

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 319**

51 Int. Cl.:

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

C11D 3/386 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2009 E 09765764 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2015 EP 2300586**

54 Título: **Mejoras relativas a la limpieza de tejidos**

30 Prioridad:

16.06.2008 GB 0810881
17.12.2008 EP 08171961

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.07.2015

73 Titular/es:

UNILEVER N.V. (100.0%)
Weena 455
3013 AL Rotterdam, NL

72 Inventor/es:

BENNETT, JULIE;
KRAVCHUK, PAUL;
MACNAB, DONNA;
MCKEE, ANTHONY;
PARRY, ALYN JAMES;
REVELL, PATRICIA y
ZHOU, BECKY

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 541 319 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

Mejoras relativas a la limpieza de tejidos

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a mejoras relacionadas con la limpieza de tejidos y, en particular, a un procedimiento mejorado para lavar tejidos usando un agente concentrado.

Antecedentes

- 10 Los detergentes líquidos isotrópicos para su uso en limpieza de ropa comprenden niveles variables de concentración de tensioactivo. Del 10 al 15 % en peso es lo habitual en Portugal y España, del 18 al 27 % en peso es típico en los países del Benelux, Alemania e Italia, mientras que en el Reino Unido y Francia se han usado niveles del 35 al 40 % en peso de tensioactivo.

- 15 Aunque en la literatura se ha conocido y en el mercado han estado disponibles por algún tiempo composiciones de detergente moderadamente concentradas para limpieza de ropa, recientemente ha habido una tendencia hacia productos líquidos más concentrados y en el Reino Unido se lanzó un "concentrado por tres veces ((Persil™ "Small and Mighty")) Las instrucciones de dosificación para este producto sugieren que deberían usarse 35 ml de la composición para una carga normal de producto. Con productos menos concentrados, las dosificaciones en volumen normalmente son más altas, de modo que para alcanzar las mismas concentraciones durante el lavado del tensioactivo no jabonoso.

- 20 Los motivos de esta tendencia a productos concentrados han incluido un deseo para elaborar productos más ecológicos, que usan menos empaquetamiento, requieren menos sustancias químicas para su fabricación y requieren menos energía para fabricarlos y transportarlos. Los productos concentrados también ofrecen las ventajas de requerir menos espacio de almacenamiento y conservación. Los productos concentrados liberan el mismo nivel de tensioactivo en el licor de lavado a partir de un volumen menor de producto, y generalmente se formulan extrayendo agua.

- 25 No obstante, hay límites en la extensión de los beneficios que se pueden obtener mediante la simple concentración de productos. Se producen problemas concretos con la dispensación y liberación de los productos. Por ejemplo, a concentraciones particularmente altas, los productos líquidos pueden exhibir viscosidades inaceptables o inestables y los productos sólidos pueden exhibir hidroscopticidad y un mal flujo o aglomeración. Estas desventajas conocidas, tal como el mantenimiento de la estabilidad del producto, fluidez y aspecto del producto han conducido a una serie de proposiciones.

- 30 En Australia se ha lanzado un concentrado "cuatro veces" con el nombre comercial "Orange power" y se describe como un detergente líquido enzimático concentrado por 4". Su recomendación de dosis es de 25 ml (una taza llena) para máquinas lavadoras de carga superior y ¾ de la taza para las de carga frontal.

- 35 Se ha sugerido que con una unidad de dosis se superan algunos de los problemas conocidos, pero puede conducir a problemas de disolución. Además, el creciente coste de los tensioactivos, especialmente los procedentes de materiales basados en aceite, ha conducido a presiones para eliminar también el tensioactivo.

- 40 El documento WO 2004/074419 (Novozyme) sugiere la sustitución de parte del tensioactivo, espesante, blanqueante y cargas en un detergente con enzimas. Se dice que esto tiene como resultado una reducción significativa del volumen y el peso del detergente necesario para un lavado. Tras la sustitución parcial por enzimas, se divulgan niveles de tensioactivo de menos del 30 % en peso, preferentemente de 4 a 20 % en peso, más preferentemente de 5 a 15 % en peso. Se dice que cualquier polímero suspensor de suciedad se reduce al 0 – 6 % en peso después de sustituirlo parcial o completamente por enzimas. La lipasa se usa para reforzar la detergencia de la suciedad oleosa. En los ejemplos se divulgan niveles de tensioactivo no jabonoso durante el lavado tan bajos como de 0,18 g/l. El inconveniente con el abordaje sugerido en este documento es que es demasiado dependiente de las enzimas que son caras y sensibles a las condiciones de almacenamiento y uso. Adicionalmente, aparentemente, las manchas seleccionadas para ilustrar la limpieza se eligen de modo que respondan a enzimas y, en consecuencia, no demuestran la solución al problema más realista de detergencia contra la suciedad y las manchas diarias, tal como arcilla.

- 45 El documento WO 2006/113314 (P&G) divulga una composición líquida de detergente para limpieza de ropa que comprende:

- 50 (a) de aproximadamente 5 a aproximadamente 20000 UL/g de una lipasa de "primer lavado", que es un polipéptido que tiene una secuencia de aminoácidos que tiene una identidad de al menos un 90 % con la lipasa de tipo natural derivada de la cepa DSM 4109 de *Humicola lanuginosa*, y,

(b) de aproximadamente 0,01 % en peso a aproximadamente 10 % en peso de la composición de un polímero de polietilenimina modificado que comprende un esqueleto de polietilenimina de aproximadamente 300 a

aproximadamente 10000 de peso molecular promedio en peso; y

(c) el equilibrio de la composición que comprende un vehículo líquido.

Esta publicación e patente afirma que el tensioactivo de etoxisulfato de alquilo puede estar presente en la composición de aproximadamente 5 % a aproximadamente 30 %; o de aproximadamente 7 % a 16 % en peso de la composición. Los tensioactivos adicionales incluyen hasta un 7 % de cotensioactivos no iónicos y/o aniónicos. Se divulga que las soluciones de lavado acuosas comprenden de 500 a 7.000 ppm (0,5 a 7 g/l) de la composición, preferentemente de 1.000 a 3.000 ppm. Si el nivel del tensioactivo no jabonoso varía de 11 a 21 % en peso, como en los ejemplos, esto proporcionaría una concentración de tensioactivo no jabonoso en la solución de lavado de 0,1 a 0,6 g/l. Aunque la divulgación general permite niveles altos de EPEI, los niveles reales usados son demasiado bajos como para realizar el beneficio a partir de la dosis baja de tensioactivo al lavado y desde una dosis en volumen baja de la composición.

Breve descripción de la invención

En la actualidad, los inventores han determinado que se pueden obtener beneficios significativos en cuanto a elementos de la huella ambiental del procedimiento de limpieza de ropa usando dosis bajas de productos concentrados de una clase de formulación específica a una dilución relativamente alta. Sorprendentemente, los productos formulados completamente de acuerdo con la presente invención exhiben una mejor eliminación de la suciedad y las manchas diarias que los productos comerciales que, durante el uso, se liberan a niveles de tensioactivo mucho más altos. Por motivos que se explicarán más adelante, los productos reivindicados también funcionan mejor que la técnica anterior más próxima en términos de tratamiento de la suciedad y las manchas diarias a una dosis equivalente de las sustancias químicas.

En consecuencia, un primer aspecto de la presente invención proporciona un procedimiento de limpieza de tejidos que comprende las etapas de:

a) proporcionar una composición de detergente líquido vertible que comprende polietilenimina etoxilada, polímero de liberación de la suciedad y de 10 a 40 % en peso de tensioactivo, que consiste esencialmente en tensioactivo no iónico y/o aniónico y/o zwitteriónico, del que del 10 al 40 % en peso del tensioactivo pasa, preferentemente, el ensayo de tolerancia al calcio descrita en el presente documento y, además, no más del 15 % en peso, preferentemente no más del 10 % en peso de un jabón, con la condición de que cualquier jabón presente está presente como una minoría en términos de % en peso del tensioactivo total, en el que la proporción entre el tensioactivo no jabonoso y la polietilenimina etoxilada es de 2:1 a 7:1,

b) diluir una dosis de dicha composición detergente en agua por un factor de más de 500 para obtener un licor de lavado que comprende de 0,8 a 0,035, preferentemente de 0,5 a 0,05, g/l de tensioactivo no jabonoso, y
c) lavar tejidos con el licor de lavado formado de este modo.

En condiciones de uso típicas, esto implicaría una dosis de aproximadamente 20 ml de composición concentrada en una máquina lavadora que puede contener de 10 a 15 litros de agua.

En el contexto de la presente invención, vertible significa que se puede verter. Preferentemente, tiene una viscosidad de cizalladura (a 25 °C) de, preferentemente, menos de 2 Pa.s a una velocidad de cizalladura de 21 s⁻¹. Las viscosidades preferidas están en el intervalo de 1,0 - 0,1 Pa.s. La composición puede ser pseudoplástica.

Se pueden usar unidades de dosis mayores, pero se prefiere que la dosis sea inferior a 35 ml, más preferentemente inferior a 30 ml y lo más preferentemente inferior a 25 ml por lavado, siendo incluso 20 ml o menos por lavado. Preferentemente, el licor de lavado obtenido comprende de 0,25 a 0,55 g/l de tensioactivo no jabonoso, por ejemplo 0,4 g/l o menor. Las dosis se pueden medir a mano, más preferentemente medidas mediante un dispositivo adecuado o proporcionadas como unidad de dosis predeterminadas. Se prefiere el uso de un recipiente con medidor para liberar una dosis con una variabilidad entre dosis inferior al 20 % en peso y preferentemente inferior al 10 % en peso.

El ensayo de tolerancia al calcio usada en el presente documento es la definida en el documento EP1771543. Se prepara una mezcla de tensioactivo a una concentración de 0,7 g/l en agua que contiene iones calcio para dar una dureza French de 40 grados. Otros electrolitos, tales como cloruro sódico, sulfato sódico, hidróxido sódico, se añaden cuando sea necesario para ajustar la resistencia iónica a 0,5 M y el pH a 10. La absorción de la luz de longitud de onda 540 nm a través de 4 mm de la muestra se mide 15 minutos después de la preparación de la muestra. Se realizan diez mediciones y se calcula un valor promedio. Las muestras que dan un valor de absorción de menos de 0,08 se considera que son tolerantes al calcio.

El factor de dilución en el procedimiento del primer aspecto de la presente invención es por un factor de al menos 500, con lo cual se quiere decir que un volumen de la composición se mezcla con al menos 500 volúmenes de agua. El factor de dilución es, preferentemente, inferior a 2.5000. Factores de dilución particularmente preferidos entran en el intervalo de 500 a 1.500, lo más preferentemente de 500 a 1.000.

Preferentemente, la composición de detergente comprende no más de 35 % en peso, incluso más preferentemente no más de 30 % en peso de tensioactivo no jabonoso. Normalmente, el tensioactivo total será una mezcla de tensioactivo no iónico y aniónico. Preferentemente, el tensioactivo aniónico es, predominantemente, y más preferentemente esencialmente, un tensioactivo aniónico no jabonoso. En realizaciones particularmente preferidas de la invención se selecciona el anión del tensioactivo aniónico del grupo que consiste en alquil benceno sulfonato lineal (LAS), alquil sulfato primario (PAS), alquil éter sulfato (AES) y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones se usan tensioactivos zwitteriónicos como parte de la mezcla de tensioactivos. Los zwitteriónicos, en particular las betainas, mejoran la detergencia de la suciedad por partículas en las composiciones de la invención.

Los inventores han determinado que en lugar de seguir realizando intentos de liberar los mismos niveles de tensioactivo en el licor de lavado a partir de cantidades más pequeñas de producto, es más eficaz liberar cantidades menores de tensioactivo en el licor de lavado y reequilibrar el rendimiento de limpieza usando EPEI con polímeros de liberación de la suciedad, opcionalmente en sistemas de limpieza catalíticos, preferentemente incluyendo una enzima lipasa, y modificadores óptimos, preferentemente colorantes de sombras y/o fluorescente. No obstante, es ventajoso no eliminar completamente los tensioactivos de la composición.

Con el fin de concentrar (o compactar) más las composiciones de la técnica anterior como Persil Small y Mighty™ para alcanzar un concentrado por 5 (dosis de 20 ml) que contiene el mismo nivel de tensioactivo no jabonoso tendría como resultado una mezcla activa del 82 % en peso (expresado como tensioactivo neutralizante). A este nivel de activo, si se intenta añadir en los otros ingredientes hallados en los productos existentes para dar los mismos en las concentraciones de lavado, la formulación se convierte en un 87,3 % en peso de sólidos antes de intentar incluir el tampón/hidrotropo o agente de neutralización necesario. A unos niveles tan altos de incorporación, el sistema se hace imposible o está tan constreñido en términos de tipo de tensioactivo que se puede usar, que se convierte en una proposición comercial no práctica. (por ejemplo, uso de 100 % de tensioactivo NI). Por tanto, por ejemplo, para un sistema tensioactivo típico de LAS, no iónico, SLES y jabón: se requiere 10 % de MEA y 10 % de un hidrotropo tal como MPG para alcanzar una composición estable con el pH deseado. Esto sería imposible, incluso con cero agua presente si los otros ingredientes ya suman hasta más del 80 % en peso.

Los inventores también han descubierto que hay muchos beneficios en la reducción del nivel de tensioactivo con respecto a la eficiencia de la deposición de determinados polímeros, por ejemplo polímeros de liberación de suciedad, y otros agentes beneficiosos.

Un beneficio particularmente ventajoso de la reducción de los niveles de tensioactivo en el lavado usando el procedimiento y composición de la invención es que los pigmentos de sombreado se depositan mejor.

Preferentemente, el procedimiento de la invención se realiza en la máquina lavadora, más preferentemente en una máquina de eje o vertical, lo más preferentemente en una máquina de eje horizontal con un sistema de dispensador en cajetín.

Como se ha indicado anteriormente, el rendimiento de las composiciones en el procedimiento de acuerdo con la invención se puede mejorar adicionalmente con la presencia de una o más enzimas, otros polímeros y pigmentos de sombreado.

Es particularmente preferible que al menos una enzima esté presente en las composiciones de la invención. La lipasa es una enzima particularmente preferida. La composición antes de la etapa de dilución (b) contiene, preferentemente, de aproximadamente 5 a aproximadamente 20.000 UL/g de una lipasa. Las enzimas lipasas preferidas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen las mutantes de ingeniería de proteínas o químicamente modificadas. Ejemplos de lipasas útiles incluyen lipasas de *Humicola*, más preferentemente las que comprenden un polipéptido que tiene una secuencia de aminoácidos que tiene una identidad de secuencia de al menos un 90 % con la lipasa natural derivadas de *Humicola lanuginosa*, más preferentemente la cepa DSM 4109. No obstante, a niveles bajos del tensioactivo usados en la presente invención, se ha determinado que las enzimas lipasa denominadas de "multi-lavado" muestran un beneficio de un solo lavado. La cantidad de la proteína enzima lipasa usada en el lavado se fija de modo que se fije para que esté en el lado alto de lo que es normal (> 5 mg, preferentemente más de 8 mg por lavado). Esto significa que la cantidad en la composición es mayor que la que normalmente se encuentra en detergentes líquidos. Esto se puede ver por la proporción entre el tensioactivo no jabonoso y la enzima lipasa, en concreto. Una enzima lipasa particularmente preferida está disponible con la marca Lipoclean™ de Novozymes.

Como se describirá con mayor detalle a continuación se puede usar una serie de posibles polímeros para mejorar el funcionamiento de las composiciones usadas en el procedimiento de la presente invención. De nuevo, la eficacia de estos polímeros mejora mucho mediante la reducción de los niveles de tensioactivos presentes en el lavado. La proporción entre el polímero y el tensioactivo también se fija para que sea más alta de lo normal.

Un polímero es de los polímeros sustantivos de tejidos que comprenden al menos uno de (i) sacárido o (ii) ácido dicarboxílico y unidades monoméricas de polioli. Normalmente, estos tienen propiedades de liberación de suciedad, aunque pueden tener un efecto detergente primario generalmente ayudan en la limpieza posterior. Preferentemente, estos deberán estar presentes a un nivel de al menos 2 % en peso, preferentemente de al menos 3 % en peso de la

composición.

Otro polímero es polietilenimina etoxilada. Las polietileniminas son materiales compuestos por unidades de etilenimina, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$, y, cuando están ramificadas, el hidrógeno sobre el nitrógeno está reemplazado por otra cadena de unidades de etilenimina. Estas polietileniminas se pueden preparar, por ejemplo, polimerizando etilenimina en presencia de un catalizador tal como dióxido de carbono, bisulfito sódico, ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno, ácido clorhídrico, ácido acético y similares. En la patente de EE.UU. N° 2.182.306, Ulrich y col., expedida el 5 de diciembre de 1939; la patente de EE.UU. N° 3.033.746, Mayle y col., expedida el 8 de mayo de 1962; la patente de EE.UU. N° 2.208.095, Esselmann y col., expedida el 16 de julio de 1940; la patente de EE.UU. N° 2.806.839, Crowther, expedida el 17 de septiembre de 1957; la patente de EE.UU. N° 253.696, Wilson, expedida el 21 de mayo de 1951.

Preferentemente, estas comprenden una estructura de polietilenimina de aproximadamente 300 a aproximadamente 10.000 de peso molecular promedio en peso; en la que la modificación de la estructura de polietilenimina es:

a) una o dos modificaciones de alcoxilación por átomo de nitrógeno en la estructura de polietilenimina, comprendiendo la modificación de alcoxilación la sustitución de un átomo de hidrógeno por una cadena de polialcoxileno que tiene un promedio de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 restos alcoxi por modificación, en la que el resto alcoxi terminal de la modificación de alcoxilación está protegido con hidrógeno, un alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, un grupo aniónico o mezclas de los mismos.

b) una sustitución de un resto alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ y una o dos modificaciones de alcoxilación por átomo de nitrógeno en la estructura de polietilenimina, comprendiendo la modificación de alcoxilación la sustitución de un átomo de hidrógeno por una cadena de polialcoxileno que tiene un promedio de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 restos alcoxi por modificación, en la que el resto alcoxi terminal está protegido con hidrógeno, un alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, un grupo aniónico o mezclas de los mismos; o

c) una combinación de los mismos.

El polímero de polietilenimina está presente en la composición proporcionada en la etapa (a) antes de la etapa de dilución (b), preferentemente a un nivel de entre 0,01 y 25 % en peso, pero más preferentemente a un nivel de al menos 3 % en peso y/o menos de 9,5 % en peso, lo más preferentemente de 4 a 9 % en peso, y con una proporción de tensioactivo no jabonoso y la EPEI de 3:1 a 7:1, preferentemente de 3:1 a 6:1, o incluso a 5:1.

Se ha encontrado que la combinación de tensioactivo no jabonoso bajo y la presencia de lipasa y polietilenimina es particularmente ventajosa y un procedimiento preferido de limpieza de tejidos de acuerdo con la presente invención comprende la etapa

a) proporcionar la composición de detergente líquido vertible como se define en la reivindicación 1, comprendiendo la composición además de 5 a 2.000 UL/g de lipasa.

Significativamente, la invención, aunque usando menos tensioactivo por lavado que las composiciones comerciales completamente formuladas exhiben al menos paridad en cuanto al rendimiento y en muchas manchas y suciedad muestran un rendimiento mejorado.

Las composiciones de la etapa (a) del procedimiento se pueden proporcionar en un recipiente de múltiples dosis o en forma de una dosis unitaria líquida en un sobre soluble.

En un aspecto adicional de la invención, la composición concentrada se diluye previamente con una cantidad pequeña de agua para poder dosificar el volumen normal (por ejemplo, 35 ml). Esto conserva las ventajas de una cantidad baja de sustancia química dosificada por lavado y si la etapa de dilución se lleva a cabo cuando la composición está embotellada puede ayudar a la estabilidad de la formulación durante el almacenamiento. Cuando se usa esta modificación del procedimiento, el factor de dilución se ajustará para compensar por la dosis mayor de más material diluido añadido al lavado. Por tanto, la extensión de la dilución puede ser tan baja como de 280 volúmenes de agua a una dosis de la botella del concentrado con agua constituyente adicional en una botella de múltiples dosis.

Por tanto, de acuerdo con un tercer aspecto de la invención se proporciona un procedimiento de limpieza de tejidos que comprende las etapas de:

a) proporcionar un envase multidosis que contiene una composición de detergente líquido vertible que comprende polietilenimina etoxilada, polímero liberador de la suciedad, 10-40 % en peso de tensioactivo, que esencialmente consiste en tensioactivo no iónico y/o aniónico y/o zwitteriónico, y, además, no más del 15 % en peso, preferentemente no más del 10 % en peso de un jabón, con la condición de que cualquier jabón presente esté presente en minoría en términos de % en peso del tensioactivo total.

b) mezclar una dosis de la composición detergente que comprende de 4 a 8 g de tensioactivo no jabonoso, al menos 0,5 g del polímero liberador de suciedad y al menos 0,5 g de la polietilenimina etoxilada con agua para obtener un licor de lavado en el que la proporción de tensioactivo no jabonoso y la polietilenimina etoxilada es de

2:1 a 7:1, y

c) lavar tejidos con el licor de lavado formado de este modo.

De forma ventajosa, la dosis de la etapa (b) comprende además al menos 0,01 g de la proteína lipasa activa (o más de 2.500 UL). La dosis, antes de la dilución, debería contener de 5 a 20.000 UL/g cuando hay lipasa presente.

5 Descripción detallada de la invención

Con el fin de que la invención se entienda más y mejor y se lleve a la práctica, se describirá a continuación en el presente documento con referencia a varias características preferentes pero no limitantes.

Tensioactivos:

10 Los tensioactivos ayudan a eliminar la suciedad de los tejidos y también ayudan a mantener la suciedad eliminada en solución o suspensión en el licor de lavado. Una característica esencial de la presente invención son los tensioactivos aniónicos y/o no iónicos, preferentemente en una mezcla tolerante al calcio. Los sistemas de tensioactivo que solo consisten en bencenosulfonato de alquilo lineal (LAS) generalmente son intolerantes al calcio.

15 Cuando es necesario, con el fin de garantizar la tolerancia al calcio, los sistemas de tensioactivos generalmente evitarán tener niveles de LAS superiores al 90 % en peso. Los sistemas sin no iónicos con 95 % en peso de LAS se pueden elaborar siempre que haya presente algún tensioactivo zwitteriónico, tal como sulfobetaina. Generalmente se prefiere usar menos del 90 % en peso de LAS y al menos 10 % en peso de tensioactivo no iónico.

20 Los alquilétersulfatos preferidos son alquilo C₈-C₁₅ y tienen 2-10 moles de etoxilación. Sulfatos de alquilo preferidos son los sulfonatos de alquilbenceno, particularmente sulfonatos de alquilbenceno lineales que tienen una longitud de la cadena alquilo de C₈-C₁₅. Generalmente, el contraion para los tensioactivos aniónicos es un metal alcalino, normalmente sodio, aunque se pueden usar otros contraiones tales como MEA, TEA o amonio. En el mercado existen materiales tensioactivos aniónicos adecuados como la serie 'Genapol'TM de Clariant.

25 Los tensioactivos no iónicos incluyen etoxilatos de alcohol primario y secundario, especialmente alcohol alifático C₈-C₂₀ etoxilado con una media de 1 a 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol y, más especialmente, los alcoholes alifáticos primarios y secundarios de C₁₀-C₂₀ etoxilados con una media de 1 a 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Los tensioactivos no iónicos no etoxilados incluyen poliglicósidos de alquilo, monoéteres de glicerol y polihidroxiamidas (glucamida). Se pueden usar mezclas de tensioactivo no iónico. Cuando están incluidos, la composición contiene de 0,2 % en peso a 40 % en peso, preferentemente 1 % en peso a 20 % en peso, más preferentemente de 5 a 15 % en peso de un tensioactivo no iónico, tal como etoxilato de alcohol, nonilfenol etoxilato, alquilpoliglicósido, alquildimetilaminaóxido, monoetanolamida de ácido graso etoxilado, monoetanolamida de ácido graso, amida de polihidroxiálquilácido graso o derivados de N-acilo N-alquilo de glucosamina ("glucamidas").

30 Los tensioactivos no iónicos que se pueden usar incluyen etoxilatos de alcohol primario y secundario, especialmente alcoholes alifáticos de C₈-C₂₀ etoxilados con una media de 1 a 35 moles de óxido de etileno por mol de alcohol y, más especialmente, los alcoholes alifáticos primarios y secundarios de C₁₀-C₁₅ etoxilados con una media de 1 a 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

35 Pigmentos de sombreado:

40 Como se ha indicado anteriormente, el pigmento de sombreado se puede usar para mejorar el rendimiento de la composición usada en el procedimiento de la presente invención. La deposición del pigmento de sombreado sobre la tejido mejora cuando se usa en las composiciones de la invención y de acuerdo con el procedimiento de la invención. Pigmentos preferidos son violeta o azul. Se cree que la deposición sobre los tejidos de un nivel bajo de un pigmento de estas sombras, enmascara el amarilleamiento de los tejidos. Una ventaja adicional de los pigmentos de sombreado es que se pueden usar para enmascarar cualquier tinte amarillo en la propia composición.

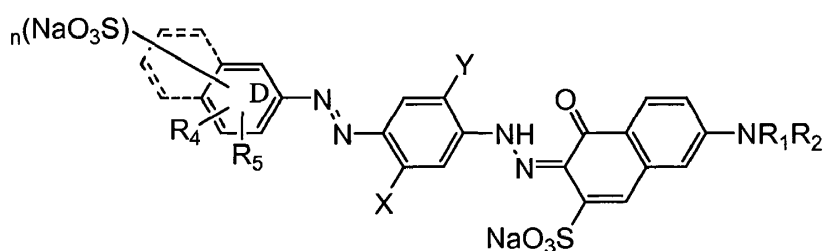
Clases adecuadas y preferidas de pigmentos se debaten más adelante:

Pigmentos directos:

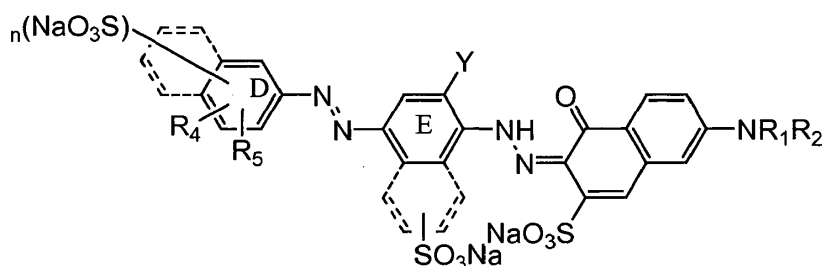
45 Los pigmentos directos (conocidos por otro lado como pigmentos sustantivos) son la clase de pigmentos solubles en agua que tienen una afinidad por las fibras y son captados directamente. Se prefieren los pigmentos violeta directo y azul directo.

Preferentemente los pigmentos son bis-azo o se usan pigmentos de tris-azo.

Más preferentemente, el pigmento directo es un violeta directo de las estructuras siguientes:



o



en las que:

- 5 los anillos D y E pueden ser, de forma independiente, naftilo o fenilo, como se muestra;
 R₁ se selecciona de: hidrógeno y alquilo C₁-C₄, preferentemente hidrógeno;
 R₂ se selecciona de: hidrógeno, alquilo C₁-C₄, fenilo sustituido o no sustituido y naftilo sustituido o no sustituido, preferentemente fenilo;
 R₃ y R₄ se seleccionan de forma independiente de: hidrógeno y alquilo C₁-C₄, preferentemente hidrógeno o metilo;
 10 X e Y se seleccionan de forma independiente de: hidrógeno, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, preferentemente el pigmento tiene X= metilo; e Y = metoxi y n es 0, 1 o 2, preferentemente 1 o 2.

15 Los pigmentos preferidos son violeta directo 7, violeta directo 9, violeta directo 11, violeta directo 26, violeta directo 31, violeta directo 35, violeta directo 40, violeta directo 41, violeta directo 51 y violeta directo 99. Se pueden usar pigmentos que contienen bis-azo cobre tales como violeta directo 66. Los pigmentos basados en bencideno son menos preferidos.

Preferentemente, el pigmento directo está presente a 0,000001 a 1 % en peso, más preferentemente de 0,00001 % en peso a 0,0010 % en peso de la composición.

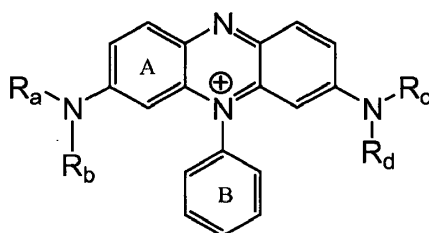
20 En otra realización, el pigmento directo puede estar unido covalentemente al fotoblanqueante, por ejemplo como se describe en el documento WO2006/024612.

• Pigmentos ácidos:

Los pigmentos ácidos sustantivos de algodón proporcionan beneficios a las prendas que contienen algodón. Pigmentos y mezclas de pigmentos preferidos son azul o violeta. Pigmentos ácidos preferidos son:

(i) pigmentos de azina, en los que el pigmento es de la siguiente estructura nuclear:

25



en la que R_a, R_b, R_c y R_d se seleccionan de: H, a una cadena de alquilo C₁ a C₇ ramificada o lineal, un bencilo, un fenilo y un naftilo;

30 el pigmento está sustituido con al menos un grupo SO₃⁻ o -COO⁻; el anillo B no porta un grupo con carga negativa o una sal del mismo;

y el anillo A puede estar sustituido adicionalmente para formar un naftilo; el pigmento está sustituido opcionalmente con grupos seleccionados de: amina, metilo, etilo, hidroxilo, metoxi, etoxi, fenoxi, Cl, Br, I, F, y NO₂.

Pigmentos de azina preferidos son: azul ácido 98, violeta ácida 50 y azul ácido 59, más preferentemente violeta ácida 50 y azul ácido 98.

Otros pigmentos ácidos no azina preferidos son violeta ácida 17, negro ácido 1 y azul ácido 29.

Preferentemente, el pigmento ácido está presente a de 0,0005 % en peso a 0,01 % en peso de la formulación.

5 • Pigmentos hidrófobos

La composición puede comprender uno o más pigmentos hidrófobos seleccionados de benzodifuranos, metino, trifenilmetanos, naftalimidas, pirazol, naftoquinona, antraquinona y cromóforos de pigmentos mono-azo o di-azo. Los pigmentos hidrófobos son pigmentos que no contienen ningún grupo solubilizante en agua cargado. Los pigmentos hidrófobos se pueden seleccionar de los grupos de pigmentos dispersos y disolventes. Se prefieren la antraquinona azul y violeta y el pigmento mono-azo.

Pigmentos preferidos incluyen violeta disolvente 13, violeta disperso 27, violeta disperso 26, violeta disperso 28, violeta disperso 63 y violeta disperso 77.

Preferentemente, el pigmento hidrófobo está presente a de 0,0001 % en peso a 0,005 % en peso de la formulación.

• Pigmentos básicos

Los pigmentos básicos son pigmentos básicos que portan una carga neta positiva. Se depositan sobre algodón. Son de particular utilidad para uso en composiciones que contienen tensioactivos predominantemente catiónicos. Los pigmentos se pueden seleccionar de los pigmentos violeta básico y azul básico en el Índice internacional de colores.

Ejemplos preferidos incluyen pigmentos básicos de triarilmetano, pigmento básico de metano, pigmentos básicos de antraquinona, azul básico 16, azul básico 65, azul básico 66, azul básico 67, azul básico 71, azul básico 159, violeta básico 19, violeta básico 35, violeta básico 38, violeta básico 48; azul básico 3, azul básico 75, azul básico 95, azul básico 122, azul básico 124, azul básico 141.

• Pigmentos reactivos

Los pigmentos reactivos son pigmentos que contienen un grupo orgánico capaz de reaccionar con celulosa y unir el pigmento a la celulosa con un enlace covalente. Se depositan sobre algodón.

Preferentemente, el grupo reactivo se hidroliza o el grupo reactivo de los pigmentos ha reaccionado con una especie orgánica, tal como un polímero, de forma que se une el pigmento a esta especie. Los pigmentos se pueden seleccionar de los pigmentos violeta reactivo y azul reactivo en la lista del Índice internacional de colores.

Ejemplos preferidos incluyen azul reactivo 19, azul reactivo 163, azul reactivo 182 y azul reactivo, azul reactivo 96.

• Conjugados de pigmentos

Los conjugados de pigmentos se forman mediante unión directa de pigmentos ácidos o básicos, a polímeros o partículas mediante fuerzas físicas. Dependiendo de la elección del polímero o la partícula se depositan sobre algodón o tejidos sintéticos. En el documento WO2006/055787 se proporciona una descripción. Los pigmentos particularmente preferidos son: violeta directo 7, violeta directo 9, violeta directo 11, violeta directo 26, violeta directo 31, violeta directo 35, violeta directo 40, violeta directo 41, violeta directo 51, violeta directo 99, azul ácido 98, violeta ácido 50, azul ácido 59, violeta ácido 17, negro ácido 1, azul ácido 29, violeta disolvente 13, violeta disperso 27, violeta disperso 26, violeta disperso 28, violeta disperso 63, violeta disperso 77 y mezclas de los mismos.

• Agentes fluorescentes

Con el fin de mejorar adicionalmente la blancura, es conveniente y ventajoso incluir un agente fluorescente en las composiciones de la invención. Por tanto, la composición comprende, preferentemente adicionalmente, un agente fluorescente (abrillantador óptico).

Los agentes fluorescentes son bien conocidos y muchos de estos agentes fluorescentes están disponibles comercialmente. Normalmente, estos agentes fluorescentes son suministrados y usados en forma de sus sales de metal alcalino, por ejemplo las sales de sodio.

La cantidad total del agente o agentes fluorescentes usados en la composición es, generalmente, de 0,005 a 2 % en peso, más preferentemente de 0,01 a 0,1 % en peso.

Clases preferidas de agentes fluorescentes son: Compuestos de di-estiril-bifenilo, por ejemplo Tinopal (Trade Mark) CBS-X, compuesto de ácido di-amina estilbeno di-sulfónico, por ejemplo Tinopal DMS pure Xtra y Blankophor (Trade Mark) HRH, y compuestos de pirazolina, por ejemplo Blankophor SN.

Agentes fluorescentes preferidos son: 2 (4-estiril-3-sulfofenil)-2H-naftol[1,2-d]triazol sódico, 4,4'-bis[[4-anilino-6-(N metil-N-2 hidroxietil) amino 1,3,5-triazin-2-il]]amino}estilben-2-2' disulfonato disódico, 4,4'-bis[[4-anilino-6-morfolino-1,3,5-triazin-2-il]]amino} estilben-2-2' disulfonato disódico y 4,4'-bis(2-sulfosiril)bifenil disódico.

- 5 Se puede usar pigmento de sombreado en ausencia de un agente fluorescente, pero especialmente se prefiere usar un pigmento de sombreado en combinación con un agente fluorescente, por ejemplo para reducir el amarilleamiento debido a los cambios químicos en el agente fluorescente adsorbido.

Una realización particularmente preferida, la presente invención proporciona un procedimiento de limpieza de tejidos que comprende las etapas de:

- 10 a) proporcionar una composición detergente líquida vertible como se ha definido anteriormente que además comprende un pigmento de sombreado que comprende pigmento de azul violeta, preferentemente con un pico de adsorción óptica en el intervalo de 540-600 nm, preferentemente un pigmento bis-azo directo, preferentemente a un nivel de 0,000001-1 % en peso.

La composición comprende opcionalmente un agente fluorescente, preferentemente a nivel de 0,005 a 2 % en peso, y

- 15 Polímeros:

La composición comprende polímeros. Los polímeros pueden ayudar en el procedimiento de limpieza, ayudando a retener la suciedad en solución o suspensión y/o previniendo la transferencia de los pigmentos. Los polímeros también pueden ayudar en el procedimiento de eliminación de la suciedad. La transferencia de pigmentos, anti-redeposición y los polímeros liberadores de suciedad se describen con más detalle a continuación.

- 20 Inhibidores de la transferencia de pigmentos:

Las composiciones detergentes a menudo emplean polímeros como los denominados "inhibidores de la transferencia de pigmentos". Estos previenen la migración de los pigmentos, especialmente durante los tiempos prolongados de empapado. Se puede usar cualquier agente de inhibición de transferencia de pigmentos adecuado de acuerdo con la presente invención. Generalmente, dichos agentes inhibidores de la transferencia de pigmentos incluyen polímeros de polivinilpirrolidona, polímeros de N-óxido de poliamina, copolímeros de N-vinilpirrolidona y N-vinilimidazol, ftalocianina de manganeso, peroxidasas y mezclas de los mismos.

- 25 Se prefieren los polímeros de DTI de unión a pigmentos que contienen nitrógeno: De estos polímeros y copolímeros de aminas cíclicas, tales como vinilpirrolidona (PVP) y/o vinilimidazol (PVI) se prefieren.

- 30 Los polímeros de N-óxido de poliamina adecuados para su uso en el presente documento contienen unidades que tienen la fórmula estructural siguiente: $R-A_x-P$; en la que P es una unidad polimerizable a la que se puede unir un grupo N-O o el grupo N-O puede formar parte de la unidad polimerizable; A es una de las estructuras siguientes: -NC(O)-, -C(O)O-, -S-, -O-, -N=; x es 0 o 1; y R es un grupo alifático, alifático etoxilado, aromático, heterocíclico o alicíclico o una combinación de los mismos a la que el nitrógeno del grupo N-O puede estar unido o el grupo N-O es parte de estos grupos, o el grupo N-O puede estar unido a ambas unidades.

- 35 Los N-óxidos de poliamina preferidos son aquellos en los que R es un grupo heterocíclico, tal como piridina, pirrol, imidazol, pirrolidina, piperidina y derivados de los mismos. El grupo N-O puede estar representado por las siguientes estructuras generales: $N(O)(R')_{0-3}$, o $=N(O)(R')_{0-1}$, en la que cada R' representa independientemente un grupo alifático, aromático, heterocíclico o alicíclico o combinación de los mismos; y el nitrógeno del grupo N-O puede estar unido o formar parte de cualquiera de los grupos mencionados anteriormente. La unidad óxido de amina de los N-óxidos de poliamina tiene un $pK_a < 10$, preferentemente un $pK_a < 7$, más preferentemente un $pK_a < 6$.

- 40 Se puede usar cualquier esqueleto del polímero, siempre que el polímero de óxido de amina formado sea soluble en agua y tenga propiedades de inhibición de la transferencia de pigmentos. Ejemplos de esqueletos poliméricos adecuados son polivinilos, polialquilenos, poliésteres, poliéteres, poliamidas, poliimidas, poliacrilatos y mezclas de los mismos. Estos polímeros incluyen copolímeros aleatorios o de bloque, en los que tipo de monómero es un N-óxido de amina y el otro tipo de monómero es un N-óxido. Los polímeros de N-óxido de amina normalmente tienen una proporción entre la amina y el N-óxido de amina de 10:1 a 1:1.000.000. No obstante, el número de grupos de óxido de amina presente en el polímero de óxido de poliamina puede variarse mediante la copolimerización adecuada o mediante un grado adecuado de N-oxidación. Los óxidos de poliamina se pueden obtener en casi cualquier grado de polimerización. Normalmente, el peso molecular promedio está dentro del intervalo de 500 a 1.000.000; más preferentemente de 1.000 a 500.000; lo más preferentemente de 5.000 a 100.000. Esta clase preferida de materiales se denomina en el presente documento "PVNO". Un N-óxido de poliamina es poli(4-vinilpiridin-N-óxido) que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 50.000 y una relación entre la amina y el N-óxido de amina de aproximadamente 1:4.

- 55 También se prefieren los copolímeros de polímeros de N-vinilpirrolidona y de N-vinilimidazol (como una clase, denominada PVPVI). Preferentemente, el PVPVI tiene un peso molecular promedio en el intervalo de 5.000 a

1.000.000, más preferentemente de 5.000 a 200.000, y lo más preferentemente de 10.000 a 20.000, determinado mediante dispersión de la luz como se ha descrito en Barth, et al., Chemical Analysis, Vol. 113. "Modern Methods of Polymer Characterization". Los copolímeros de PVPVI preferidos normalmente tienen una relación molar de N-vinilimidazol a N-vinilpirrolidona de 1:1 a 0,2:1, más preferentemente de 0,8:1 a 0,3:1, lo más preferentemente de 0,6:1 a 0,4:1. Estos copolímeros pueden ser lineales o ramificados. Polímeros de PVPVI adecuados incluyen Sokalan^(TM) HP56, disponible comercialmente en BASF, Ludwigshafen, Alemania.

También preferidos como agentes de inhibición de la transferencia de pigmentos son los polímeros de polivinilpirrolidona (PVP) que tienen un peso molecular promedio de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 400.000, preferentemente de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 2000.000, y más preferentemente de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 50.000. Los PVP se divulgan en, por ejemplo, los documentos EP-A-262.897 y EP-A-256.696. Polímeros de PVP adecuados incluyen Sokalan^(TM) HP50, disponible comercialmente en BASF. Las composiciones que contienen PVP también pueden contener polietilenglicol (PEG) que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 500 a aproximadamente 100.000, preferentemente de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 10.000. Preferentemente, la relación de PEG y PVP sobre una base de ppm liberadas en soluciones de lavado es de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 50:1, y más preferentemente de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 10:1.

También son adecuados como agentes inhibidores de la transferencia de pigmentos los de la clase de polímeros de polietilenimina modificados, como se divulga en, por ejemplo, el documento WO-A-0005334. Estos polímeros de polietilenimina modificados son poliaminas modificadas solubles en agua o dispersables. Las poliaminas modificadas se divulgan adicionalmente en los documentos US-A-4.548.744; US-A-4.597.898; US-A- 4.877.896; US-A- 4.891, 160; US-A- 4.976.879; US-A-5.415.807; GB-A-1.537.288; GB-A-1.498.520; DE-A-28 29022; y JP-A-06313271.

Las poliaminas etoxiladas modificadas (EPEI) se han descrito anteriormente y son generalmente poli (>2) aminas lineales o ramificadas. Las aminas pueden ser primarias, secundarias o terciarias. Una sola o una serie de funciones amina se hacen reaccionar con uno o más grupos de óxido de alquileo para formar una cadena lateral de óxido de polialquileo. El óxido de alquileo puede ser un homopolímero (por ejemplo, óxido de etileno) o un copolímero aleatorio o de bloque. El grupo terminal de la cadena lateral del óxido de alquileo puede hacerse reaccionar adicionalmente para dar un carácter aniónico a la molécula (por ejemplo, para dar al ácido carboxílico o sulfónico una funcionalidad ácida).

Preferentemente, la composición de acuerdo con la presente invención comprende un agente de inhibición de transferencia de pigmentos seleccionado de los copolímeros de N-óxido de polivinilpirridina (PVNO), polivinilpirrolidona (PVP), polivinilimidazol, N-vinilpirrolidona y N-vinilimidazol (PVPVI), copolímeros de los mismos, y mezclas de los mismos.

La cantidad del agente inhibidor de la transferencia de pigmentos en la composición de acuerdo con la presente invención será de 0,01 a 10 %, preferentemente de 0,02 a 8, o incluso a 5 %, más preferentemente de 0,03 a 6, o incluso a 2 %, en peso de la composición. Se apreciará que los agentes inhibidores de la transferencia de pigmentos ayudarán en la conservación de la blancura mediante la prevención de la migración de los pigmentos de un lugar a otro. Esta conservación de la blancura ayuda en la limpieza y contrarresta la reducción de los tensioactivos presentes en el licor de lavado.

Polímeros anti-redeposición:

Los polímeros anti-redeposición son típicamente materiales de policarboxilato. Los materiales de policarboxilato, que se pueden preparar mediante polimerización o copolimerización de monómeros insaturados adecuados, se mezclan preferentemente en su forma ácida. Los ácidos monoméricos insaturados que se pueden polimerizar para formar policarboxilatos adecuados incluyen ácido acrílico, ácido maleico (o anhídrido maleico), ácido fumárico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácido mesacónico, ácido citracónico y ácido metilenmalónico. La presencia en los policarboxilatos en el presente documento de segmentos monoméricos que no contienen radicales carboxilato, tales como éter de vinilmetilo, estireno, etileno, etc., es adecuada siempre que tales segmentos no constituyan más de aproximadamente 40 % en peso del polímero.

Los policarboxilatos particularmente adecuados se pueden derivar de ácido acrílico. Dichos polímeros basados en ácido acrílico que son útiles en el presente documento son las sales solubles en agua de ácido acrílico polimerizado. El peso molecular promedio de tales polímeros en la forma ácida oscila preferentemente de aproximadamente 2.000 a 10.000, más preferentemente de aproximadamente 4.000 a 7.000 y más preferentemente de aproximadamente 4.000 a 5.000. Las sales solubles en agua de tales polímeros de ácido acrílico pueden incluir, por ejemplo, sales de metales alcalinos, de amonio y de amonio sustituido. Los polímeros solubles de este tipo son materiales conocidos. El uso de poliácrilatos de este tipo en composiciones detergentes se ha divulgado en, por ejemplo, Diehl, patente de EE.UU. Nº 3.308.067, expedida el 7 de marzo de 1967. En la presente invención, el policarboxilato preferido es poliácrilato sódico.

Los copolímeros a base de ácido acrílico/maleico también se pueden usar como un componente preferido del agente anti-redeposición. Tales materiales incluyen las sales solubles en agua de copolímeros de ácido acrílico y ácido

maleico. El peso molecular promedio de dichos copolímeros en la forma ácida oscila preferentemente de aproximadamente 2.000 a 100.000, más preferentemente de aproximadamente 5.000 a 75.000, lo más preferentemente de aproximadamente 7.000 a 65.000. La relación entre los segmentos de acrilato y de maleato en tales copolímeros generalmente variará de aproximadamente 30:1 a aproximadamente 1: 1, más preferentemente de aproximadamente 10:1 a 2:1. Las sales solubles en agua de tales copolímeros de ácido acrílico/ ácido maleico pueden incluir, por ejemplo, las sales de metal alcalino, de amonio y de amonio sustituido. Los copolímeros de acrilato/maleato solubles de este tipo son materiales conocidos que se describen en la solicitud de patente europea N° 66915, publicada el 15 de diciembre de 1982, así como en el documento EP 193.360, publicado el 3 de septiembre de 1986, que también describe dichos polímeros que comprenden hidroxipropilacrilato. Todavía otros polímeros útiles son terpolímeros de alcohol maleico / acrílico / vinílico. Tales materiales también se divulgan en el documento EP 193.360, incluyendo, por ejemplo, el terpolímero 45/45/10 de alcohol acrílico / maleico / vinílico.

El polietilenglicol (PEG) puede actuar como un agente de eliminación – anti-redeposición de la suciedad de barro. Los intervalos del peso molecular típicos para estos fines varían de aproximadamente 500 a aproximadamente 100.000, preferentemente de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 50.000, más preferentemente de aproximadamente 3.000 a aproximadamente 10.000. También se pueden usar agentes dispersantes de poliaspartato y poliglutamato.

Opcionalmente se pueden emplear en las composiciones de acuerdo con la invención cualquier agente polimérico de liberación de suciedad conocido por los expertos en la técnica. Los agentes poliméricos de liberación de suciedad se caracterizan por tener tanto segmentos hidrofílicos, para hidrofilar la superficie de las fibras hidrofóbicas, tal como poliéster y nylon, como segmentos hidrofóbicos, para depositar sobre fibras hidrofóbicas y permanecen adheridas a las mismas hasta el final de los ciclos de lavado y de aclarado y, por tanto, sirven como ancla para los segmentos hidrofílicos. Esto puede permitir que las manchas que se produzcan después del tratamiento con el agente liberador de la suciedad se limpien más fácilmente en los procedimientos de lavado posteriores.

La cantidad de polímero anti-redeposición en la composición de acuerdo con la presente invención será de 0,01 a 10 %, preferentemente de 0,02 a 8 %, más preferentemente 0,03 a 6 %, en peso de la composición.

Polímeros liberadores de suciedad:

Generalmente, los polímeros liberadores de suciedad para el poliéster comprenderán polímeros de ácidos dicarboxílicos aromáticos y alquilenglicoles (incluidos polímeros que contienen polialquilenglicoles).

Los agentes poliméricos liberadores de suciedad útiles en el presente documento incluyen, especialmente, los agentes liberadores de suciedad que tienen:

(a) uno o más componentes hidrófilos no iónicos que consisten esencialmente en:

(i) segmentos de polioxietileno con un grado de polimerización de al menos 2, o

(ii) segmentos de oxipropileno o polioxipropileno con un grado de polimerización de 2 a 10, en los que dicho segmento hidrófilo no abarca ninguna unidad de oxipropileno a menos que esté unida a restos adyacentes en cada extremo mediante enlaces éter, o

(iii) una mezcla de unidades de oxialquileno que comprende oxietileno y de 1 a aproximadamente 30 unidades de oxipropileno en las que dicha mezcla contiene una cantidad suficiente de unidades de oxietileno de un modo tal que el componente hidrófilo tiene una hidrofiliidad lo bastante grande para incrementar la hidrofiliidad de las superficies de fibra sintética del poliéster convencional tras la deposición del agente liberador de suciedad sobre dicha superficie, comprendiendo dichos segmentos hidrófilos preferentemente al menos aproximadamente un 25 % de unidades de oxietileno y, más preferentemente, especialmente para dichos componentes, tienen aproximadamente de 20 a 30 unidades de oxietileno, aproximadamente al menos un 50 % de unidades de oxietileno o

(b) uno o más componentes hidrófobos que comprenden:

(i) segmentos de tereftalato de oxialquileno C₃, en los que si dichos componentes hidrófobos también comprenden tereftalato de oxietileno, la proporción entre unidades de tereftalato de oxietileno:tereftalato de oxietileno C₃ es de aproximadamente 2:1 o menor,

(ii) segmentos de alquileno C₄-C₆ o segmentos de oxialquileno C₄-C₆,

(iii) segmentos de poli(viniléster), preferentemente de acetato de polivinilo, que tienen un grado de polimerización de al menos 2 o (iv) alquiléter de C₁-C₄ o sustituyentes de hidroxialquiléter C₄, o mezclas de los mismos, en los que dichos sustituyentes están presentes en forma de derivados de celulosa de alquiléter C₁-C₄ o de hidroxialquiléter, o mezclas de los mismos, y dichos derivados de celulosa son anfífilos, de modo que tienen un nivel suficiente de unidades de alquiléter C₁-C₄ y/o de hidroxialquiléter C₄ para depositar sobre superficies de fibra sintética de poliéster convencional y conservan un nivel suficiente de hidroxilos, una vez

adheridos a dicha superficie de fibra sintética convencional, para aumentar la hidrofiliidad de la superficie de la fibra, o una combinación de (a) y (b).

Normalmente, los segmentos de polioxietileno de (a)(i) tendrán un grado de polimerización de aproximadamente 200, aunque se pueden usar niveles más altos, preferentemente de 3 a aproximadamente 150, más preferentemente de 6 a aproximadamente 100. Segmentos hidrófobos de oxialquilenos C_4-C_6 incluyen, entre otros, terminales de agentes poliméricos liberadores de suciedad, tales como $MO_3 S(CH_2)_n OCH_2 CH_2 O-$, en los que M es sodio y n es un número entero de 4-6, como se divulga en la patente de EE.UU. N° 4.721.580, expedida el 26 de enero de 1988 de Gosselink.

Los agentes liberadores de suciedad caracterizados por segmentos hidrófobos de poli(viniléter) incluyen copolímeros de injerto de poli(viniléter), por ejemplo ésteres de vinilo C_1-C_6 , preferentemente poli(acetato de vinilo) injertado sobre estructuras de óxido de polialquilenos, tales como estructuras de óxido de polietileno. Véase la solicitud de patente europea 0 219 048, publicada el 22 de abril de 1987, de Kud, y col., Agentes liberadores de suciedad disponibles comercialmente de este tipo incluyen el tipo de material SOKALAN. Por ejemplo SOKALAN HP-22, disponible en BASF (West Germany).

Un tipo de agente liberador de suciedad preferido es un copolímero que tiene bloques aleatorios de tereftalato de etileno y de tereftalato de óxido de polietileno (PEO). El peso molecular de este agente polimérico liberador de suciedad está en el intervalo de aproximadamente 25.000 a aproximadamente 55.000. Véase la patente de EE.UU. N° 3, 959, 230 de Hays, expedida el 25 de mayo de 1976 y la patente de EE.UU. N° 3, 893, 929 de Basadur expedida el 8 de julio de 1975.

Otro agente polimérico liberador de suciedad es un poliéster con unidades de repetición de unidades de tereftalato de etileno que contiene del 10 al 15 % en peso de unidades de tereftalato de etileno junto con el 90 al 80 % en peso de unidades de tereftalato de polioxietileno, derivados de un polioxietilenglicol de peso molecular promedio 300 5.000. Ejemplos de este polímero incluyen el material disponible comercialmente ZELCON 5126 (de DuPont) y MILEASE T (de ICI). Véase también la patente de EE.UU. N° 4.702.857 expedida el 27 de octubre 1987, a Gosselink.

Otro agente polimérico liberador de suciedad es un producto sulfonatado de un oligómero de éster sustancialmente lineal compuesto por una estructura de éster oligomérico de unidades de repetición de tereftaloilo y oxialquilenoxi y restos terminales unidos covalentemente a la estructura. Estos agentes liberadores de suciedad se describen completamente en la patente de EE.UU. N° 4.968.451, expedida el 6 de noviembre de 1990 a J.J. Scheibel y E. P. Gosselink. Otros agentes poliméricos liberadores de suciedad incluyen los tereftalato poliésteres de la patente de EE.UU. N° 4.711.730, expedida el 8 de diciembre de 1987 a Gosselink y col., los ésteres oligoméricos aniónicos con extremos tapados de la patente de EE.UU. N° 4.721.580, expedida el 26 de enero de 1988 a Gosselink, y los compuestos oligoméricos de poliéster de bloque de la patente de EE.UU. N° 4.702.857, expedida el 27 de octubre a 1987 de Gosselink.

Los agentes poliméricos liberadores de suciedad preferidos también incluyen los agentes liberadores de suciedad de la patente de EE.UU. N° 4.877.896, expedida el 31 de octubre de 1989, de Maldonado et al, que divulga ésteres de tereftalatos con extremos tapados aniónicos, especialmente de sulfoarolilo.

Los agentes liberadores de suciedad generalmente comprenderán de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 10,0 % en peso de la composición detergente, normalmente más de o igual a 0,2 % en peso, incluso de 3 % en peso a 9 % en peso, pero más preferentemente se usan a más de 1 % en peso, incluso más de 2 % en peso y lo más preferentemente más de 3 % en peso, incluso más preferentemente más de 5 % en peso, digamos de 6 ta 8 % en peso en la composición.

Otro agente liberador de suciedad más es un oligómero con unidades de repetición de unidades de tereftaloilo, unidades de sulfoisotereftaloilo, unidades de oxietilenoxi y de oxi-1,2-propileno. Las unidades de repetición forman la estructura del oligómero y, preferentemente, están terminadas con protectores de extremos de isetonato modificado. Un agente liberador de suciedad particularmente preferido de este tipo comprende aproximadamente una unidad de sulfosioftaloilo, 5 unidades de sulfoisotefaloilo, 5 unidades de tereftaloilo, unidades de oxietilenoxi y oxi-1,2-propilenoxi en una proporción de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 1,8, y dos unidades con extremos protegidos de 2-(2-hidroxietoxi)-etanosulfonato sódico. Dicho agente liberador de suciedad también comprende de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 20 % en peso del oligómero, de un estabilizante reductor cristalino, seleccionado preferentemente del grupo que consiste en sulfonato de xileno, sulfonato de cumeno, sulfonato de tolueno y mezclas de los mismos.

Polímeros liberadores de suciedad adecuados se describen en el documento WO 2008095626 (Clariant); el documento WO 2006133867 (Clariant); el documento WO 2006133868 (Clariant); el documento WO 2005097959 (Clariant); WO 9858044 (Clariant); el documento WO 2000004120 (Rhodia Chimie); el documento US 6242404 (Rhodia Inc); el documento WO 2001023515 (Rhodia Inc); el documento WO 9941346 (Rhodia Chim); el documento WO 9815346 (Rhodia Inc); el documento WO 9741197 (BASF); el documento EP 728795 (BASF); el documento US 5008032 (BASF); el documento WO 2002077063 (BASF); el documento P 483606 (BASF); el documento EP 442101

(BASF); el documento WO 9820092 (Proctor & Gamble); el documento EP 201124 (Proctor & Gamble); el documento EP 199403 (Proctor & Gamble); el documento DE 2527793 (Proctor & Gamble); el documento WO 9919429 (Proctor & Gamble); el documento WO 9859030 (Proctor & Gamble); el documento US 5834412 (Proctor & Gamble); el documento WO 9742285 (Proctor & Gamble); el documento WO 9703162 (Proctor & Gamble); el documento WO 9502030 (Proctor & Gamble); el documento WO 9502028 (Proctor & Gamble); el documento EP 357280 (Proctor & Gamble); el documento US 4116885 (Proctor & Gamble); el documento WO 9532232 (Henkel); el documento WO 9532232 (Henkel); el documento WO 9616150 (Henkel); el documento WO 9518207 (Henkel); el documento EP 1099748 (Henkel); el documento FR 2619393 (Colgate Palmolive); el documento DE 3411941 (Colgate Palmolive); el documento DE 3410810 (Colgate Palmolive); el documento WO 2002018474 (RWE-DEA MINERALOEL & CHEM AG; SASOL GERMANY GMBH); el documento EP 743358 (Textil Color AG); el documento PL 148326 (Instytut Ciekkiej Syntezy Organicznej "Blachownia", Pol.); el documento JP 2001181692 (Lion Corp); el documento JP 11193397 A (Lion Corp); el documento RO 114357 (S.C. "Prod Cresus" S.A., Bacau, Rom.); y el documento US 7119056 (Sasol).

Particularmente preferibles son las combinaciones de niveles relativamente altos de EPEI (> 5 % en peso de la composición) con polímeros liberadores de suciedad, especialmente, aunque no exclusivamente, si se incluye betaína en el sistema tensioactivo.

Los inventores han determinado que la combinación de EPEI y los polímeros liberadores de suciedad de los tipos anteriores permiten el incremento del rendimiento a niveles de tensioactivo menores en comparación con 1,0 g/l o niveles mayores de licores de lavado de tensioactivo no jabonoso con betaína pero sin EPEI ni SRP. Este efecto es particularmente visible en un intervalo de manchas sobre poliéster, más particularmente arcilla roja. El efecto de la combinación sobre aceite y base de girasol también es beneficioso. El rendimiento de SRP se potencia significativamente mediante pretratamiento repetido. Existen algunas pruebas de un efecto acumulado del rendimiento del EPEI.

Los polímeros liberadores de la suciedad más preferidos son los poliésteres solubles/miscibles o dispersables en agua tales como: poliésteres lineales comercializados como la marca Repel-O-Tex de Rhodia (gerol), poliésteres ligeramente ramificados comercializados con la marca Texcare de Clariant, especialmente Texcare SRN170, y poliésteres muy ramificados tales como los disponibles en Sasol y descritos en el documento US 7119056.

Enzimas:

Una o más enzimas pueden estar presentes en una composición de la invención y al poner en práctica un procedimiento de la invención.

Lipasa:

Como se ha indicado anteriormente, las lipasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen las mutantes de ingeniería de proteínas o químicamente modificadas. Ejemplos de lipasas útiles incluyen lipasas de *Humicola* (sinónimo *Thermomyces*), por ejemplo de *H. lanuginosa* (*T. lanuginosus*) como se describe en los documentos EP 258 068 y EP 305 216 o de *H. insolens* como se describe en el documento WO 96/13580, una lipasa de *Pseudomonas*, por ejemplo de *P. alcaligenes* o *P. pseudoalcaligenes* (documento EP 218 272), *P. cepacia* (documento EP 331 376), *P. stutzeri* (documento GB 1.372.034), *P. fluorescens*, *Pseudomonas* sp. cepa SD 705 (documentos WO 95/06720 y WO 96/27002), *P. wisconsinensis* (documento WO 96/12012), una lipasa de *Bacillus*, por ejemplo de *B. subtilis* (Dartois y col., (1993), Biochemica et Biophysica Acta, 1131, 253-360), *B. stearothermophilus* (documento JP 64/744992) o *B. pumilus* (documento WO 91/16422). Como se ha indicado anteriormente, las preferidas tienen un grado elevado de homología con a lipasa de tipo natural derivada de *Humicola lanuginose*.

Otros ejemplos son variantes de lipasas tales como las descritas en los documentos WO 92/05249, WO 94/01541, EP 407 225, EP 260 105, WO 95/35381, WO 96/00292, WO 95/30744, WO 94/25578, WO 95/14783, WO 95/22615, WO 97/04079 y WO 97/07202.

Las enzimas lipasas comercialmente disponibles preferidas incluyen Lipolase™ y Lipolase Ultra™, LipeX™ y Lipoclean™ (Novozymes A/S).

Además o como alternativa a la lipasas pueden estar presentes una o más enzimas adicionales. No obstante, la lipasa es particularmente preferida.

De forma ventajosa, la presencia de niveles relativamente altos de calcio en las composiciones poco elaboradas o sin elaborar de la invención tiene un efecto beneficioso sobre el recambio de ciertas enzimas, en particular enzimas lipasa y preferentemente lipasas de *Humicola*.

Las lipasas preferidas incluyen lipasas del primer lavado que comprenden un polipéptido que tiene una secuencia de aminoácidos que tiene una identidad de secuencia de al menos un 90 % con la lipasa de tipo natural derivada de la cepa DSM 4109 de *Humicola lanuginosa* y en comparación con dicha lipasas silvestre, comprende una sustitución de un aminoácido eléctricamente neutro o con carga negativa dentro de 15 A de E1 o Q249 con un aminoácido con

carga positiva; y además puede comprender:

- (I) una adición peptídica en el C terminal;
- (II) una adición peptídica en el N terminal;
- (III) cumple las siguientes limitaciones:

- 5 i. comprende un aminoácido con carga negativa en la posición E210 de dicha lipasa de tipo natural;
- ii. comprende un aminoácido con carga negativa en la región correspondiente a las posiciones 90-101 de dicha lipasa de tipo natural; y
- iii. comprende un aminoácido neutro o con carga negativa en la posición correspondiente a N94 las de dicha lipasa de tipo natural; y/o
- 10 iv. tiene una carga negativa o neutra en la región correspondiente a las posiciones 90-101 de dicha lipasa de tipo natural; y
- (IV) mezclas de los mismos.

Estas están disponibles como la marca Lipex[™] de Novozymes. Novozymes comercializa una enzima similar de Novozymes pero que se cree que se sale de la definición anterior con el nombre Lipoclean[™], que también es preferible.

Fosfolipasa:

El procedimiento de la invención se puede llevar a cabo en presencia de fosfolipasa clasificada como EC 3.1.1.4 y/o EC 3.1.1.32. Como se usa en el presente documento, el término fosfolipasa es una enzima que tiene actividad contra los fosfolípidos. Los fosfolípidos, tales como lecitina o fosfatidilcolina, consiste en glicerol esterificado con dos ácidos grasos en las posiciones externa (sn-1) y central (sn-2) y esterificado con ácido fosfórico en la tercera posición; el ácido fosfórico, a su vez, puede esterificarse con un alcohol amino. Las fosfolipasas son enzimas que participan en la hidrólisis de fosfolípidos. Se pueden distinguir varios tipos de actividad fosfolipasa, incluyendo las fosfolipasas A₁ y A₂ que hidrolizan un grupo acilo graso (en la posición sn-1 y sn-2, respectivamente) para formar lisofosfolípido, y lisofosfolipasa (o fosfolipasa B) que puede hidrolizar el grupo acilo graso restante en lisofosfolípido. La fosfolipasa C y la fosfolipasa D (fosfofesterasas) liberan diacilglicerol o ácido fosfatídico, respectivamente.

Proteasa:

Las proteasas adecuadas incluyen las de origen animal, vegetal o microbiano. Se prefieren las de origen microbiano. Se incluyen las mutantes de ingeniería de proteínas o químicamente modificadas. La proteasa puede ser una serina proteasa o una metaloproteasa, preferentemente una proteasa microbiana alcalina o una proteasa de tipo tripsina. Enzimas proteasas disponibles comercialmente preferidas incluyen Alcalase[™], Savinase[™], Primase[™], Duralase[™], Dyrzym[™], Esperase[™], Everlase[™], Polarzyme[™], y Kannase[™], (Novozymes A/S), Maxatase[™], Maxacal[™], Maxapem[™], Properase[™], Purafect[™], Purafect OxP[™], FN2[™], y FN3[™] (Genencor International Inc.).

Cutinasa:

El procedimiento de la invención se puede llevar a cabo en presencia de cutinasa, clasificada como EC 3.1.1.74. La cutinasa usada de acuerdo con la invención puede ser de cualquier origen. Las cutinasas preferidas son de origen microbiano, en particular de origen bacteriano, fúngico o de levadura.

Amilasa:

Amilasas (alfa y/o beta) adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen las mutantes de ingeniería de proteínas o químicamente modificadas. Las amilasas incluyen, por ejemplo, alfa-amilasas obtenidas de **Bacillus**, por ejemplo una cepa especial de **B. licheniformis**, descritas con más detalle en el documento GB 1.296.839, o las cepas de **Bacillus** divulgadas en los documentos WO 95/026397 o WO 00/060060, Amilasas disponibles comercialmente son Duramyl[™], Termamyl[™], Termamyl Ultra[™], Natalase[™], Stainzyme[™], Fungamyl[™] y BAN[™] (Novozymes A/S), Rapidase[™] y Purastar[™] (de Genencor International Inc.).

Celulasa:

Las celulasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen las mutantes de ingeniería de proteínas o químicamente modificadas. Las celulasas adecuadas incluyen celulasas de los géneros **Bacillus**, **Pseudomonas**, **Humicola**, **Fusarium**, **Thielavia**, **Acremonium**, por ejemplo las celulasas fúngicas producidas por **Humicola insolens**, **Thielavia terrestris**, **Myceliophthora thermophila**, y **Fusarium oxysporum** divulgadas en los documentos US 4.435.307, US 5.648.263, US 5.691.178, US 5.776.757, WO 89/09259, WO 96/029397, y WO 98/012307. Celulasas disponibles comercialmente incluyen Celluzyme[™], Carezyme[™], Endolase[™], Renozyme[™]

(Novozymes A/S), Clazinas[™] y Puradax HA[™] (Genencor International Inc.), y KAC-500(B)[™] (Kao Corporation).

Peroxidasas/oxidasas:

Las peroxidasas/oxidasas adecuadas incluyen las de origen vegetal, bacteriano o fúngico. Se incluyen las mutantes de ingeniería de proteínas o químicamente modificadas. Ejemplos de peroxidasas útiles incluyen peroxidasas de *Coprinus*, por ejemplo de *C. cinereus*, y variantes de las mismas como las descritas en los documentos WO 93/24618, WO 95/10602, y WO 98/15257. Peroxidasas disponibles comercialmente incluyen Guardzyme[™] y Novozym[™] 51004 (Novozymes A/S).

Pectato liasas:

Pectato liasas (también denominadas poligalacturonato liasas): Ejemplos de pectato liasas incluyen pectato liasas que se han clonado en diferentes géneros bacterianos tales como *Erwinia*, *Pseudomonas*, *Klebsiella* and *Xanthomonas*, así como *Bacillus subtilis* (Nasser y col., (1993) FEBS Letts. 335:319-326) y *Bacillus* sp. YA-14 (Kim y col., (1994) Biosci. Biotech. Biochem. 58:947-949). También se ha descrito la purificación de las pectato liasas con actividad máxima en el intervalo de pH de 8-10 producidas por *Bacillus pumilus* (Dave y Vaughn (1971) J. Bacteriol. 108:166-174), *B. polymyxa* (Nagel y Vaughn (1961) Arch. Biochem. Biophys. 93:344-352), *B. stearothermophilus* (Karbassi y Vaughn (1980) Can. J. Microbiol. 26:377-384), *Bacillus* sp. (Hasegawa y Nagel (1966) J. Food Sci. 31:838-845) y *Bacillus* sp. RK9 (Kelly and Fogarty (1978) Can. J. Microbiol. 24:1164-1172). Cualquiera de las anteriores, así como pectato liasas divalentes independientes de cationes y/o termoestables, se pueden usar en la práctica de la invención. En realizaciones preferidas, la pectato liasa comprende la pectato liasa divulgada en Heffron y col., (1995) Mol. Plant-Microbe Interact. 8: 331-334 y Henrissat y col., (1995) Plant Physiol. 107: 963-976. Las pectato liasas específicamente contempladas se divulgan en los documentos WO 99/27083 y WO 99/27084. Otras pectato liasas específicamente contempladas (derivadas de *Bacillus licheniformis*) se divulgan en la patente de EE.UU. N° 6.284.524 (documento que se incorpora en el presente documento por referencia). Variantes de pectato liasas específicamente contempladas se divulgan en el documento WO 02/006442, especialmente las variantes divulgadas en los ejemplos del documento WO 02/006442 (documento que se incorpora en el presente documento por referencia).

Ejemplos de pectato liasas alcalinas disponibles comercialmente incluyen BIOPREP[™] y SCOURZYME[™] L de Novozymes A/S, Denmark.

Mananastas:

Mananasa: Ejemplos de mananastas (EC 3.2.1.78) incluyen mananastas de origen bacteriano y fúngico. En una realización específica, la mananasa deriva de una cepa del género de hongo filamentoso *Aspergillus*, preferentemente *Aspergillus niger* o *Aspergillus aculeatus* (documento WO 94/25576). El documento WO 93/24622 divulga una mananasa aislada de *Trichoderma reesei*. También se han aislado mananastas de varias bacterias, incluidos organismos de *Bacillus*. Por ejemplo, Talbot y col., Appl. Environ. Microbiol., Vol.56, No. 11, pág. 3505-3510 (1990) describen una beta-mananasa derivada de *Bacillus stearothermophilus*. Mendoza y col., World J. Microbiol. Biotech., Vol. 10, N° 5, pág. 551-555 (1994) describen una beta-mananasa derivada de *Bacillus subtilis*. El documento JP-A-03047076 divulga una beta-mananasa de *Bacillus* sp. El documento JP-A-63056289 describe la producción de una beta-mananasa alcalina y termoestable. El documento JP-A-63036775 se refiere al microorganismo *Bacillus* FERM P-8856 que produce beta-mananasa y beta-manosidasa. El documento JP-A-08051975 divulga una beta-mananastas alcalinas de *Bacillus* sp. alcalofílicos. AM-001. Una mananasa purificada de *Bacillus amyloliquefaciens* se divulga en el documento WO 97/11164. El documento WO 91/18974 describe una hemicelulasa tal como glucanasa, xilanasa o mananasa activa. Se contemplan las mananastas de la familia alcalina 5 y 26 derivadas de *Bacillus agaradhaerens*, *Bacillus licheniformis*, *Bacillus halodurans*, *Bacillus clausii*, *Bacillus* sp., y *Humicola insolens* divulgadas en el documento WO 99/64619. Especialmente contempladas son las mananastas de *Bacillus* sp. A las que se hace referencia en los Ejemplos en el documento WO 99/64619

Ejemplos de mananastas disponibles comercialmente incluyen Mannaway[™], disponibles en Novozymes A/S Denmark. La enzima y cualquier perfume/fragancia o pro-fragancia presente pueden mostrar alguna interacción y se deberían escoger de un modo tal que esta interacción no sea negativa. Algunas interacciones negativas se pueden evitar mediante encapsulación de una u otra enzima y pro-fragancia y/u otra segregación dentro del producto.

Estabilizantes enzimáticos:

Cualquier enzima presente en la composición se puede estabilizar usando agentes estabilizantes convencionales, por ejemplo un poliol tal como propilenglicol o glicerol, un azúcar o alcohol de azúcar, ácido láctico, ácido bórico o un derivado de ácido bórico, por ejemplo un éster de borato aromático o un derivado de ácido fenilborónico tal como ácido 4-formilfenilborónico, y la composición se puede formular como se describe en los documentos WO 92/19709 y WO 92/19708.

Catalizador del blanqueo:

Las composiciones detergentes de acuerdo con la invención pueden comprender un sistema de blanqueo.

La presente invención se puede usar en una formulación que se usa para blanquear con aire o un sistema catalizador de blanqueo con aire. Complejos adecuados y precursores de molécula orgánica (ligando) para formar complejos están disponibles para el trabajador experto en, por ejemplo: documentos WO 98/39098; WO 98/39406, WO 97/48787, WO 00/29537; WO 00/52124, y WO00/60045 incorporados por referencia. Un ejemplo de un catalizador preferido es un complejo de metal de transición del ligando MeN4Py (N, N-bis (piridin-2-il-metil) -1-, 1-bis (piridin-2i) -1-aminoetano). En el documento WO02/48301 se describen materiales catalizadores de bispidon adecuados y su acción.

También se pueden utilizar fotoblanqueantes. En el contexto de la presente invención, un "fotoblanqueante" es cualquier especie química que forma una especie blanqueante reactiva con la exposición a la luz solar y, preferentemente, no se consume permanentemente en la reacción. Fotoblanqueantes preferidos incluyen fotoblanqueantes de oxígeno singlete y fotoblanqueantes radicales. Los fotoblanqueantes de oxígeno singlete adecuados se pueden seleccionar de entre compuestos de ftalocianina solubles en agua, en particular compuestos de ftalocianina metalados en los que el metal es Zn o Al-Z1, donde Z1 es un haluro, sulfato, nitrato, carboxilato, alcanolato o ion hidroxilo. Preferentemente, la ftalocianina tiene 1-4 grupos SO₃X unidos covalentemente a ella, en los que X es un metal alcalino o ion amonio. Dichos compuestos se describen en el documento WO2005/014769 (Ciba).

Cuando está presente, el catalizador del blanqueo normalmente se incorpora a un nivel de aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 10 % en peso, preferentemente de aproximadamente 0,001 a 5 % en peso.

Perfume

Dado que el procedimiento de la presente invención iso preferentemente niveles muy bajos de dosis del producto, es ventajoso garantizar que el perfume se usa de un modo eficiente.

Un modo particularmente preferido de garantizar que el perfume se usa de un modo eficiente es usar un perfume encapsulado. El uso de un perfume que está encapsulado reduce la cantidad de vapor de perfume que produce la composición antes de que se diluya. Esto es importante cuando la concentración de perfume aumenta para permitir que la cantidad de perfume por lavado se mantenga a un nivel razonablemente alto.

Es todavía más preferible que el perfume no esté encapsulado, pero también que el perfume encapsulado se proporcione con un auxiliar de la deposición para aumentar la eficiencia de la deposición del perfume y la retención en los tejidos. El auxiliar de la deposición está unido, preferentemente, al encapsulado por medio de un enlace covalente, enmarañado o adsorción fuerte, preferentemente mediante enlace covalente o enmarañado.

Auxiliares de la deposición

Tanto para la deposición eficiente de perfume, por ejemplo perfume encapsulado, como para la deposición de otros agentes beneficiosos, tal como silicona, es deseable usar un auxiliar de la deposición en la composición. Una clase especialmente preferida de los auxiliares de la deposición incluye los que son sustantivos de la celulosa.

En una realización preferida, el auxiliar de la deposición es un polisacárido. En realizaciones preferidas, el polisacárido es un esqueleto unido por enlaces β-1,4 y es sustantivo de la celulosa. Preferentemente, el polisacárido es una celulosa, un derivado de celulosa, u otro polisacárido unido por β-1,4 que tiene una afinidad por la celulosa, tal como polimanano, poliglucano, poliglucomanano, polixiloglucano y poligalactomanano o una mezcla de los mismos. Más preferentemente, el polisacárido se selecciona del grupo que consiste en polixiloglucano y poligalactomanano. Los polisacáridos particularmente preferidos son goma de algarroba, xiloglucano de tamarindo, goma guar o mezclas de los mismos. Lo más preferentemente, el auxiliar de la deposición es goma de algarroba.

El polímero catiónico también se puede utilizar como auxiliar de la deposición. Ejemplos de tales polímeros catiónicos usados como recubrimientos son almidón catiónicamente modificado y guar catiónicamente modificada, polímeros que comprenden haluros de polodialil dimetil amonio (PolyDADMAC) y copolímeros de DADMAC con vinilpirrolidona, acrilamidas, imidazoles, haluros de imidazolinio, y similares. Por ejemplo, Polyquaternium-6, 7, 22 y 39, todos disponibles de Ondeo Nalco Se prefieren los polisacáridos catiónicos. Los almidones catiónicos particularmente preferidos tienen un peso molecular de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 500.000.000, preferentemente de aproximadamente 200.000 a aproximadamente 10.000.000 y lo más preferentemente de aproximadamente 250.000 a aproximadamente 5.000.000. Productos de almidón catiónico particularmente preferidos son HI-CAT CWS42 y HI-CAT 02 y están disponibles comercialmente en ROQUETTE AMERICA, Inc. Guar catiónicas preferidas tienen un peso molecular de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 0,5.000.000. Auxiliares poliméricos de la deposición catiónicos adecuados incluyen polímeros de guar catiónicos tales como Jaguar (de Rhone Poulenc), derivados catiónicos de celulosa tales como Celquats (de National Starch), Flocaid (de National Starch), almidón catiónico de patata tal como SoftGel (de Aralose), poliacrilamidas catiónicas tales como PCG (de Allied Colloids). Las guar catiónicas preferidas son Jaguar C-162 y Jaguar C-17 y están disponibles comercialmente en Rhodia Inc.

Auxiliares de deposición preferidos alternativos son los que son sustantivos para el poliéster. Preferentemente, el auxiliar de la deposición sustantivo para el poliéster es un polímero derivable de ácidos dicarboxílicos y polioles, en

particular un polímero que contiene ftalato, más preferentemente un polímero que comprende unidades derivadas de (poli)etilenglicol y tereftalato. Lo más preferentemente, el polímero es uno seleccionado del grupo que comprende PET/POET, PEG/POET, PET/PEG y polímeros de ftalato/glicerol/etilenglicol. Los materiales de este tipo están ampliamente disponibles para el formulador de lavandería, ya que normalmente se usan como polímeros liberadores de suciedad (como se ha tratado anteriormente). Dado la deposición más eficiente de determinados ingredientes beneficiosos de las composiciones de la presente invención, es posible liberar agentes beneficiosos más caros que, de otro modo, serían económicos, estos pueden incluir materiales que tienen un beneficios distinto de un olor agradable, tal como un beneficio aromaterapéutico.

Otros ingredientes opcionales:

Las composiciones de la invención pueden contener uno o más ingredientes adicionales. Dichos ingredientes incluyen modificadores de la viscosidad, agentes de refuerzo de espuma, conservantes (por ejemplo, bactericidas), agentes tampón del pH, polielectrolitos, agentes anti-encogimiento, agentes anti-arrugas, antioxidantes, protectores solares, agentes anti-corrosión, agentes que imparten caída, agentes antiestáticos y auxiliares de planchado. Los productos de la invención pueden contener perfumantes y/u opacificantes.

Las composiciones detergentes en el presente documento pueden también contener opcionalmente niveles relativamente bajos de material estructurante de detergente orgánico. Ejemplos incluyen los metales alcalinos, citratos, succinatos, malonatos, succinatos de carboximetilo, carboxilatos, policarboxilatos y carboxilatos de poliacetilo. Ejemplos específicos incluyen sales de sodio, potasio y litio de ácido oxidisuccínico, ácido metílico, ácidos bencenopolicarboxílicos, ácidos graso de C₁₀-C₂₂ y ácido cítrico. Otros ejemplos son DEQUEST[™], agentes secuestrantes orgánicos de tipo fosfonato comercializados por Monsanto y fosfonatos de alquenohidroxi. Son muy preferidos los jabones de las sales citrato de ácido graso de C₁₂-C₁₈.

Otros estructurantes adecuados incluyen los polímeros y copolímeros de alto peso molecular conocidos porque tiene propiedades estructurantes. Por ejemplo, dichos materiales incluyen ácido poliacrílico, ácido polimaleico y copolímeros de poliacrílico/polimaleico adecuados y sus sales, tales como los comercializados por BASF con la marca SOKALAN[™].

Si se usan, los materiales estructurantes orgánicos pueden comprender de aproximadamente 0,5 % a 20 % en peso, preferentemente de 1 % en peso a 10 % en peso de la composición. El nivel preferido de estructurante (aparte de los jabones) es menor que 10 % en peso y, preferentemente, menor que 5 % en peso de la composición. Dado que los tensioactivos de la invención se seleccionan preferentemente de modo que sean tolerantes al calcio, se prefieren los niveles globales de estructurante inferiores a 10 % en peso (incluyendo cualquier jabón), y esto no solo reduce la cantidad de producto requerido por lavado, pero también mantiene un nivel de calcio que ayuda a la actividad de determinadas enzimas. Tales niveles bajos de estructurante (o estructurante cero) también son útiles cuando se usa agua preacondicionada para la etapa de dilución.

Dos ingredientes que son mucho más preferidos para estar presentes en las composiciones de acuerdo con la invención son tampones e hidrotropos.

Tampones

Se prefiere la presencia de algún tampón para el funcionamiento de la lipasa (o al menos controlar el pH), dado que es deseable para mantener el pH alcalino y si la lipasa hidroliza la suciedad grasa en ácidos grasos, se puede esperar que el pH descienda a menos que haya un tampón presente. Tampones preferidos son borax, MEA, y TEA. Se usan en la composición a niveles de 5 a 15 % en peso.

Hidrotropos

Los líquidos preferidos comprenderán algunos hidrotropos, aunque debería usarse la cantidad mínima consistente con la necesidad de la concentración. Hidrotropos adecuados incluyen MPG (monopropilenglicol). Este y otros hidrotropos usados convencionalmente se pueden usar en la composición a niveles de 2 a 10 % en peso.

Ejemplos:

Ejemplo 1: Mezclas de tensioactivo tolerante al calcio

Se prepararon mezclas de tensioactivos enumerados en la Tabla 1a a una concentración de 0,7 g/l en agua que contiene suficientes iones calcio para dar una dureza French de 40 grados. Siguiendo el procedimiento divulgado en el documento EP 17771543, otros electrolitos, tales como cloruro sódico, sulfato sódico, hidróxido sódico, se añaden cuando sea necesario para ajustar la resistencia iónica a 0,5 M y el pH a 10. La absorción de la luz de longitud de onda 540 nm a través de 4 mm de la muestra se mide 15 minutos después de la preparación de la muestra. Se realizan diez mediciones y se calcula un valor promedio. Las muestras que dan un valor de absorción de menos de 0,08 se considera que son tolerantes al calcio.

Tabla 1a

Muestra	Proporción	Adsorbancia	Pasa/No pasa
LAS	100	0,267	No pasa
LAS / AE-7EO	90 / 10	0,218	No pasa
LAS / AE-7EO	60 / 40	0,044	Pasa
LAS / AE-30EO	90 / 10	0,061	Pasa
LAS / AE-30EO	60 / 40	0,038	Pasa
LAS / APG	80 / 20	0,474	No pasa
LAS / AES-1EO	90 / 10	0,140	No pasa
LAS / AES-3EO	90 / 10	0,072	Pasa
APG	100	0,056	Pasa
AES-3EO	100	0,048	Pasa
AE-7EO	100	0,045	Pasa
LAS / Sulfobetaína	95 / 5	0,033	Pasa

Tabla 1b: materiales enumerados en la Tabla 1a

Material	Grado	Proveedor
LAS	NANSA HS90PF	Huntsman
AE-7EO	Neodol 25-7	Shell
AE-30EO	Lutensol AO30	BASF
APG	Glucopon 50G	Cognis
Sulfobetaína	Ralufon DCH	Raschig
AES-3EO	Empicol ESC 70	Huntsman
AES-1EO	Empicol ESA 70	Huntsman

- 5 A partir de los resultados se puede ver que el LAS puro no es suficientemente tolerante al calcio, mientras que el alquilpoliglucósido puro (PAG), el alquilétersulfato (AES-3EO) Y EL ALCOHOL ETOXILADO (AE-7EO) eran tolerantes al calcio. La adición de zwiteriónico (sulfobetaína), AE-7EO o AE-30EO hizo que los sistemas de tensioactivo basados en LAS fueran tolerantes al calcio, aunque tenía que añadirse más del material de 7EO que de material 30EO.

10 Ejemplos 2-5: Composiciones completamente formuladas

Cada uno de los ejemplos que se detallan en las Tablas 2a y 2b se usó para lavar una gama de tejidos manchados y sucios, que habían sido unidos a una pieza de tejido de balasto. Aparte del control, cada una de las composiciones tenía el mismo nivel de tensioactivo no jabonoso. Todas las composiciones y el control comprendían los ingredientes enumerados en la Tabla 2a, siendo las diferencias entre los ejemplos como se indica en la Tabla 2 b.

- 15 Los lavados se realizaron en una máquina lavadora europea Miele usando el ciclo de lavado de algodón a 40 °C convencional. La entrada del lavado principal fue de 15 l de agua a temperatura ambiente de agua de 26 °FH (Ca:Mg 3:1) y el tiempo de lavado total (incluidos los aclarados) fue de 1 hora 56 minutos. Una carga de balasto mixto de 3 kg (40 % de polialgodón tejido, 30 % de algodón tejido, 30 % de algodón tricotado) también se incluyó en cada ciclo
- 20 de producto de 20 ml / lavado, mientras que el control utilizado fue (Persil "Small and Mighty" TM) que se dosificó a 35 ml / lavado, según la recomendación del fabricante. Su nivel de composición ya más alto de tensioactivo no jabonoso junto con este volumen de dosificación superior representa la gran diferencia en la concentración de

tensioactivo no jabonoso en los licores de lavado de los ejemplos frente al control. Aparte de los niveles de tensioactivo y las otras diferencias de ingredientes especificados en la tabla 2b, el licor de lavado control realizado por la dilución de la alícuota de 35 ml de Persil Small and Mighty TM habría tenido los mismos niveles de ingredientes de la tabla 2a que los licores de lavado que habría sido hecho por dilución de alícuotas de 20 ml de los ejemplos 2 a

5. Las dosis de 20 ml de los ejemplos pesaron 21 g; la dosis de ejemplo del control de 35 ml pesaban 37 g.

Tabla 2a Composiciones fijas (partes activas):

Material	Función	Fuente	Nivel
Glicerol	Disolvente	Univar	3,17
MPG	Hidrotropo	Dow	5,7
NaOH			2,13
TEA	Tampón	Univar	2,05
Neodol 25-7	Tensioactivo no jabonosos etoxilado de alcohol	Surfachem	12,74
Pigmento F	Agente fluorescente		0,18
Ácido cítrico	Estructurante		1,71
LAS (como ácido LAS)	Precursor del tensioactivo no jabonoso	Lever Faberge	8,49
Ácido graso	Precursor del tensioactivo jabonoso	Uniqema	3,03
SLES	Tensioactivo no jabonoso	Lever Faberge	4,24
Dequest 2066	Secuestrante	Thermophos	0,875
Azul patente	Colorante	Sensient	0,00036
Amarillo ácido	Colorante	Sensient	0,00005
Opacificante		Rohm Haas	0,0512
Perfume	Fragancia	IFF	0,734
Savinase	Enzima	Novozymes	2,362
Stainzyme	Enzima	Novozymes	0,945

Tabla 2a Composiciones variables (partes activas):

	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5
EPEI	5,5	5,5	5,5	9
Lipex	3	3	3	3
Texcare SRN170	0	7,5	0	0
Sokolan CP5	0	0	20	0
Borax	10	10	10	10
Empigen BB	1,5	1,5	1,5	1,5
TOTAL Tensioactivo no jabonoso	26,345	26,345	26,345	26,345

Ingrediente	Información	Proveedor
Borax	Tampón	Sigma
EPEI	Polímero EPEI 20EO: Polietilenimina que tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 600 y en la que la polietilenimina se ha modificado mediante alcoxilación con, de media, 20 restos de óxido de etileno	Nippon Shokubai
Lipex	Enzima lipasa que incluye sistema de estabilización El nivel de la proteína lipasa activa es de 100.000 UL/g	Novozymes
Texcare SRN170	Polímero liberador de suciedad	Clariant
Sokolan CP5	Polímero liberador de suciedad	BASF
Empigen BB	Tensioactivo no jabonoso (betaína)	Huntsman
Notas sobre los ingredientes de la tabla 2b		

Se determinó que el funcionamiento de las composiciones de los ejemplos 2 a 5 era el siguiente:

- para algunas manchas y suciedades se obtuvo un funcionamiento equivalente al del control (dosis de 35 ml)
- 5 • sorprendentemente, para otras manchas y suciedades, una selección mostrada en la Tabla 3, se alcanzó un funcionamiento mejorado a pesar de la cantidad de producto dosificado y siendo el nivel global de tensioactivo durante el lavado muy reducido en comparación con el del control.

Tabla 3. Funcionamiento de eliminación de manchas (nivel de tensioactivo no jabonoso durante el lavado de 0,37 g/l) respecto al control (nivel de tensioactivo no jabonoso durante el lavado de 1,02 g/l)

Mancha o suciedad	Funcionamiento respecto al control*			
	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5
Arcilla de cerámica roja sobre poliéster	Mejor	Mejor	Mejor	Mejor
Arcilla de cerámica amarilla sobre poliéster	Mejor	Mejor	Mejor	Igual
Sangre en algodón	Mejor	-	Mejor	Igual
Aceite de motor usado sobre poliéster	Mejor	Mejor	Mejor	Igual
Manteca de cerdo (pigmentada) sobre poliéster	Igual	Igual	Igual	Igual
*En condiciones de lavado equivalentes, nivel de tensioactivo no jabonoso durante el lavado para el control = 1,02 g/l				

10

Ejemplos 6 a 9 y A y B. Liberación mejorada del pigmento de sombreado de composiciones 5x

A fin de evaluar la liberación del pigmento de sombreado de composiciones dentro del alcance de la invención, se compararon seis formulaciones. Estas se proporcionan en la **Tabla 4**.

- 15 Los ejemplos de un detergente concentrado líquido convencional con y sin pigmento de sombreado (A y B) se comparan con las formulaciones 6-9, que son todas las realizaciones de la invención.

Tabla 4

% de la composición	A	B	6	7	8	9
LAS (como ácido LAS)	13,4	13,4	8,49	8,49	8,49	8,49
Neodol 25-7	20,11	20,11	12,74	12,74	12,74	12,74
Ácido graso	4,78	3,03	3,03	3,03	3,03	3,03
SLES	6,7	6,7	4,24	4,24	4,24	4,24
PEI(600)20EO	0	0	0	0	5,5	5,5
Violeta directo 9	0	0,02	0	0,035	0	0,035
Agua y tampón*	Equilibrar hasta 100 %					
*suficiente tampón Tris 5 mM para dar un pH diluido de 8						

A cada maceta con medidor de la limpieza se añadieron dosis apropiadas de las formulaciones para liberar los niveles de ingredientes proporcionados en la Tabla 5. Cada maceta contenía 980 ml de agua con suficientes iones de dureza para lograr una dureza del agua de 6 °FH (Ca:Mg = 2:1).

Tabla 5

Niveles de ingrediente liberados (en g/l)	A	B	6	7	8	9
Tensioactivo	1,1	1,1	0,4	0,4	0,4	0,4
Violeta directo 9	0	0,000466	0	0,000466	0	0,000466
PEI(600)20EO	0	0	0	0	0,073	0,073

A cada maceta se añadieron suficientes piezas de entretejido de algodón (7,5 cm x 7,5 cm) para lograr una relación entre el licor y la ropa de 30:1. El experimento se llevó a cabo a 25 °C.

- 10 Después del lavado y secado, se determinó la reflectancia de las muestras de las piezas de entretejido de algodón usando un reflectómetro. Estos resultados se muestran en la Tabla 6 y se expresan en términos de un valor de L* (luminosidad) (definida por el CIE 1976) (L*, a*, b*) espacio de color).

Tabla 6

Formulación	Significación*	L*
A	X	95,5
8	X	95,4
6	X	95,4
B	Y	90,9
7	Z	90,6
9	Z	90,6
*las formulaciones unidas por la misma letra muestran ausencia de una diferencia significativa a nivel de confianza del 95 %.		

- 15 En todos los casos, la adición de pigmento de sombreado causa una reducción del valor de luminosidad. La reducción es significativamente mayor para las realizaciones de la presente invención, es decir, las formulaciones 7 y 9. Por tanto, se puede concluir que existe una mejor deposición del pigmento de sombreado cuando se utiliza de acuerdo con la invención.

20 Ejemplos 10 a 13 (comparativos C a F) Las sinergias entre EPEI y betaína a concentraciones bajas del tensioactivo durante el lavado

Las composiciones de tensioactivo que se muestran en la tabla 7 se analizaron en un Linitest con y sin betaína o EPEI (PEI600 20 EO) y utilizando el procedimiento descrito a continuación.

Tabla 7 (todos los valores expresados en % en peso)

	Base	Base +betaína
NaLAS	34,0	30,3
Prifac 5908	10,6	9,5
Neodol 25-7	40,4	40,4
SLES 3EO	14,9	13,2
Empigen BB (betaína)	0	6,6

- 5 Las macetas Linitest se llenaron con agua de dureza 6 ° FH (2: 1 Ca²⁺ +: Mg²⁺ +) y, después, las soluciones de tensioactivos y polímeros requeridas de tal manera que el volumen final del licor de lavado fue de 100 ml. Utilizando cualquiera de NaOH 0,1 M o HCl 0,1 M, el pH del licor de lavado se ajustó a 7. Después, a cada maceta Lintiest se añadieron 2 manchas de algodón tejido y 2 de arcilla para cerámica amarilla de poliéster tricotado más 4 paños de balasto (2 de algodón y 2 de poliéster tricotado), con relaciones entre el licor y el paño 8: 1. Finalmente, se añadieron cincuenta rodamientos de bolas de metal antes de cerrar el recipiente Linitest y lavar los paños durante 15 minutos a 25 °C y 100 rpm.
- 10 Una vez finalizado el lavado, los rodillos de bolas se retiraron, los paños se escurrieron para eliminar el exceso de licor y después se aclararon dentro del recipiente Linitest dos veces durante 3 minutos (a 100 rpm) en dos porciones de 200 ml de agua de dureza 6 °FH. Por último, los paños se exprimieron y se dejaron secar en bastidores a temperatura ambiente.
- 15 El color de las manchas se midió tanto antes como después en un reflectómetro de lab de Hunter y se expresaron en términos de la diferencia entre la mancha y el paño limpio dando valores de ΔE^* antes del lavado o ΔE^* después del lavado, respectivamente. Los valores de ΔE son las diferencias en el color definidas como la distancia euclidiana entre el paño manchado y limpio en el espacio de color L*a*b*.

A 1 g/l de tensioactivo no jabonoso, arcilla de cerámica amarilla de poliéster tricotado.

	SRI	ΔE
Eg C Base	88,8	11,2
Eg D Base+ 50 ppm EPEI	91,2	8,8
Eg E Base + betaína	90,6	9,4
Eg F Base + betaína + 50 ppm EPEI	96,5	3,5

- 20 A 0,5 g/l de tensioactivo no jabonoso, arcilla de cerámica amarilla de poliéster tricotado.

		SRI	E
Ej. 10	Base	88,1	11,9
Ej. 11	Base + 25 ppm de EPEI	91,6	8,4
Ej. 12	Base +betaína	88,0	12,0
Ej. 13	Base + betaína + 25 ppm de EPEI	92,3	7,7

En estos ensayos se pueden ver dos efectos.

En primer lugar se puede observar que a los niveles más bajos de tensioactivos no jabonosos, el efecto de la EPEI es mayor. De hecho, la mitad de la cantidad da un efecto mayor sobre ΔE (Ej. 10, 11,9 a Ej. 11, 8,4 frente al EJ. C comparativo 11,2 al Ej. D comparativo, 8,8).

- 25 En segundo lugar se puede observar que el mayor refuerzo se obtiene con una combinación de betaína y EPEI, especialmente a niveles bajos de tensioactivos no jabonosos. A los niveles altos de tensioactivos no jabonosos, la adición de betaína tiene un efecto sobre sí misma (11,2 a 9,4), mientras que a niveles más bajos de tensioactivo no

jabonoso durante el lavado no hay efecto discernible de la adición de betaína y sólo cuando también se añade EPEI en el Ej. 13, el valor de ΔE aumenta más.

- 5 Por lo tanto, la adición de EPEI es más eficaz a niveles más bajos de tensioactivo no jabonoso durante el lavado para este tipo de suciedad y EPEI es aún más eficaz a concentraciones bajas de agentes tensioactivos no jabonosos si se utiliza con betaína como parte del sistema tensioactivo.

Ejemplos 14 a 20 (G y H) EPEI a varias concentraciones de tensioactivos.

Para estos ejemplos, la composición utilizada fue como se detalla a continuación. No se usaron otros ingredientes.

19,11 %	NI 7EO
12,73 %	Ácido LAS
6,37 %	SLES
4,54 %	Ácido graso
2,25 %	Betaína

- 10 Las piezas de ensayo se sometieron a un lavado de 15 minutos en Linitest con una relación entre el licor y el paño de 8:1 a una temperatura de 25 ° C. La dureza del agua usada fue 6 ° FH (2: 1 Ca: Mg). Al lavado le siguieron dos aclarados de 3 minutos en el Linitest. La mancha marcadora clave para el funcionamiento de EPEI es arcilla de cerámica roja sobre poliéster tricotado.

- 15 G - control, 1,2 g/l de tensioactivo no jabonoso
 14 - 0,24 g/l de tensioactivo no jabonoso
 15 - 0,4 g/l de tensioactivo no jabonoso
 16 - 0,24 g/l de tensioactivo no jabonoso + 0,067 g/l EPEI
 17 - 0,4 g/l de tensioactivo no jabonoso + 0,067 g/l EPEI

Tabla 8

17	X			77,4
16	X	Y		75,5
G	X	Y	Z	73,8
15		Y	Z	72,3
14			Z	71,2

- 20 A nivel de confianza del 95 % hay un beneficio significativo de la eliminación de la arcilla de cerámica roja de la adición de EPEI sobre tensioactivo solo. Esto muestra el refuerzo del funcionamiento de la formulación de niveles bajos de tensioactivos frente al control añadiendo EPEI

Otros ejemplos se llevaron a cabo siguiendo el mismo protocolo como primer conjunto.

Clave:

- 25 H - control, 1,2 g/l de tensioactivo no jabonoso
 18 - 0,33 g/l de tensioactivo no jabonoso
 19 - 0,33 g/l de tensioactivo no jabonoso + 0,11 g/l EPEI
 20 - 0,33 g/l de tensioactivo no jabonoso + 0,17 g/l EPEI

Tabla 9

20	X		88,4
19	X		85,9
H		Y	75,0
18		Y	72,0
Mayor reflectancia debido a la eliminación.			

Esto confirma que en el nivel de confianza del 95 % hay un beneficio significativo en el aumento de la reflectancia debido a la eliminación de la arcilla de cerámica roja para la adición de EPEI sobre tensioactivo solo a niveles bajos de tensioactivo no jabonoso durante el lavado.

Ejemplos 21-26 EPEI con SRP

- 5 El objetivo de estos ejemplos era determinar el efecto de la sustitución de lipex por el polímero liberador de suciedad Texcare SRN170 sobre la detergencia primaria del algodón tricotado. Se sabe que el algodón de punto es más sensible a los detergentes líquidos que el algodón tejido. Además de esto, el funcionamiento de la lipolasa, una lipasa de múltiples lavados, se analizó como una alternativa a Lipex, que es una lipasa de un solo lavado. Además, formulaciones que combinan EPEI, lipasa y SRP. Todas las formulaciones, a excepción del control de 35 ml, contenían carbobetaina y EPEI a 1,5 % y 5,5 % respectivamente. Todas las formulaciones, a excepción de la formulación control de 35 ml, se tamponaron y, de este modo, tenían un pH durante el lavado de aproximadamente 8,5.

- 15 Las condiciones de lavado utilizadas fueron Lavadoras FLA europeos con un ciclo de lavado de algodón normal a 40 °C. Se incluyeron 3 kg de balasto estándar mixto en la carga de 15 litros. Los monitores comprendían manchas en el algodón tricotado y en el poliéster tricotado, junto con manteca de cerdo sobre el algodón azul tricotado.

Tabla 10

	Ej. 21 30 % de sustancia activa + Lipex	Ej. 22 30 % de sustancia activa + EPEI + Lipex	Ej. 23 30 % de sustancia activa + EPEI + lipolasa	Ej. 24 30 % de sustancia activa + EPEI + SRP	Ej. 25 30 % de sustancia activa + EPEI + Lipex + SRP	Ej. 26 30 % de sustancia activa + EPEI + lipolasa + SRP
Glicerol	3,17	3,17	3,17	3,17	3,17	3,17
MPG	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7
NaOH	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13
TEA	2,05	2,05	2,05	2,05	2,05	2,05
Neodol 7EO	12,74	12,74	12,74	12,74	12,74	12,74
Pigmento F	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18
Ácido cítrico	1,71	1,71	1,71	1,71	1,71	1,71
LAS	8,49	8,49	8,49	8,49	8,49	8,49
Ácido graso	3,03	3,03	3,03	3,03	3,03	3,03
Betaína	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
SLES	4,24	4,24	4,24	4,24	4,24	4,24
Dequest 2066	0,875	0,875	0,875	0,875	0,875	0,875
Opacificante	0,0512	0,0512	0,0512	0,0512	0,0512	0,0512
Perfume	0,734	0,734	0,734	0,734	0,734	0,734
Savinase	2,262	2,262	2,262	2,262	2,262	2,262
Stainzyme	0,945	0,945	0,945	0,945	0,945	0,945
EPEI#	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Lipex	0	3	0	0	3	0
Borax	10	10	10	10	10	10
Lipolasa	0	0	3	0	0	3
SRP*	0	0	0	3,75	3,75	0
*Texcare SRN 170 (antes Clariant) # EPEI = PEI(600) 20EO como se usa en los ejemplos 2-5 SLES y betaína también se usan en los ejemplos 2 a 5.						

- 20 Las formulaciones de los Ejemplos 21 a 26 se analizaron frente a una formulación de control sin carbobetaina o EPEI o cualquier polímero liberador de suciedad o lipasa, como se realizó en los ejemplos 1 a 5 frente al control A. El control utilizado fue Persil Small and Mighty TM, que se dosificó a 1,1 g/l de agente tensioactivo no jabonoso a partir de una dosis de 35 ml equivalente.

Tabla 11 Funcionamiento del algodón tricotado contra el control

Clase	Mancha	21	22	23	24	25	26
Partícula	Arcilla Georgia	Igual	Igual	Mejor	Igual	Igual	Igual
Grasa	Manteca de cerdo	Igual	Mejor	Mejor	Igual	Mejor	Mejor
enzimática	hierba	Igual	Mejor	Igual	Igual	Igual	Mejor
Salsas de alimentos	Ragú	Igual	Igual	Igual	Igual	Igual	Mejor

5 Sorprendentemente, la adición de lipolasa (Ej 23) muestra una eliminación mejorada de la arcilla de Georgia en comparación con el control, mientras que Lipex (Ej. 22) no lo hace. La sustitución de enzima por el polímero liberador de suciedad SRN170 (Ej. 24) proporciona útilmente el mismo rendimiento que el control. La combinación de las tecnologías en el Ej. 26 se comporta mejor que la enzima sola del Ej, 21, pero contra Ej. 23 para el efecto de la adición de la SRP, hay una sorprendente victoria de la mancha enzimática diaria clave "hierba" llave a estos niveles bajos de tensioactivos no jabonoso durante el lavado.

Tabla 12 Funcionamiento del poliéster tricotado contra el control

Clase	Mancha	21	22	23
Partícula	Suciedad de jardín	Mejor	Mejor	Mejor
Partícula	Arcilla Georgia	Igual	Mejor	Mejor
Partícula	Arcilla roja	Igual	Mejor	Mejor
Partícula	Arcilla amarilla	Mejor	Mejor	Mejor
Grasa	Manteca de cerdo	Igual	Igual	Igual
Grasa	Aceite de cocina	Peor	Mejor	Igual
Enzimática	Hierba	Igual	Mejor	Igual
Blanqueable	Grosella negra	Igual	Mejor	Mejor
Blanqueable	Vino tinto	Mejor	Mejor	Mejor
Aceites y grasas	Rímel	Mejor	Mejor	Igual
Salsas de alimentos	Ragú	Igual	Mejor	Igual
Clase	Mancha	24	25	26
Partícula	Suciedad de jardín	Mejor	Mejor	Mejor
Partícula	Arcilla Georgia	Mejor	Mejor	Mejor
Partícula	Arcilla roja	Igual	Igual	Igual
Partícula	Arcilla amarilla	Mejor	Mejor	Mejor
Grasa	Manteca de cerdo	Igual	Igual	Igual
Grasa	Aceite de cocina	Mejor	Mejor	Igual
Enzimática	Hierba	Igual	Igual	Mejor

(continuación)

Clase	Mancha	24	25	26
Blanqueable	Grosella negra	Mejor	Mejor	Igual
Blanqueable	Vino tinto	Mejor	Mejor	Mejor
Aceites y grasas	Rímel	Igual	Igual	Mejor
Salsas de alimentos	Ragú	Mejor	Mejor	Mejor

Especialmente, para el ejemplo 26, se observaron aumentos aún más en el rendimiento en de múltiples lavados. Se cree que esto se debe a la deposición mejorado del polímero liberador de suciedad.

5 Ejemplos 27 a 31. Efecto de la adición de lipasa y SRP

Para entender mejor si los resultados se debían a la presencia de SRP, los ensayos se repitieron utilizando la misma base de tensioactivo del 30 % en peso como la comparación de control (base). Estos ejemplos (27 a 31, véase la tabla 13) se resumen en las tablas de funcionamiento comparativo siguientes (tablas 14 y 15). Tanto el Lipex como Lipolasa tenían la misma actividad de la enzima de 100.000 LU / g.

10

Tabla 13

Ej. 27 30 % de sustancia activa + EPEI+Lipex	Ej. 28 30 % de sustancia activa + EPEI + lipolasa	Ej. 29 30 % de sustancia activa + EPEI +SRP	Ej. 30 30 % de sustancia activa + EPEI + lipolasa+SRP	Ej. 31 30 % de sustancia activa + EPEI + lipolasa + SRP
--	---	---	---	---

Tabla 14 de Algodón tricotado frente a base

Clase	Mancha	27	28	29	30	31
Partícula	Suciedad de jardín	Igual	Igual	Igual	Mejor	Igual
Partícula	Arcilla Georgia	Igual	Mejor	Igual	Igual	Igual
Partícula	Arcilla roja	Igual	Igual	Igual	Igual	Mejor
Grasa	Manteca de cerdo	Mejor	Mejor	Igual	Mejor	Mejor
Grasa	Constituyen 1	Igual	Igual	Igual	Igual	Mejor
Blanqueable	Té	Mejor	Igual	Igual	Mejor	Mejor
Enzimática	Helado de chocolate	Mejor	Igual	Igual	Mejor	Igual
Salsas de alimentos	Ragú	Mejor	Mejor	Igual	Mejor	Mejor

Tabla 15 de Poliéster tricotado frente a base

Clase	Mancha	27	28	29	30	31
Partícula	Suciedad de jardín	Igual	Igual	Igual	Mejor	Mejor
Partícula	Arcilla Georgia	Igual	Igual	Igual	Igual	Igual
Partícula	Arcilla roja	Igual	Igual	Igual	Igual	Igual
Partícula	Arcilla amarilla	Mejor	Mejor	Igual	Mejor	Mejor
Grasa	Pintalabios	Igual	Igual	Mejor	Mejor	Mejor
Grasa	Aceite de cocina	Mejor	Mejor	Mejor	Mejor	Mejor

15

(continuación)

Clase	Mancha	27	28	29	30	31
enzimática	Helado de chocolate	Mejor	Igual	Igual	Igual	Igual
enzimática	Hierba	Igual	Igual	Igual	Igual	Mejor
Salsas de alimentos	Aceite de achiote	Mejor	Igual	Mejor	Igual	Mejor
Aceites y grasas	Rímel	Mejor	Mejor	Mejor	Mejor	Mejor
Salsas de alimentos	Ragú	Mejor	Igual	Mejor	Mejor	Mejor

De particular interés es que la adición de ambas enzimas (Lipex y Lipolasa) muestra una victoria significativa sobre la base de las manchas de la manteca de cerdo en algodón tricotado. Funcionamiento general mejor del Lipex que lipolasa.

Para la adición de poliéster tricotado de Lipex produce victorias significativas sobre la base de las partículas de grasa, y manchas de salsa de comida. La adición de lipolasa muestra un primer funcionamiento del lavado sorprendentemente mejorado sobre las partículas y las machas de grasa, como se ve con Lipex, que se vende como una primera enzima lipasa de lavado.

La adición de polímero liberador de suciedad SRN170 da ganancias significativas en manchas de grasas, grasas / partículas y salsa comida.

Una combinación de enzima y SRN170 muestra aumento significativo en el rendimiento de todos los grupos de manchas, excepto las blanqueables.

Ejemplos 32 a 36 muestran la deposición sobre el agente beneficioso (liberación con Suavidad)

Se preparó una composición detergente líquida que comprende tensioactivo que incluye betaína, EPEI a más de 5 % en peso, y la enzima lipasa una solución de lavado para el análisis y se tamponó hasta un pH 9 (los detalles completos de la composición figuran en la tabla 16). La cantidad utilizada fue equivalente a una dosis de 20 ml en una máquina lavadora automática de carga frontal. Piezas de ensayo de algodón terry y diversas cantidades de LBG-silicona se añadieron en el licor de lavado. Y las muestras se sometieron a lavados en Linitest a 40 ° C durante un lavado principal de 45 minutos, seguido de 2 aclarados de 10 y secado del lino. La suavidad de las piezas de ensayo fue evaluada por dos panelistas entrenados.

Tabla 16 Composiciones de suavizado

Ingrediente		% p
Neodol 25-7		12,74
Ácido LAS		8,49
SLES 3EO		4,24
Carbobetaína		1,5
Ácido graso Prifac 5908		3,03
EPEI		5,5
Lipex		3
Savinase		2,36
Ej. 32	Licos de lavado solo	Menos suave
Ej. 33	+0,88 % LBG-Sil*	
Ej. 34	+1,75 % LBG-Sil*	
Ej. 35	+3,5 % LBG-Sil	
Ej. 36	+13,13 % LBG-Sil	Más suave
* No se percibieron diferencias entre estos.		

LBG-silicona da una suavidad perceptible de esta composición de detergente líquido. No hay ninguna diferencia apreciable en la suavidad por debajo de 3,5 % en peso de silicona LBG. Por encima de eso, la cantidad de suavidad percibida aumentó con niveles crecientes de silicona LBG. Por tanto, se demuestra que LBG actúa como un auxiliar de la deposición muy eficaz para el agente de suavidad de silicona en las composiciones usadas de acuerdo con la invención.

5

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de lavado de tejidos que comprende las etapas de:

- a) proporcionar una composición de detergente líquido vertible que comprende polietilenimina etoxilada, polímero de liberación de la suciedad y un 10-40 % en peso de tensioactivo, que consiste esencialmente en tensioactivo no iónico y/o aniónico y/o zwitteriónico, del que un 10-40 % en peso del tensioactivo pasa, preferentemente, el ensayo de tolerancia al calcio descrito en el presente documento y, además, no más del 15 % en peso, preferentemente no más del 10 % en peso de un jabón, con la condición de que cualquier jabón presente está presente como una minoría en términos de % en peso del tensioactivo total, en el que la proporción entre el tensioactivo no jabonoso y la polietilenimina etoxilada es de 2:1 a 7:1,
- b) diluir una dosis de dicha composición detergente en agua por un factor de más de 500 para obtener un licor de lavado que comprende de 0,8 a 0,035 g/l de tensioactivo no jabonoso, y
- c) lavar los tejidos con el licor de lavado formado de este modo.

2. Un procedimiento de lavado de tejidos que comprende las etapas de:

- a) proporcionar un envase multidosis que contiene una composición de detergente líquido vertible que comprende polietilenimina etoxilada, polímero liberador de la suciedad, 10-40 % en peso de tensioactivo, que esencialmente consiste en tensioactivo no iónico y/o aniónico y/o zwitteriónico, y, además, no más del 15 % en peso, preferentemente no más del 10 % en peso de un jabón, con la condición de que cualquier jabón presente esté presente en minoría en términos de % en peso del tensioactivo total.
- b) mezclar una dosis de la composición detergente que comprende de 4 a 8 g de tensioactivo no jabonoso, al menos 0,5 g del polímero liberador de suciedad y al menos 0,5 g de la polietilenimina etoxilada con agua para obtener un licor de lavado en el que la proporción de tensioactivo no jabonoso y la polietilenimina etoxilada es de 2:1 a 7:1, y
- c) lavar tejidos con el licor de lavado formado de este modo.

3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la dosis comprende al menos 0,01 g de proteína lipasa activa.

4. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que la composición comprende de 5 a 20.000 LU / g de lipasa.

5. Un procedimiento acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que la composición comprende polietilenimina etoxilada, a un nivel de 0,01 a 25 % en peso, preferentemente más de 3 y / o menos de 9,5 % en peso de la composición, más preferentemente de 4 a 9 en peso % de la composición.

6. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que la composición comprende un polímero liberador de la suciedad, a un nivel preferentemente a un nivel de 3 % en peso a 9,0 % en peso, preferentemente de 6 % en peso a 8,0 % en peso de la composición.

7. Un procedimiento acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que un 10 a 40 % en peso de tensioactivo no jabonoso en la composición comprende menos de 90 % en peso de LAS y al menos 10 % en peso de tensioactivo no iónico.

8. Un procedimiento acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que la composición comprende un pigmento de sombreado, que comprende el colorante azul violeta, preferentemente con un pico de adsorción óptica en el intervalo de 540 a 600 nm, preferentemente un colorante directo bis-azo, preferentemente a un nivel de 0,000001 a 1 % en peso de la composición.

9. Un procedimiento acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que la composición comprende un agente fluorescente, preferentemente a un nivel de 0,005 a 2 % en peso de la composición.

10. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que la composición comprende un polímero inhibidor de la transferencia de pigmentos, a un nivel de 0,01 a 10 % en peso, más preferentemente de 0,02 a 8 % en peso, lo más preferentemente de 0,03 a 6 % en peso de la composición.

11. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que la composición comprende un agente de anti-redeposición de policarboxilato, a un nivel de 0,01 a 10 % en peso, más preferentemente de 0,02 a 8 % en peso, lo más preferentemente de 0,03 a 6 % en peso de la composición.

12. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la composición comprende un primer lavado con lipasa que comprende un polipéptido que tiene una secuencia de aminoácidos que tiene una identidad de secuencia de al menos un 90 % con la lipasa de tipo natural derivada de la cepa DSM 4109 de *Humicola lanuginosa* y en comparación con dicha lipasa natural, comprende una sustitución de un aminoácido eléctricamente neutro o con carga negativa dentro de 15 Å de EI o Q249 con un aminoácido con carga positiva; y además puede:

- a) comprender una adición de péptido en el extremo C; y/o
- b) comprender una adición de péptido en el extremo N; y/o
- c) satisfacer las siguientes limitaciones:

- 5
 - i) comprende un aminoácido con carga negativa en la posición E210 de dicha lipasa de tipo natural;
 - ii) comprende un aminoácido cargado negativamente en la región correspondiente a las posiciones 90-101 de dicha lipasa de tipo natural; y iii) comprende un aminoácido neutro o cargado negativamente en una posición correspondiente a N94 de dicha lipasa de tipo natural; y / o
 - iii). tiene una carga negativa o neutra en la región correspondiente a las posiciones 90-101 de dicha lipasa de tipo natural.
- 10
 - 13. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que la composición comprende un auxiliar de la deposición en el que el auxiliar de la deposición es un polisacárido, más preferentemente un polisacárido con unión [beta]-1,4, lo más preferentemente, el auxiliar de la deposición es goma de algarrobo.
 - 14. Un procedimiento acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que la composición comprende un polímero de liberación de la suciedad seleccionado de poliéster soluble/miscible o dispersable en agua.