ramificada, y combinaciones de las mismas; (b) al menos una unidad que es un resto tereftaloilo; y (c) al menos una unidad no sulfonada que es un resto 1,2-oxialquilenoxi; y (2) una o más unidades para proteger los extremos seleccionadas entre las unidades para proteger los extremos no iónicas, unidades para proteger los extremos aniónicas tales como isetonatos alcoxilados, preferiblemente etoxilados, propanosulfonatos alcoxilados, propanodisulfonatos alcoxilados, fenolsulfonatos alcoxilados, derivados de sulfoarilo y mezclas de los mismos. Se prefieren los ésteres de fórmula empírica:

- 55 
$$((CAP)_a (EG/PG)_b (DEG)_c PEG)_d (T)_e (SIP)_f (SEG)_g (B)_h$$

- en donde CAP, EG/PG, PEG, T y SIP son como se han definido anteriormente en la presente memoria, DEG representa unidades de di(oxietilen)oxi, SEG representa unidades derivadas del sulfoetil éter de glicerina y restos unitarios relacionados, B representa unidades de ramificación que son al menos trifuncionales donde se han formado uniones éster resultantes en una cadena principal oligomérica ramificada, a es de aproximadamente 1 a aproximadamente 12, b es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 25, c es de 0 a aproximadamente 12, d es de 0 a aproximadamente 10, totales b+c+d de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 25, e es de

aproximadamente 1,5 a aproximadamente 25, f es de 0 a aproximadamente 12; totales e+f de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 25, g es de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 12; h es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10, y a, b, c, d, e, f, g, y h representan el número promedio de moles de las correspondientes unidades por mol del éster; y el éster tiene un peso molecular que oscila de aproximadamente 500 a aproximadamente 5000; y; derivados celulósicos tales como polímeros de hidroxietilcelulósico disponible como METHOCEL<sup>®</sup> de Dow; las alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> celulosas e hidroxialquil C<sub>4</sub> celulosas, véase la patente US-4.000.093, concedida el 28 de diciembre de 1976 a Nicol y col., y los éteres de metil celulosa que tienen un grado de sustitución promedio (metilo) por unidad de anhidroglucosa de aproximadamente 1,6 a aproximadamente 2,3 y una viscosidad de la solución de aproximadamente 80 a aproximadamente 120 centipoise medida a 20 °C. como solución acuosa al 2%. Dichos materiales son asequibles como METOLOSE SM100<sup>®</sup> y METOLOSE SM200<sup>®</sup>, que son los nombres comerciales de éteres de metilcelulosa fabricados por Shinetsu Kagaku Kogyo KK.

ESTABILIZANTES DE ENZIMAS: las enzimas utilizadas en los detergentes pueden estabilizarse mediante diferentes 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. En el caso de composiciones acuosas que comprenden proteasa, puede añadirse de forma adicional un inhibidor reversible de la proteasa, tal como un compuesto de boro, para mejorar la estabilidad.

COMPLEJOS DE METAL CATALÍTICO: las composiciones de la invención pueden comprender complejos de metal catalítico. Cuando está presente, un tipo de catalizador de blanqueado que contiene metal es un sistema catalizador que comprende un catión de metal de transición con una actividad catalítica de blanqueado definida, tales como los cationes cobre, hierro, titanio, rutenio, tungsteno, molibdeno o manganeso, un catión auxiliar de metal que tenga poca o ninguna actividad catalítica de blanqueado, tales como los cationes de cinc o aluminio, y un secuestrante que tenga constantes de estabilidad definidas para los cationes catalíticos y de metales auxiliares, especialmente el ácido etilendiamino-tetraacético, el etilendiaminotetra (ácido metileno-fosfónico) y sales solubles en agua de los mismos. Estos catalizadores se describen 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 las patentes US-5.597.936; US-5.595.967. Estos catalizadores de tipo cobalto se preparan fácilmente mediante procedimientos conocidos como los descritos, por ejemplo, en las patentes US-5.597.936 y US-5.595.967.

Las composiciones de la presente invención también pueden incluir de forma adecuada un complejo de metal de transición de ligandos tales como bispidonas (WO 05/042532 A1) y/o ligandos rígidos macropolicíclicos, abreviados como "MRL". A nivel práctico, y no de forma excluyente, las composiciones y procesos en la presente memoria pueden ajustarse para proporcionar del orden de al menos una parte por cien millones de la especie de sustancia activa MRL en el medio de solución acuosa de lavado y, de forma típica, proporcionará 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, de MRL en la solución de lavado.

Los metales de transición adecuados en los catalizadores de metales de transición del blanqueador de la presente invención incluyen, por ejemplo, manganeso, hierro y cromo. MRL adecuados incluyen 5,12-dietil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecano.

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

SISTEMA SUAVIZANTE: las composiciones de la invención pueden comprender un agente suavizante y de forma opcional, también con floculantes y enzimas; de forma opcional, para un suavizante para añadir durante el lavado.

COMPONENTE REFORZADOR DEL SUAVIZADO DE TEJIDOS: de forma típica, la composición auxiliar comprende de forma adicional un componente reforzador del suavizado de tejidos polimérico cargado. Cuando la composición comprende partículas de arcilla y siliconas, preferiblemente, el componente reforzador del suavizado de tejidos polimérico cargado se pone en contacto con la arcilla y la silicona en la etapa (ii) del proceso para obtener partículas de arcilla y silicona (consultar anteriormente). El mezclado íntimo del componente reforzador del suavizado de tejidos polimérico cargado con la arcilla y silicona mejora de forma adicional la capacidad de suavizado de tejidos de la composición resultante.

COLORANTE: las composiciones de la invención pueden comprender un colorante, preferiblemente un tinte o un pigmento. Los tintes especialmente preferidos son aquellos que se destruyen por oxidación durante un ciclo de lavado de ropa. Para garantizar que el tinte no se descompone durante el almacenamiento es preferible que el tinte sea estable a temperaturas de hasta 40 °C. La estabilidad del tinte en la composición se puede aumentar garantizando que el contenido de agua de la composición sea lo más bajo posible. Si es posible, los tintes o pigmentos no deben unirse o reaccionar con las fibras textiles. Si el colorante reacciona con las fibras textiles, el color impartido a los textiles debería destruirse por reacción con los oxidantes presentes en la solución de lavado de

ropa. Esto es para evitar la coloración de los textiles, especialmente a lo largo de varios lavados. Los tintes especialmente preferidos incluyen, aunque no de forma limitativa, Basacid<sup>®</sup> Green 970 de BASF y Monastral blue de Albion

Composición tratante para el lavado de ropa

5 La composición tratante para el lavado de ropa es preferiblemente una composición detergente para el lavado de ropa o una composición para el cuidado de tejidos.

10 La composición tratante para el lavado de ropa puede comprender un disolvente. Los disolventes adecuados incluyen agua y otros disolventes tales como fluidos lipófilos. Ejemplos de fluidos lipófilos adecuados incluyen siloxanos, otras siliconas, hidrocarburos, éteres de glicol, derivados de glicerina tales como éteres de glicerina, aminas perfluoradas, disolventes perfluorados y de tipo hidrofluoréter, disolventes orgánicos no fluorados de baja volatilidad, disolventes tipo diol, otros disolventes inocuos para el medio ambiente y mezclas de los mismos.

15 La composición tratante para el lavado de ropa está por ejemplo en forma de partículas, preferiblemente en forma de partículas de flujo libre, aunque la composición puede estar en cualquier forma líquida o sólida. La composición en forma sólida puede estar en forma de un aglomerado, gránulo, escama, extruido, barra, pastilla o cualquier combinación de los mismos. La composición sólida puede ser fabricada por métodos tales como mezclado en seco, aglomerado, compactación, secado por pulverización, granulación en bandeja, esferonización o cualquier combinación de los mismos. La composición sólida preferiblemente tiene una densidad aparente de 300 g/l a 1500 g/l, preferiblemente de 500 g/l a 1000 g/l.

20 La celulosa sustituida puede agregarse como un componente añadido en seco o mediante partículas para el lavado de ropa formadas mediante secado por pulverización o extrusión.

25 La composición tratante para el lavado de ropa puede estar también en forma de líquido, gel, pasta, dispersión, preferiblemente una dispersión coloidal o cualquier combinación de los mismos. Las composiciones líquidas, de forma típica, tienen una viscosidad de 500 mPa.s a 3000 mPa.s, cuando se miden a una velocidad de cizallamiento de 20 s<sup>-1</sup> en condiciones ambientales (20 °C y 0,1 MPa [1 atmósfera]), y de forma típica tienen una densidad de 800 g/l a 1300 g/l. Si la composición está en forma de dispersión, de forma típica tendrá un tamaño de partículas medio en volumen de 1 micrómetro a 5000 micrómetros, preferiblemente de 1 micrómetro a 50 micrómetros. Las partículas que forman la dispersión son habitualmente la arcilla y, si está presente, la silicona. De forma típica, se utiliza un Coulter Multisizer para medir el tamaño de partículas medio en volumen de una dispersión.

30 La composición tratante para el lavado puede estar en forma de dosis unitaria, incluyendo no sólo pastillas sino también bolsas de dosis unitarias en donde la composición está al menos parcialmente encerrada, preferiblemente completamente encerrada, por una película tal como una película de poli(alcohol vinílico).

La composición tratante para el lavado de ropa puede estar también en forma de un sustrato insoluble, por ejemplo, una hojas no de papel tisú, impregnada con sustancias activas detergentes.

35 La composición tratante para el lavado de ropa puede ser capaz de limpiar y/o suavizar tejidos durante un proceso de lavado. De forma típica, la composición tratante para el lavado de ropa se formula para usar en una lavadora automática aunque también puede ser formulada para usar en lavado a mano.

40 Las magnitudes y los valores descritos en la presente memoria no deben entenderse como estrictamente limitados a los valores numéricos exactos mencionados. Salvo que se indique lo contrario, se pretende que cada magnitud signifique el valor mencionado y un intervalo funcionalmente equivalente que rodea dicho valor. Por ejemplo, una magnitud descrita como "40 mm" significa "aproximadamente 40 mm".

Los siguientes ejemplos se proporcionan solamente a modo de ilustración y, por tanto, no deben tomarse como limitantes del alcance de la invención.

**Ejemplos**

Ejemplo 1: preparación de las composiciones A, B, 1 y 2.

45 Se han utilizado las siguientes abreviaturas.

LAS: alquilbenceno sulfonato sódico lineal

STPP: Tripolifosfato de sodio

Otros ingredientes detergentes incluyen materiales tales como proteasas, abrillantadores ópticos, agua y perfume.

50 Enzima celulasa: Celluclean<sup>®</sup>, comercializada por Novozymes, Bagsvaerd, Dinamarca. Nivel de enzima expresado como concentración de proteína activa en la solución de lavado.

## ES 2 430 858 T3

LB CMC: carboximetilcelulosa, Finnfix<sup>®</sup> BDA comercializada por CPKelco, Arnhem, Países Bajos.

HB CMC: carboximetilcelulosa, CMC muy compacta comercializada por CPKelco, Arnhem, Países Bajos.

La viscosidad, grado de sustitución y grado de bloqueo de estas dos CMC se proporcionan en la siguiente tabla:

5

	Viscosidad como solución al 2% (mPa.s)	Grado de sustitución (DS)	Grado de bloqueo (DB)
LB CMC	77	0,53	0,33
HB CMC	1740	0,76	0,50

Se preparó la composición base A:

Ingrediente	Peso (%)
LAS	16,00
STPP	12,00
Carbonato sódico	20,00
Silicato de sodio (2,0R)	6,00
Sulfato de sodio	45,64
Otros ingredientes detergentes	0,36

10 Se prepararon las siguientes formulaciones:

Ejemplo	
Composición comparativa A	Composición base
Composición comparativa B	Composición base + 1,0% en peso de LB CMC
Composición 1	Composición base + 0,3% en peso de HB CMC
Composición 2	Composición base + 0,3% en peso de HB CMC + 0,05 ppm de la enzima celulasa

### Ejemplo 2: rendimiento antirre deposición de las composiciones A, B, 1 y 2.

15 Este método se usó para comparar el rendimiento relativo de una CMC de bajo empaquetamiento (LB CMC) con una CMC de empaquetamiento elevado (HB CMC) según la invención.

20 En la siguiente prueba, se prepararon soluciones de lavado de ensayo, usando agua con una dureza de 0,21 g/l (12 gpg) que contienen 2 g/l (con respecto al peso de la composición base) de la composición A, B, C, 1 o 2. Los tejidos de ensayo fueron cuadrados de 5 cm x 5 cm de algodón blanco tejido, comercializado por Warwick Equest, Stanley, County Durham, Reino Unido. Se usaron ocho réplicas para cada formulación de prueba. Se usó el mismo tipo de tejido para preparar la carga de lastre. Los recipientes del tergotómetro fueron recipientes de 1 l, comercializados por Copley Scientific, Nottingham, Reino Unido. El lastre fue algodón tejido agregado para mantener una relación agua:tejido de 30:1. La suciedad fue 100 ppm de negro de carbono, comercializado por Warwick Equest, Stanley, County Durham, Reino Unido.

5 Los recipientes del tergotómetro que contenían una solución de lavado de prueba (0,8 l) junto con los tejidos de prueba, lastre y suciedad a 25 °C se agitaron a 200 rpm durante 20 minutos. Tras el lavado, se separaron los tejidos de prueba y el lastre. El proceso se repitió usando los tejidos de prueba lavados en 4 ciclos. Se utilizó lastre limpio en cada ciclo de lavado. A continuación, los tejidos de prueba se aclararon en agua (dureza de 0,21 g/l (12 gpg) en los recipientes del tergotómetro con una agitación de 200 rpm durante 5 minutos, seguido por secado a temperatura ambiente durante al menos 12 horas.

Los valores de reflectancia de los tejidos de prueba se midieron (460 nm, D65/10°) antes del lavado y tras 4 ciclos. La siguiente tabla muestra los valores promedio de reflectancia tras 4 ciclos, expresados como cambio al comparar con los tejidos no tratados así como la ventaja en el cambio de reflectancia al comparar con la composición base.

10

Ejemplo	Número de réplicas	Medio Cambio en la reflectancia (460 nm) tras 4 ciclos	Ventaja en el cambio de reflectancia
Composición comparativa A	8	-40,15	Ref
Composición comparativa B	8	-35,57	+4,58
Composición 1	8	-33,12	+7,03
Composición 2	8	-28,84	+11,31

Este método cuantifica las propiedades antideposición de las formulaciones de prueba. Los valores de la reflectancia disminuyen con la deposición de suciedad de negro de carbono: cuanto menor sea la disminución en la reflectancia, mejores serán las propiedades antideposición de la formulación detergente.

15 Los resultados muestran que, en ausencia de enzima celulasa, HB-CMC, una celulosa sustituida según la invención logra alcanzar un rendimiento antirredeposición mejorado comparado con un nivel mucho más elevado de LB CMC (Composición 1 vs Composición comparativa B). También puede observarse que la presencia de celulasa conduce a una potenciación del rendimiento antirredeposición del HB-CMC (composición 2 vs composición 1).

20 Ejemplos 3-8

Se muestran a continuación composiciones detergentes granuladas producidas según la invención adecuadas para lavado de tejidos a mano o en lavadora de ropa de carga superior.

	3 (% en peso)	4 (% en peso)	5 (% en peso)	6 (% en peso)	7 (% en peso)	8 (% en peso)
Alquilbencenosulfonato lineal	20	12	20	10	12	13
Otros tensioactivos	1,6	1,2	1,9	3,2	0,5	1,2
Agente(s) reforzante(s) de la detergencia de tipo fosfato	5	25	4	3	2	
Zeolita		1		1	4	1
Silicato	4	5	2	3	3	5
Carbonato sódico	9	20	10	17	5	23
Poliacrilato (PM 4500)	1	0,6	1	1	1,5	1
HB-CMC <sup>1</sup>	1	0,3	0,3	0,1	1,1	0,9
Celulasa <sup>2</sup>	0,1		0,1		0,3	0,1

ES 2 430 858 T3

	3 (% en peso)	4 (% en peso)	5 (% en peso)	6 (% en peso)	7 (% en peso)	8 (% en peso)
Otras enzimas en polvo	0,23	0,17	0,5	0,2	0,2	0,6
Abrillantador(es) fluorescente(s)	0,16	0,06	0,16	0,18	0,16	0,16
Ácido dietilentriaminopentaacético o ácido etilendiaminotetraacético	0,6		0,6	0,25	0,6	0,6
MgSO <sub>4</sub>	1	1	1	0,5	1	1
Blanqueador(es) y activador(es) del blanqueador	6,88		6,12	2,09	1,17	4,66
Sulfato/Humedad/perfume	Resto hasta 100%					

Ejemplos 9-14

Se muestran a continuación composiciones detergentes granuladas producidas según la invención adecuadas para lavado de tejidos en lavadora de ropa de carga frontal.

5

	9 (% peso)	10 (% peso)	11 (% peso)	12 (% peso)	13 (% peso)	14 (% peso)
Alquilbencenosulfonato lineal	8	7,1	7	6,5	7,5	7,5
Otros tensioactivos	2,95	5,74	4,18	6,18	4	4
Silicato laminar	2,0		2,0			
Zeolita	7		7		2	2
Ácido cítrico	3	5	3	4	2,5	3
Carbonato sódico	15	20	14	20	23	23
Silicato	0,08		0,11			
Agente para liberar la suciedad	0,75	0,72	0,71	0,72		
Copolímero de ácido acrílico/ácido maleico	1,1	3,7	1,0	3,7	2,6	3,8
HB-CMC <sup>1</sup>	0,15	1,4	0,2	1,4	1	0,5
Celulasa <sup>2</sup>	0,2	0,15	0,2	0,3	0,15	0,15
Otras enzimas en polvo	0,65	0,75	0,7	0,27	0,47	0,48
Blanqueador(es) y activador(es) del blanqueador	16,6	17,2	16,6	17,2	18,2	15,4
Sulfato/ Agua & Otros	Resto hasta 100%					

## ES 2 430 858 T3

En las composiciones ilustradas 3-14, las concentraciones de los componentes son como porcentaje en peso, y las identificaciones abreviadas de los componentes tienen los siguientes significados.

LAS: Alquilbencenosulfonato lineal que tiene una longitud de cadena de carbono C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub> alifático promedio,

5 HB-CMC<sup>1</sup>: carboximetilcelulosa que tiene una viscosidad (como solución al 2%) de 1740 mPa.s, grado de sustitución 0,76 y grado de bloqueo 0,50, comercializada por la división Noviant de CPKelco, Arnhem, Países Bajos.

Celulasa<sup>2</sup>: Celluclean<sup>®</sup> (15,6 mg sustancia activa/g) comercializada por Novozymes, Bagsvaerd, Dinamarca.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición que es una composición tratante para el lavado de ropa o un componente de la misma, que comprende:
  - 5 - una celulosa sustituida que tiene un grado de sustitución, DS, de 0,01 a 0,99 y un grado de bloqueo, DB, tal que cualquiera de DS+DB es de al menos 1,00 o  $DB+2DS-DS^2$  es de al menos 1,20 y
  - un ingrediente adyuvante para el lavado de ropa.
2. Una composición según la reivindicación 1, en donde la celulosa sustituida tiene un grado de sustitución, DS, de al menos 0,55.
- 10 3. Una composición según la reivindicación 1 ó 2, en donde la celulosa sustituida tiene un grado de bloqueo, DB, de al menos 0,35.
4. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la celulosa sustituida tiene un DS + DB, de 1,05 a 2,00.
5. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la celulosa sustituida tiene una viscosidad al 2% en peso en agua de al menos 100 mPa.s según la prueba de viscosidad·método de prueba 3' tal como se ha definido en la memoria descriptiva.
- 15 6. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la celulosa sustituida comprende al menos una unidad de glucosa en su cadena principal que está sustituida con un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en alquilo ramificado, lineal o cíclico, sustituido o no sustituido, saturado o insaturado, amina (primaria, secundaria, terciaria), sal de amonio, amida, uretano, alcohol, ácido carboxílico, tosilato, sulfonato, sulfato, nitrato, fosfato, silicona y mezclas de los mismos.
- 20 7. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la celulosa sustituida es carboximetilcelulosa.
8. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición además comprende una enzima que tiene actividad endo-β-1,4-glucanasa.
- 25 9. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende al menos 1% de celulosa sustituida.
10. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende de 0% a 20%, en particular menos de 15% o 10%, por ejemplo menos de 5% de aditivo reforzante de la detergencia de tipo fosfato y/o aditivo reforzante de la detergencia de tipo silicato y/o aditivo reforzante de la detergencia de zeolita.
- 30