

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 003**

51 Int. Cl.:

C11D 1/52 (2006.01)
C11D 1/83 (2006.01)
C11D 3/28 (2006.01)
C11D 3/32 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)
C11D 10/04 (2006.01)
C11D 1/22 (2006.01)
C11D 1/29 (2006.01)
C11D 1/86 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2012 E 12719395 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2015 EP 2707472**

54 Título: **Composiciones concentradas acuosas de detergente para ropa**

30 Prioridad:

13.05.2011 EP 11165991

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

17.09.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BENNETT, JULIE;
MCKEE, ANTHONY y
PARRY, ALYN JAMES**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 546 003 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

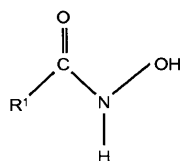
Composiciones concentradas acuosas de detergente para ropa

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a composiciones concentradas y acuosas de detergente para ropa y a su uso a baja dosificación y, por tanto baja en concentraciones de tensioactivo de lavado, para limpiar arcilla roja de tejidos de poliéster en condiciones de lavado de agua dura.

Antecedentes

- 10 El documento EP 388 389 A2 (Monsanto) desvela composiciones de detergente líquido infradesarrolladas y libres de lejía que contienen ácidos hidroxámicos y sus derivados que ayudan en la eliminación de manchas de vino blanqueables de tejidos durante el lavado.



(Fórmula I)

- 15 Se desvelan hidroxamatos como en la Fórmula I, en la que R^1 representa un grupo alquilo $\text{C}_5\text{-C}_{21}$ o alquenilo $\text{C}_5\text{-C}_{21}$ de cadena lineal o ramificada opcionalmente sustituido o un grupo fenilo opcionalmente sustituido. Uno de los ejemplos muestra un rendimiento de blanqueado mejorado cuando se usa un hidroxamato en una composición de detergente en agua dura (20° de dureza alemanes (DH), que es aproximadamente 143 miligramos de calcio por litro). Los ejemplos usan hidroxamatos C_{12} lineales, C_{12} ramificados, C_{13} ramificados y C_{18} en formulaciones detergentes que comprenden mezclas de tensioactivo aniónico y tensioactivo no iónico. En los ejemplos I, II y IV existe un exceso de tensioactivo no iónico de al menos 1,25 a 1 y en el ejemplo III hay un 100% de tensioactivo aniónico.
- 20 El documento WO2010/069957 (Unilever) desvela el uso de hidroxamato junto con un sistema tensioactivo aniónico y no iónico específico para mejorar el rendimiento de limpieza de composiciones tanto en polvo como líquidas sobre ciertas manchas, notablemente arcilla roja. Se analizan diversas posibilidades de formulación. Los ejemplos usan todos niveles de tensioactivo altos en lavado. El lavado se hace en condiciones tanto de agua blanda (6°FH) como dura (26°FH). Se añade un coadyuvante (citrato sódico al 1% en peso) para lavar en agua dura. La relación de tensioactivo a hidroxamato reivindicada es de 5:1 a 15:1.
- 25 El documento WO2011/151170 (Unilever) desvela que el efecto beneficioso descrito en el documento WO2010/069957 también puede obtenerse cuando se usan formulaciones de detergente para ropa similares que contienen menos del 0,5% en peso de ácido hidroxámico, o su correspondiente hidroxamato. La relación ponderal del sistema tensioactivo definido al hidroxamato se amplía correspondientemente hasta 16.000:1, siendo la relación preferida de 10:1 a 400:1.
- 30 No se hacen sugerencias respecto al uso de polímero de polietilenimina etoxilada (EPEI) en ninguno de los documentos precedentes relacionados con hidroxamatos.
- 35 La EPEI se conoce a partir de muchas publicaciones como un polímero que puede añadirse a composiciones de detergente junto con los tensioactivos habituales para mejorar la eliminación de manchas: tanto manchas aceitosas como manchas particuladas. La EPEI está disponible en la forma no iónica original basada en PEI de diversos pesos moleculares (típicamente 200 a 2000) y grados de blanqueado y se han propuesto diversas modificaciones adicionales. Por ejemplo la EPEI puede ser catiónica (cuaternizada) y posiblemente sulfatada. Puede tener grupos de óxido de nitrógeno añadidos para producir óxidos de amina y los grupos alcoxilo pueden comprender una mezcla de óxido de etileno u otros óxidos de alquileo, por ejemplo óxido de propileno u óxido de butileno. Éstos pueden disponerse en bloques.
- 40 El documento US 5 834 412 se refiere principalmente a polímeros de liberación de la suciedad. Sin embargo, en la columna 37 líneas 22 a 43 hay un sumario de diversas EPEI conocidas como agentes de eliminación de suciedad/anti-redeposición de arcilla. Se incluyen en la lista materiales catiónicos y de óxido de amina. No se da preferencia a EPEI no iónicas y no se usa EPEI en ninguna formulación ejemplar.
- 45 El documento EP 2135934 A1 (Unilever) desvela un beneficio sinérgico de eliminación de suciedad de arcilla cuando se usa EPEI no iónica en combinación con un tipo específico de la lipasa de primer lavado (Lipex). La arcilla no es necesariamente arcilla roja (es decir, arcilla con alto contenido en hierro). El párrafo 12 de esta publicación contiene un error obvio. En la definición de los que se entiende por detergencia primaria hace uso de una definición transferida de una solicitud diferente y se refiere erróneamente a una composición en que "el hidroxamato se usa

como co-tensioactivo de acuerdo con la invención". En primer lugar, el hidroxamato está clasificado apropiadamente como un secuestrante, no como un co-tensioactivo, en segundo lugar el hidroxamato está totalmente ausente de la invención descrita y reivindicada en el documento EP 2135934. Se encuentran errores obvios similares en los párrafos 59 y 60 de esta publicación. Como cada vez que se menciona el hidroxamato se califica como siendo usado

5 "como co-tensioactivo de acuerdo con la invención" y la invención en el documento EP 2135934 no es claramente nada de ello, los especialistas en la técnica deberán ignorar esta divulgación en tanto que es un error obvio. Los ejemplos en esta publicación de patente se realizaron en agua dura (26 °FH) y se incluyó un 1,71% en peso de coadyuvante ácido cítrico en las composiciones. A los niveles bajos en lavado ejemplificados aumentando el nivel de EPEI se redujo la eficacia sobre arcilla amarilla.

10 El documento WO2009/153184 (Unilever) describe un procedimiento para lavar tejidos que usa niveles muy bajos de tensioactivo en lavado (que puede ser un tensioactivo aniónico). El rendimiento de lavado se potencia mediante la inclusión de niveles altos de polímeros y enzimas específicos. Una enzima preferida es la lipasa, más preferentemente Lipex. Los polímeros preferidos son una combinación de EPEI y un polímero de liberación de la suciedad en poliéster. El sistema tensioactivo preferentemente incluye SLES y más preferentemente también

15 carboxetato. Se incluye un secuestrante en las composiciones ejemplificadas: Dequest 2066. Éste es penta(ácido metilfosfónico) de dietilentiamina. No se hace mención de hidroxamato.

Es deseable proporcionar nuevas composiciones de detergente que comprenden tensioactivos e hidroxamato y que tienen excelente rendimiento cuando se usan a niveles bajos en lavado de tensioactivo como se analiza en el documento WO2009/153184, particularmente cuando la composición no comprende también una enzima lipasa y

20 muy particularmente cuando se usan en condiciones de agua dura para la eliminación de manchas de arcilla roja en poliéster.

Salvo que se indique de otro modo, % en peso se refiere al porcentaje ponderal total en el líquido como peso en seco.

Sumario de la invención

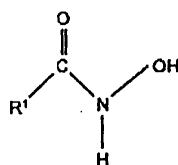
25 De acuerdo con la presente invención se proporciona un detergente líquido concentrado y acuoso para ropa que comprende:

(a) al menos un 8% en peso, preferentemente como máximo un 40% en peso, de tensioactivo aniónico no jabonoso,

(b) como máximo un 30% en peso de tensioactivo no iónico,

30 (c) como máximo un 10% en peso de tensioactivo diferente de (a) y (b)

(d) al menos un 0,1% en peso, preferentemente como máximo un 10% en peso, de hidroxamato de alquilo, en el que el ácido alquil hidroxámico o su correspondiente hidroxamato de alquilo tiene la estructura mostrada en la Fórmula I:



(Fórmula I)

35 en la que R¹ es:

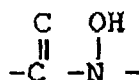
un alquilo C₄-C₂₀ lineal o ramificado, o

un alquilo C₄-C₂₀ sustituido lineal o ramificado, o

un alquenilo C₄-C₂₀ lineal o ramificado, o

un alquenilo C₄-C₂₀ sustituido lineal o ramificado, y

40 los tipos de sustitución incluyen uno o más de NH₂, OH, S, -O-, COOH, y



(e) al menos un 2% en peso, preferentemente como máximo un 20% en peso, de polietilenimina etoxilada (EPEI) no iónica con un promedio entre 7 y 40 unidades etoxi por sitio de sustitución en cada nitrógeno,

en la que la relación ponderal de tensioactivo no jabonoso a EPEI es de 2:1 a 7:1.

Las polietileniminas comprenden restos amino donde se ha remplazado uno, dos o tres hidrógenos en un nitrógeno.

5 En la presente memoria descriptiva un sitio de sustitución significa un hidrógeno residual en el nitrógeno. Por ejemplo, si el nitrógeno es uno terminal que tiene dos hidrógenos, entonces tiene dos sitios de sustitución y el remplazo de cada hidrógeno con un grupo 20EO significa que hay 20 unidades etoxi en cada sitio de sustitución en el nitrógeno y el promedio de sustitución es también 20.

10 Preferentemente la cantidad de (a) es mayor de o igual a la cantidad de (b), más preferentemente la cantidad de (b) es de al menos el 3% en peso. Cuando la composición comprende menos del 3% en peso de tensioactivo no iónico (b), los tensioactivos aniónicos preferidos (a) comprenden una mezcla de LAS y AES.

15 Como se sabe que tanto el hidroxamato de alquilo como la EPEI mejoran la eliminación de arcilla de los tejidos, particularmente poliéster, podría considerarse obvio crear una composición que comprendiera estas dos tecnologías junto con un sistema tensioactivo. Sin embargo, se sabe que la EPEI no proporciona un buen efecto a alta dureza del agua. Por tanto, aunque no se esperaba observar un beneficio fue sorprendente que la adición de EPEI a las composiciones que contienen hidroxamato mostradas como poseedoras de un beneficio para la eliminación de arcilla roja en poliéster, por ejemplo en el documento WO2010/069957, diera un resultado peor que la composición original sin ninguna EPEI incluida cuando se ensayó en condiciones de lavado con agua dura. La conclusión sorprendente de esto fue que el hallazgo del documento WO2010/069957 de que la adición de hidroxamato a un sistema de limpieza ya bueno daba un refuerzo, no pareció resultar cierta para los sistemas que comprenden EPEI si se usan en agua dura. Dado que el hidroxamato proporciona eliminación de arcilla roja por cooperación con el sistema tensioactivo, fue incluso más sorprendente encontrar de nuevo que la eliminación de arcilla roja mejoraba con hidroxamato si la composición que contiene EPEI e hidroxamato se formulaba y usaba para proporcionar niveles bajos de tensioactivo en lavado, en línea con el contenido del documento WO2009/153184. Obtener el nivel requerido de EPEI manteniendo al mismo tiempo el nivel de tensioactivo en lavado bajo significa que la relación de tensioactivo total a EPEI en la composición (que es la misma que en el líquido de lavado) es inferior que la mostrada por la mayor parte de la técnica previa referida a la inclusión de EPEI. Por tanto las composiciones preferidas de acuerdo con la invención tienen una relación ponderal de tensioactivo no jabonoso [(a)+(b)+(c) – jabón] a EPEI de 3:1 a 6:1, incluso aproximadamente 5:1.

30 El tensioactivo detergente preferido (c) es tensioactivo anfotérico de jabón, por ejemplo betaína y mezclas de la misma. El componente (c) también incluye cualquier tensioactivo de óxido de amina presente en la composición. Los niveles de jabón en la composición son preferentemente menores del 3% en peso.

35 Como las composiciones de la invención son composiciones concentradas diseñadas para su dilución en un factor de al menos 500 cuando se forma un líquido de lavado, la cantidad de hidroxamato de alquilo en las composiciones es grande como porcentaje ponderal de la composición.

40 La relación ponderal preferida de hidroxamato de alquilo (d) al sistema tensioactivo detergente total (a), (b) y (c) para eliminación óptima de suciedad particulada de arcilla roja cae en el intervalo de 1:4 a 1: 8000. Es más preferido de 1:7 a 1:40. Un intervalo incluso más preferido de proporciones es de 1:10 a 1:30 partes en peso. La cantidad de hidroxamato de alquilo (d) es preferentemente de al menos el 0,5, más preferentemente de al menos el 1,0% en peso.

Las composiciones pueden comprender polímeros de liberación de la suciedad en poliéster que son particularmente eficaces con la combinación de EPEI e hidroxamato a niveles bajos de tensioactivo. La lipasa generalmente es incompatible con dichos materiales que contienen éster. Por lo tanto se prefiere que la lipasa esté ausente de las composiciones.

45 De forma deseable, la composición comprende adicionalmente al menos un 0,4% en peso de perfume, preferentemente al menos un 0,5% en peso. Cuando está presente, el perfume se selecciona entre perfume de aceite libre, perfume encapsulado y mezclas de los mismos. Preferentemente comprende mezclas de estos tipos de perfume.

50 De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para lavar tejidos de poliéster que comprende las etapas de combinar de 15 a 25 ml de la composición de acuerdo con la invención con agua que tiene una dureza de al menos 20 °FH para formar un líquido de lavado que tenga una concentración de tensioactivo no jabonoso de menos de 0,5 g/l y lavar el poliéster con el líquido de lavado. La invención comprende adicionalmente el uso de una composición de acuerdo con la invención en un proceso de lavado realizado en agua de una dureza de al menos 20 °FH para eliminar arcilla roja del poliéster.

55

Descripción detallada de la invención

Para formar el líquido de lavado para su uso en el procedimiento de acuerdo con el segundo aspecto de la invención, se usa un líquido concentrado para colada con menos tensioactivo de los normal para dicha composición concentrada, como se describe en el documento WO2009/153184. Por tanto, en una realización, se dosifica un volumen bajo de menos de 25 ml y preferentemente de aproximadamente 20 ml, de la composición líquida y concentrada de la invención a una carga de lavado y se diluye con agua para formar el líquido de lavado para su uso en el procedimiento de lavado de acuerdo con el segundo aspecto de la invención. Aunque la dilución exacta variará de una carga a otra y de una lavadora a otra, se espera que las composiciones adecuadas para su uso en el proceso de acuerdo con la invención puedan comprender los ingredientes descritos a continuación a los niveles detallados más adelante.

El líquido detergente

Las composiciones comprenden tensioactivo. El tensioactivo detergente no jabonoso constituye al menos el 10% en peso de la composición líquida, preferentemente constituye del 12 al 60% en peso. Las composiciones para su uso de acuerdo con la invención muy preferentemente tienen niveles totales de tensioactivo detergente activo de al menos el 15% en peso.

En el procedimiento, las composiciones se usan en pequeñas dosis que requieren dilución en al menos 500 veces su propio volumen de agua para formar un líquido de lavado principal que comprende como máximo 0,5 g/l de tensioactivo. Pueden ser composiciones concentradas diseñadas para lavadoras automáticas de carga frontal, lavado a mano o lavadoras automáticas de carga superior. En lavado a mano puede usarse menos agua y en lavadoras automáticas de carga superior normalmente se usaría una cantidad mayor de agua que para una lavadora automática de carga frontal. La dosis de líquido detergente se ajusta en consecuencia para dar concentraciones similares de líquido de lavado.

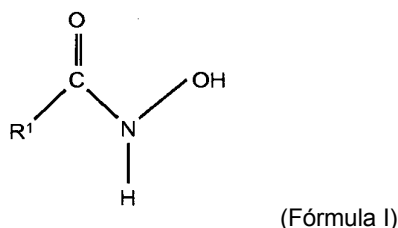
Agua

Las composiciones son acuosas. La cantidad de agua es de al menos el 5% en peso, preferentemente al menos el 25% en peso.

Hidroxamato de alquilo

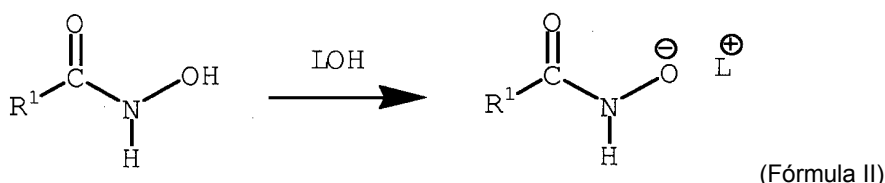
Siempre que se use el término 'ácido hidroxámico' o 'hidroxamato', éste abarca tanto ácido hidroxámico como el correspondiente hidroxamato (sal de ácido hidroxámico), salvo que se indique de otro modo.

Los ácidos hidroxámicos son una clase de compuestos químicos en que se ha insertado una hidroxilamina en un ácido carboxílico. La estructura general de un ácido hidroxámico es la siguiente:



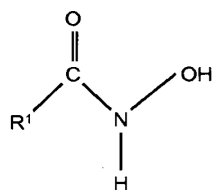
en que R¹ es un resto orgánico, por ejemplo grupos alquilo o alquileo. El ácido hidroxámico puede estar presente como su sal correspondiente de metal alcalino, o hidroxamato. La sal preferida es la sal potásica.

Los hidroxamatos pueden formarse convenientemente a partir del correspondiente ácido hidroxámico por sustitución del átomo de hidrógeno ácido por un catión como se muestra en la Fórmula II.



En la Fórmula II, L⁺ es un catión monovalente, por ejemplo, los metales alcalinos (por ejemplo, potasio, sodio), o amonio o un amonio sustituido.

En la presente invención, el ácido alquil hidroxámico o su correspondiente hidroxamato de alquilo tiene la estructura mostrada en la Fórmula I:



(Fórmula I)

en la que R¹ es:

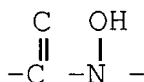
un alquilo C₄-C₂₀ lineal o ramificado, o

un alquilo C₄-C₂₀ sustituido lineal o ramificado, o

5 un alqueno C₄-C₂₀ lineal o ramificado, o

un alqueno C₄-C₂₀ sustituido lineal o ramificado, y

los tipos de sustitución incluyen uno o más de NH₂, OH, S, -O-, COOH, y



10 Referencias a un número de átomos de carbono incluyen materiales de longitud mixta de cadena con la condición de que algunos materiales de hidroxamato caigan dentro de los intervalos especificados y las proporciones y cantidades se determinen excluyendo cualquier material que caiga fuera del intervalo especificado.

Los hidroxamatos de alquilo preferidos son aquellos donde R¹ es alquilo C₈ a C₁₄, preferentemente alquilo normal, más preferentemente saturado.

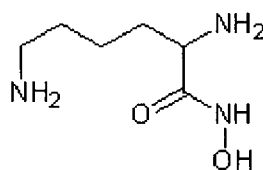
15 Las composiciones que contienen hidroxamato de alquilo de acuerdo con la invención son particularmente adecuadas para su uso sobre arcilla roja y especialmente adecuadas para la eliminación de manchas de arcilla roja en poliéster en condiciones de lavado de agua dura y con niveles bajos de tensioactivo detergente en el agua de lavado.

20 La estructura general de un ácido hidroxámico en el contexto de la presente invención se ha indicado en la Fórmula 1, y R¹, es como se define en la misma. Preferentemente, R¹ se elige entre el grupo que consiste en grupo alquilo normal C₄, C₅, C₆, C₇, C₈, C₉, C₁₀, C₁₁, C₁₂ y C₁₄, más preferentemente R¹ es al menos un grupo alquilo normal C₈-14. Cuando se usa el material C₈, éste se llama ácido octil hidroxámico. La sal potásica es particularmente útil.

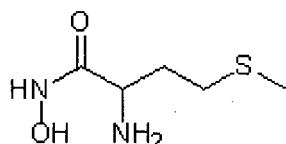


sal K de ácido octanohidroxámico

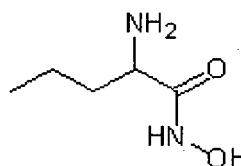
25 Sin embargo, son adecuados otros ácidos hidroxámicos, aunque son menos preferidos, para su uso en la presente invención. Dichos compuestos adecuados incluyen, aunque sin limitación, los siguientes compuestos:



Hidroxamato*HCl de lisina



Hidroxamato de metionina



Hidroxamato de norvalina

Dichos ácidos hidroxámicos están disponibles en el mercado.

Se cree que el hidroxamato de alquilo actúa uniéndose a los iones metálicos que están presentes en la suciedad del tejido. Esta acción de unión que es, en efecto, la propiedad secuestrante conocida del hidroxamato no es, en sí misma, de ningún uso para eliminar la suciedad del tejido. La clave es la "cola" del hidroxamato, es decir, el grupo R^1 . La cola se selecciona para que tenga una afinidad por el sistema tensioactivo. Esto significa que la capacidad de eliminación de suciedad de un sistema tensioactivo ya optimizado se potencia adicionalmente mediante el uso del hidroxamato ya que, en efecto, marca el material particulado (arcilla) difícil de eliminar como "suciedad" para su eliminación por el sistema tensioactivo actuando sobre las moléculas de hidroxamato ahora fijadas a los particulados mediante su unión a los iones metálicos incrustados en los particulados tipo arcilla. Los tensioactivos detergentes no jabonosos se adherirán al hidroxamato, lo que conduce a que globalmente interaccionen más tensioactivos con el tejido, conduciendo a una mejor liberación de suciedad. Combinado, el hidroxamato de alquilo actúa como molécula enlazadora que facilita la eliminación y suspensión de la suciedad particulada en el tejido en un líquido de lavado y por tanto que potencia la detergencia primaria.

Los hidroxamatos de alquilo tienen una afinidad mayor por metales de transición, como hierro, que por metales alcalino-térreos, por ejemplo calcio y magnesio, por lo tanto el hidroxamato actúa principalmente mejorando la eliminación de suciedad en el tejido, especialmente suciedad particulada, y no adicionalmente como coadyuvante para calcio y magnesio.

Un hidroxamato de alquilo preferido es el ácido coco hidroxámico con 80% de sólidos disponible con el nombre comercial RK853 de Axis House. La correspondiente sal de potasio de hidroxamato de alquilo está disponible en Axis House con el nombre comercial RK852. Axis House también suministra el ácido coco hidroxámico como un material con 50% de sólidos con el nombre comercial RK858. La sal de potasio de coco hidroxamato del 50% está disponible como RK857. Otro material preferido es RK842, un ácido alquil hidroxámico fabricado a partir de aceite de palmiste, de Axis House. Los hidroxamatos de alquilo no generan ningún residuo.

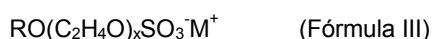
Tensioactivos

Los tensioactivos ayudan a eliminar la suciedad de los materiales textiles y también ayudan en el mantenimiento de la suciedad eliminada en solución o suspensión en el líquido de lavado. Los tensioactivos aniónicos o mezclas de tensioactivos aniónicos y no iónicos son una característica preferida de la presente invención. La cantidad de tensioactivo aniónico no jabonoso es de al menos el 8% en peso.

Tensioactivos aniónicos

Los tensioactivos aniónicos preferidos son bencenosulfonatos de alquilo, particularmente bencenosulfonatos de alquilo lineales (LAS) que tienen una longitud de cadena alquilo de C_8 - C_{15} . El contraión para los tensioactivos aniónicos es generalmente un metal alcalino, típicamente sodio, aunque pueden usarse otros contraiones, por ejemplo, MEA, TEA o amonio. Los tensioactivos preferidos de bencenosulfonato de alquilo lineal son Detal LAS con una longitud de cadena alquilo de 8 a 15, más preferentemente de 12 a 14. El LAS puede estar al menos parcialmente remplazado por sulfonato de éster metílico (MES) o, menos preferentemente, parcialmente remplazado por hasta el 20% en peso de sulfato de alcohol primario (PAS).

Es deseable que, además de LAS, el componente (a) de la composición comprenda adicionalmente un tensioactivo aniónico de sulfato de polietoxilato de alquilo (AES) de Fórmula 3:



donde R es una cadena alquilo que tiene de 10 a 22 átomos de carbono, saturada o insaturada, M es un catión que hace al compuesto soluble en agua, especialmente un catión de metal alcalino, amonio o amonio sustituido, y x promedia de 1 a 15.

5 Preferentemente R es una cadena alquilo que tiene de 12 a 16 átomos de carbono, M es sodio y x promedia de 1 a 3, preferentemente x es 3. Éste es el tensioactivo aniónico lauril éter sulfato sódico (SLES). El grupo lauril alquilo predominantemente C₁₂ se ha etoxilado, en el caso de SLES(3EO), con un promedio de 3 moles de óxido de etileno por mol: es decir x es 3. Preferentemente, el sistema tensioactivo aniónico comprende SLES, junto con jabón opcional y mezclas de los mismos. El jabón no se incluye en el cálculo de la cantidad de tensioactivo no jabonoso. La mezcla de tensioactivo A LAS/AES tiene un perfil superior de espuma a una mezcla de LAS/tensioactivo no iónico y por lo tanto es preferida para formulaciones de lavado a mano que requieren niveles altos de espuma. Puede usarse AES a niveles de hasta el 30%. Preferentemente la composición comprende al menos el 2% en peso de SLES.

15 Aunque es menor preferido, puede usarse algún tensioactivo de alquilsulfato (PAS), especialmente los alquilsulfatos primarios y secundarios C₁₂₋₁₅ non-etoxilados. Un material particularmente preferido, disponible en el mercado de Cognis, es Sulphopon 1214G. El PAS se usa preferentemente en mezcla con LAS y muy preferentemente en mezcla con LAS y SLES. Un líquido preferido de SLES/AO/LAS/PAS tiene un sistema tensioactivo detergente que comprende 60 partes de SLES, 20 partes de óxido de amina, 10 partes de LAS y 10 partes de PAS.

Tensioactivos no iónicos

20 Los tensioactivos no iónicos incluyen etoxilatos de alcoholes primarios y secundarios, especialmente alcohol alifático C₈-C₂₀ etoxilado con un promedio de 1 a 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol, y más especialmente los alcoholes alifáticos primarios y secundarios C₁₀-C₁₅ etoxilados con un promedio de 1 a 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Los tensioactivos no iónicos no etoxilados incluyen poliglucósidos de alquilo, monoéteres de glicerol y polihidroxiamidas (glucamida). Pueden usarse mezclas de tensioactivo no iónico. Cuando se incluyen en la misma la composición contiene del 0,2% en peso al 30% en peso, preferentemente del 1% en peso al 20% en peso, más preferentemente del 5 al 15% en peso de un tensioactivo no iónico, por ejemplos etoxilato de alcohol, etoxilato de nonilfenol, alquilpoliglucósido, óxido de alquildimetilamina, monoetanolamida de ácido graso etoxilado, monoetanolamida de ácido graso, amida de ácido graso polihidroxi alquilado, o derivados N-acil N-alquilo de glucosamina ("glucamidas").

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

Tensioactivos de óxido de amina

La composición puede comprender hasta un 10% en peso de óxido de amina (AO) de la fórmula (IV):

35 $R^1 N(O)(CH_2 R^2)_2$ (Fórmula IV)

En que R¹ es un resto de cadena larga y cada CH₂R² es un resto de cadena corta. R² se selecciona preferentemente entre hidrógeno, metilo y -CH₂OH. En general R¹ es un resto hidrocarbilo primario o ramificado que puede estar saturado o insaturado, preferentemente, R¹ es un resto alquilo primario. R¹ es un resto hidrocarbilo que tiene una longitud de cadena de aproximadamente 8 a aproximadamente 18.

40 En óxidos de amina preferidos R¹ es alquilo C₈-C₁₈, y R² es H. Estos óxidos de amina se ilustran por óxido de alquildimetilamina C₁₂₋₁₄, óxido de hexadecil dimetilamina, óxido de octadecilamina.

Un material de óxido de amina preferido es óxido de lauril dimetilamina, también conocido como óxido de dodecildimetilamina o DDAO. Dicho material de óxido de amina está disponible en el mercado de Huntsman con el nombre comercial Empigen® OB.

45 Los óxidos de amina adecuados para su uso en el presente documento también están disponibles en Akzo Chemie y Ethyl Corp. Véase la compilación de McCutcheon y el artículo de revisión de Kirk-Othmer para fabricantes alternativos de óxido de amina.

50 Aunque en ciertas realizaciones preferidas R² es H, es posible que R² sea un resto más grande que H. Específicamente, R² puede ser CH₂OH, por ejemplo: óxido de hexadecilbis(2-hidroxietil)amina, óxido de seobis(2-hidroxietil)amina, óxido de estearilbis(2-hidroxietil)amina y óxido de oleilbis(2-hidroxietil)amina.

Los óxidos de amina preferidos tienen la Fórmula (V):

$O^- - N^+(Me)_2 R^1$ (Fórmula V)

donde R^1 es alquilo C_{12-16} , preferentemente alquilo C_{12-14} y Me es un grupo metilo. Un sistema tensioactivo preferido para su uso en aplicaciones de alto contenido de agua jabonosa (espuma) comprende SLES y AO.

Tensioactivos zwitteriónicos

- 5 Pueden prepararse sistemas libres de no iónicos con hasta el 95% en peso del sistema tensioactivo LAS con la condición de que esté presente algo de tensioactivo zwitteriónico, por ejemplo carbobetaina. Un material zwitteriónico preferido es una betaína disponible en Huntsman con el nombre comercial Empigen® BB. Las betaínas mejoran adicionalmente la detergencia de suciedad particulada en las composiciones de la invención.

Tensioactivos catiónicos

Los tensioactivos catiónicos están preferentemente ausentes sustancialmente.

10 Jabones

- Las composiciones pueden comprender jabón que puede actuar como coadyuvante y/o como antiespumante. La cantidad de tensioactivo aniónico no jabonoso debe exceder la cantidad de jabón. La cantidad de jabón debe ser menor de o igual al 15% en peso de la composición líquida total, preferentemente es menor del 3% en peso. El ácido graso usado preferentemente contiene de aproximadamente 16 a aproximadamente 22 átomos de carbono, preferentemente en una configuración lineal. La contribución aniónica del jabón puede ser del 0 al 30% en peso del aniónico total. No se prefiere el uso de más del 10% en peso de jabón. Se prefieren ácidos grasos saturados.

Polímeros

EPEI

- 20 La composición comprende un polímero de polietilenimina etoxilada (EPEI) para la limpieza. La EPEI es no iónica. Eso significa que no tiene ningún nitrógeno cuaternario, u óxidos de nitrógeno o ninguna especie iónica diferente de la posible protonación lograda por el pH de los nitrógenos.

- 25 Las polietileniminas (PEI, especialmente PEI modificadas) son materiales compuestos de unidades de etilenimina - CH_2CH_2NH - y, cuando están ramificadas, el hidrógeno en el nitrógeno está remplazado por otra cadena de unidades de etilenimina. Estas polietileniminas pueden prepararse, por ejemplo, polimerizando etilenimina en presencia de un catalizador, por ejemplo, dióxido de carbono, bisulfito sódico, ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno, ácido clorhídrico, ácido acético, y similares. Los procedimientos específicos para preparar estas estructuras de poliamina se desvelan en la patente de Estados Unidos N° 2.182.306, Ulrich y col., expedida el 5 de diciembre de 1939;

la patente de Estados Unidos N° 3.033.746, Mayle y col., expedida el 8 de mayo de 1962;

- 30 la patente de Estados Unidos N° 2.208.095, Esselmann y col., expedida el 16 de julio de 1940;

la patente de Estados Unidos N° 2.806.839, Crowther, expedida el 17 de septiembre de 1957; y

la patente de Estados Unidos N° 2.553.696, Wilson, expedida el 21 de mayo de 1951.

- 35 La EPEI comprende una estructura de polietilenimina en la que la modificación de la estructura de polietilenimina pretende dejar el polímero sin cuaternización. Dicha EPEI no iónica puede representarse como $PEI(X)YEO$ donde X representa el peso molecular de la PEI no modificada e Y representa los moles promedio de etoxilación por átomo de nitrógeno en la estructura de polietilenimina. Esto es igual al promedio por sitio de sustitución si la cantidad de nitrógenos sin hidrógeno está equilibrada por la cantidad con dos hidrógenos en la PEI no etoxilada. El número de etoxilación Y puede variar de 7 a 40 restos etoxi por modificación, preferentemente está en el intervalo de 16 a 26, más preferentemente de 18 a 22. X se selecciona para que sea de aproximadamente 300 a aproximadamente 10000 de peso molecular promedio en peso y es preferentemente aproximadamente 600.

El polímero de polietilenimina etoxilada (EPEI) está preferentemente presente en la composición a un nivel entre el 2 y el 20% en peso, más preferentemente a un nivel de menos del 9,5% en peso, mucho más preferentemente del 3 al 9% en peso y con una relación de tensioactivo no jabonoso a EPEI de 2:1 a 7:1, preferentemente de 3:1 a 6:1, incluso aproximadamente 5:1.

45 Polímero de liberación de la suciedad

La composición opcionalmente puede comprender adicionalmente al menos un 0,5% en peso de un agente polimérico de liberación de la suciedad para la eliminación de suciedad aceitosa en poliéster.

Los polímeros de liberación de la suciedad mejoran el rendimiento de lavado principal de las composiciones cuando se usan en el proceso de bajo nivel de tensioactivo en lavado del segundo aspecto de la presente invención.

Una clase preferida de polímero de liberación de la suciedad es los polímeros sustantivos para tejidos que comprenden al menos uno de (i) sacárido o (ii) unidades monoméricas de ácido dicarboxílico y poliol. Típicamente estos polímeros tienen propiedades de liberación de la suciedad y, aunque pueden tener un efecto de detergencia primaria, generalmente ayudan en la posterior limpieza. Preferentemente estos polímeros están presentes a un nivel de al menos el 2% en peso, más preferentemente al menos el 3% en peso de la composición.

El polímero de liberación de la suciedad preferentemente comprenderá hasta un 10% en peso, de la composición de detergente, más preferentemente hasta un 9% en peso, preferentemente se usa a más del 2% en peso y más preferentemente más del 3% en peso en la composición.

Generalmente los polímeros de liberación de la suciedad para poliéster comprenderán polímeros de ácidos dicarboxílicos aromáticos y alquilenglicoles (incluyendo polímeros que contienen polialquilenglicoles).

Los agentes poliméricos de liberación de la suciedad útiles en el presente documento incluyen aquellos agentes de liberación de la 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 salvo que esté unida a restos adyacentes en cada extremos por enlaces éter, o

(iii) una mezcla de unidades de oxialquileno que comprenden oxietileno y de 1 a aproximadamente 30 unidades de oxipropileno en la que dicha mezcla contiene una cantidad suficiente de unidades de oxietileno de modo que el componente hidrófilo tenga hidrofiliidad suficientemente grande para aumentar la hidrofiliidad de superficies convencionales de fibra sintética de poliéster tras el depósito del agente de liberación de la suciedad sobre dicha superficie, comprendiendo preferentemente dichos segmentos hidrófilos al menos aproximadamente el 25% de unidades de oxietileno y más preferentemente, especialmente para dichos componentes que tienen aproximadamente 20 a 30 unidades de oxipropileno, al menos aproximadamente un 50% de unidades de oxietileno; o

(b) uno o más componentes hidrófobos que comprenden:

(i) segmentos de tereftalato de oxialquileno C_3 , en los que, si dichos componentes hidrófobos también comprenden tereftalato de oxietileno, la relación unidades de tereftalato de oxietileno: unidades de tereftalato de oxialquileno C_3 es aproximadamente 2:1 o inferior,

(ii) segmentos de alquileno C_4 - C_6 u oxialquileno C_4 - C_6 , o mezclas de los mismos,

(iii) segmentos de poli(éster vinílico), preferentemente poli(acetato de vinilo), que tienen un grado de polimerización de al menos 2, o

(iv) sustituyentes alquil C_1 - C_4 éter o hidroxialquil C_4 éter, o mezclas de los mismos, en los que dichos sustituyentes están presentes en la forma de derivados de celulosa de alquil C_1 - C_4 éter o hidroxialquil C_4 éter, o mezclas de los mismos, y dichos derivados de celulosa son anfífilos, conforme a lo cual tienen un nivel suficiente de unidades de alquil C_1 - C_4 éter y/o hidroxialquil C_4 éter a depositar sobre superficies convencionales de fibra sintética de poliéster y retienen un nivel suficiente de hidroxilos, una vez adheridos a dicha superficie convencional de fibra sintética, para aumentar la hidrofiliidad de la superficie de fibra, o una combinación de (a) y (b).

Típicamente, los segmentos de polioxietileno de (a)(i) tendrán un grado de polimerización de aproximadamente 200, aunque pueden usarse niveles mayores, preferentemente de 3 a aproximadamente 150, más preferentemente de 6 a aproximadamente 100.

Los agentes de liberación de la suciedad caracterizados por segmentos hidrófobos de poli(éster vinílico) incluyen copolímeros injertados de poli(éster vinílico), por ejemplo, ésteres vinílicos C_1 - C_6 , preferentemente poli(acetato de vinilo) injertado en estructuras de óxido de polialquileno, por ejemplo 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. Los agentes de liberación de la suciedad disponibles en el mercado de este tipo incluyen el tipo de material SOKALAN, por ejemplo, SOKALAN HP22, disponible en BASF (Alemania Occidental).

Un tipo de agente de liberación de la suciedad preferido es un copolímero que tiene bloques aleatorios de tereftalato de etileno y tereftalato de óxido polietileno (PEO). El peso molecular de este agente polimérico de liberación de la suciedad está en el intervalo de aproximadamente 25.000 a aproximadamente 55.000. Véase la patente de Estados Unidos N° 3.959.230 de Hays, expedida el 25 de mayo de 1976 y la patente de Estados Unidos N° 3.893.929 de Basadur, expedida el 8 de julio de 1975.

Otro agente polimérico de liberación de la suciedad preferido es un poliéster con unidades repetidas de unidades de tereftalato de etileno que contiene del 10 al 15% en peso de unidades de tereftalato de etileno junto con un 90 a un 80% en peso de unidades de tereftalato de polioxietileno, derivado de un polioxietilenglicol de peso molecular promedio de 300 a 5000. Los ejemplos de este polímero incluyen ZELCON 5126 (de DuPont) y MILEASE T (de ICI). Véase también la patente de Estados Unidos N° 4.702.857, expedida el 27 de octubre de 1987 a Gosselink.

Los polímeros de liberación de la suciedad más preferidos son los poliésteres solubles/miscibles o dispersables en agua, por ejemplo, aquellos suministrados con la marca Texcare por Clariant, especialmente Texcare® SRN170, y poliésteres muy ramificados, por ejemplo, aquellos disponibles en Sasol y descritos en el documento US 7119056. Pueden usarse combinaciones de polímeros de liberación de la suciedad.

10 Otros polímeros

Además de la EPEI no iónica esencial y el polímero o polímeros de liberación de la suciedad en poliéster opcionales, las composiciones pueden comprender adicionalmente uno o más polímeros adicionales seleccionados entre el grupo que comprende polímeros inhibidores de transferencia de colorantes, polímeros anti-redeposición y polímeros de liberación de la suciedad en algodón basados en materiales celulósicos modificados. La EPEI que no es del tipo no iónico esencial puede proporcionar una o más de estas funciones poliméricas.

Enzimas

Es preferible que pueda estar presente al menos una o más enzimas, preferentemente más de una, en las composiciones para potenciar la limpieza.

Proteasa

20 Las proteasas adecuadas incluyen aquellas de origen animal, vegetal o microbiano. Se prefiere el origen microbiano. Se incluyen mutantes modificados químicamente o de ingeniería proteica. La proteasa puede ser una serina proteasa o una metaloproteasa, preferentemente una proteasa microbiana alcalina o una proteasa tipo tripsina. Las enzimas proteasa preferidas disponibles en el mercado 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.).

Amilasa

30 Las amilasas adecuadas (alfa y/o beta) incluyen aquellas de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen mutantes modificados químicamente o de ingeniería proteica. Las amilasas incluyen, por ejemplo, alfa-amilasas obtenidas de *Bacillus*, por ejemplo, una cepa especial de *B. licheniformis*, descrita en más detalle en el documento GB 1.296.839, o las cepas de *Bacillus* sp. desveladas en el documento WO 95/026397 o el documento WO 00/060060. Las amilasas disponibles en el mercado son Duramyl™, Termamyl™, Termamyl Ultra™, Natalase™, Stainzyme™, Fungamyl™ y BAN™ (Novozymes A/S), Rapidase™ y Purastar™ (de Genencor International Inc.).

Pectato liasa

35 Pectato liasas (también llamadas poligalacturonato liasas): Los ejemplos de pectato liasas incluyen pectato liasas que se han clonado de diferentes géneros bacterianos, por ejemplo *Erwinia*, *Pseudomonas*, *Klebsiella* y *Xanthomonas*, así como de *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 pectato liasa 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 y Fogarty (1978) Can. J. Microbiol. 24:1164-1172). Puede usarse cualquiera de las anteriores, así como pectato liasas independientes de cationes divalentes y/o termoestables, en la práctica de la invención. En realizaciones preferidas, la pectato liasa comprende la pectato liasa desvelada en Heffron y col., (1995) Mol. Plant-Microbe Interact. 8: 331-334 y Henrissat y col., (1995) Plant Physiol. 40 107: 963-976. Se desvelan pectato liasas específicamente contempladas en el documento WO 99/27083 y el documento WO 99/27084. Otras pectato liasas específicamente contempladas (derivadas de *Bacillus licheniformis*) se desvelan en la patente de Estados Unidos N° 6.284.524. Se desvelan variantes de pectato liasas específicamente contempladas en el documento WO 02/006442, especialmente las variantes desveladas en los Ejemplos del documento WO 02/006442.

50 Los ejemplos de pectato liasas alcalinas disponibles en el mercado incluyen BIOPREP™ y SCOURZYME™ L de Novozymes A/S, Dinamarca.

Mananasa

Los ejemplos adecuados de mananasas (EC 3.2.1.78) incluyen mananasas de origen bacteriano y fúngico. En una realización específica, la mananasa se obtiene de una cepa del hongo filamentos del género *Aspergillus*,

- preferentemente *Aspergillus niger* o *Aspergillus aculeatus* (documento WO 94/25576). El documento WO 93/24622 desvela una mananasa aislada de *Trichoderma reesei*. Las mananasas también se han aislado de varias bacterias, incluyendo organismos *Bacillus*. Por ejemplo, Talbot y col., Appl. Environ. Microbiol., Vol.56, Nº 11, pág. 3505-3510 (1990) describe una beta-mananasa derivada de *Bacillus stearothermophilus*. Mendoza y col., World J. Microbiol. Biotech., Vol. 10, Nº 5, pág. 551-555 (1994) describe una beta-mananasa derivada de *Bacillus subtilis*. El documento JP-A-03047076 desvela una beta-mananasa derivada de *Bacillus* sp. El documento JP-A-63056289 describe la producción de una beta-mananasa termoestable alcalina. 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 desvela beta-mananasas alcalinas de *Bacillus* sp. AM-001 alcalófilo. Se desvela una mananasa purificada de *Bacillus amyloliquefaciens* en el documento WO 97/11164. El documento WO 91/18974 describe una hemicelulasa, por ejemplo, una glucanasa, xilanasa o mananasa activa. Se contemplan las mananasas alcalinas de familia 5 y 26 derivadas de *Bacillus agaradhaerens*, *Bacillus licheniformis*, *Bacillus halodurans*, *Bacillus clausii*, *Bacillus* sp., y *Humicola insolens* desveladas en el documento WO 99/64619. Se contemplan especialmente las mananasas de *Bacillus* sp. remitidas en los Ejemplos del documento WO 99/64619.
- 15 Los ejemplos de mananasas disponibles en el mercado incluyen Mannaway™ disponible en Novozymes A/S Dinamarca.

Celulasa

- Las celulasas adecuadas incluyen aquellas de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen mutantes modificados químicamente o de ingeniería proteica. 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* desveladas 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. Las celulasas disponibles en el mercado incluyen Celluzyme™, Carezyme™, Endolase™, Renozyme™ (Novozymes A/S), Clazinase™ y Puradax HA™ (Genencor International Inc.), y KAC-500(B)™ (Kao Corporation).

Peroxidasa/oxidasa

- Las peroxidasas/oxidadas adecuadas incluyen aquellas de origen vegetal, bacteriano o fúngico. Se incluyen mutantes modificados químicamente o de ingeniería proteica. Los 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. Las peroxidasas disponibles en el mercado incluyen Guardzyme™ y Novozym™ 51004 (Novozymes A/S).

Cutinasa

- El procedimiento de la invención puede realizarse en presencia de cutinasa, clasificada en EC 3.1.1.74. La cutinasa usada de acuerdo con la invención puede ser de cualquier origen. Preferentemente las cutinasas son de origen microbiano, en particular de origen bacteriano, fúngico o de levaduras.
- 35 Las enzimas o cualquier perfume/fragancia o pro-fragancia presente pueden mostrar alguna interacción y deben elegirse de modo que esta interacción no sea negativa. Algunas interacciones negativas pueden evitarse mediante encapsulación de una u otra enzima y pro-fragancia y/u otra segregación dentro del producto.

Estabilizadores enzimáticos

- Cualquier enzima presente en la composición puede estabilizarse usando agentes estabilizadores convencionales, por ejemplo, un poliol por ejemplo 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 fenil borónico por ejemplo ácido 4-formilfenil borónico, y la composición puede formularse como se describe en, por ejemplo, los documentos WO 92/19709 y WO 92/19708.

Ingredientes opcionales adicionales

- 45 Las composiciones de la invención pueden contener uno o más ingredientes distintos. Dichos ingredientes incluyen modificadores de la viscosidad, agentes potenciadores de la espuma, conservantes (por ejemplo, bactericidas), agentes tamponantes del pH, polielectrolitos, agentes anti-encogimiento, agentes anti-arrugas, anti-oxidantes, protectores solares, agentes anti-corrosión, agentes de drapeado, agentes anti-estáticos y auxiliares de planchado. Las composiciones pueden comprender adicionalmente colorantes, nacarantes y/u opacificantes, y tinte matizante.

Agentes fluorescentes

Puede ser ventajoso incluir agentes fluorescentes en las composiciones. Usualmente, estos agentes fluorescentes se suministran y se usan en forma de sus sales de metales alcalinos, por ejemplo, las sales de sodio. La cantidad

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

Las clases preferidas de agentes fluorescentes son: compuestos de di-estiril-bifenilo, por ejemplo, Tinopal (marca comercial) CBS-X, compuestos de di-ácido sulfónico de di-amina-estilbeno, por ejemplo, Tinopal DMS puro Extra y Blankophor (marca registrada) HRH y compuestos de pirazolina, por ejemplo, Blankophor SN.

Los 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}etilbeno-2-2' disulfonato disódico, 4,4'-bis[[(4-anilino-6-morfolino-1,3,5-triazin-2-il)]amino} estilbeno-2-2' disulfonato disódico, y 4,4'-bis(2-sulfoestiril)bifenilo disódico.

Catalizadores de blanqueado

10 Las composiciones de detergente de acuerdo con la invención pueden comprender un sistema de blanqueado eficaz en peso. Dichos sistemas de blanqueado típicamente no utilizan el activador convencional de perácido o lejía con sistemas de blanqueado de "oxígeno" perborato/percarbonato, sino que en su lugar dependen de un catalizador de blanqueado usado a un nivel bajo como componente principal de blanqueado.

15 La presente invención puede usarse en una formulación que se usa para blanquear al aire, o un sistema catalizador de blanqueado al aire. Los complejos adecuados y precursores de moléculas orgánicas (ligandos) para formar complejos están disponibles para los especialistas en la técnica, por ejemplo, en: los documentos WO 98/39098; WO 98/39406, WO 97/48787, WO 00/29537; WO 00/52124, y WO00/60045. Un ejemplo de un catalizador preferido es un complejo de metal de transición de ligando MeN₄Py (N,N-bis(piridin-2-il-metil)-1-, 1-bis(piridin-2-il)-1-aminoetano). Se describen materiales catalizadores adecuados de bispidon y su acción en el documento WO02/48301.

20 Cuando está presente, el catalizador de blanqueado se incorpora típicamente a un nivel de aproximadamente el 0,0001 a aproximadamente el 10% en peso, preferentemente de aproximadamente el 0,001 a aproximadamente el 5% en peso.

Fotoblanqueador

25 También pueden emplearse fotoblanqueadores. En el contexto de la presente invención un "fotoblanqueador" es cualquier especie química que forme una especie blanqueante reactiva por exposición a la luz solar, y preferentemente no se consume permanentemente en la reacción. Los fotoblanqueantes preferidos incluyen fotoblanqueantes de oxígeno singlete y fotoblanqueantes de radical. Los fotoblanqueantes adecuados de oxígeno singlete pueden seleccionarse entre compuestos de ftalocianina solubles en agua, particularmente compuestos de ftalocianina metalados con el metal es Zn o Al-Z1 donde Z1 es un haluro, sulfato, nitrato, carboxilato, alcanolato o ión hidroxilo. Preferentemente la ftalocianina tiene grupo 1-4 SO₃X unidos covalentemente a la misma donde X es un metal alcalino o ión amonio. Dichos compuestos se describen en el documento WO2005/014769 (Ciba).

Perfume

35 Las composiciones comprenden preferentemente del 0,001 al 5% en peso de perfume. Dado que la composición de la presente invención está diseñada para usarse a niveles muy bajos de dosificación del producto, es ventajoso asegurar que se emplee de forma eficaz el perfume.

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

40 Es incluso más preferible que el perfume no solamente esté encapsulado sino también que el encapsulado del perfume se proporcione con un auxiliar de deposición para aumentar la eficacia de deposición y retención del perfume en los tejidos. El auxiliar de deposición se une preferentemente al encapsulado mediante un enlace covalente, entrelazamiento o adsorción fuerte, preferentemente por un enlace covalente o entrelazamiento.

Tintes matizantes

45 Puede usarse tinte matizante para mejorar el rendimiento de las composiciones usadas en el procedimiento de la presente invención. La deposición de tinte matizante en el tejido se mejora cuando se usa en composiciones de la invención y de acuerdo con el proceso de la invención. Los tintes preferidos son azul o violeta. Se cree que la deposición en tejidos de nivel bajo de un colorante de estos matices enmascara el amarilleamiento de los tejidos. Una ventaja adicional de los tintes matizantes es que pueden usarse para enmascarar cualquier tonalidad amarilla en la propia composición.

Las clases adecuadas y preferidas de tintes se desvelan en el documento WO2009/153184, entre otros.

Coadyuvantes y secuestrantes

Pueden estar presentes secuestrantes diferentes al hidroxamato de alquilo a niveles bajos en las composiciones. Como la tecnología del hidroxamato se ve afectada por secuestrantes competidores, para un máximo rendimiento del hidroxamato estará preferentemente ausente cualquier fosfonato o secuestrante similar que pueda formar complejos con hierro o se usará a un nivel bajo de hasta el 1% en peso, preferentemente menor del 0,5% en peso. Más preferentemente están ausentes. Los coadyuvantes de ácido cítrico y citrato también están preferentemente ausentes. Cuando se usan, un secuestrante preferido es HEDP (ácido 1-hidroxietilideno -1,1,-difosfónico), por ejemplo vendido como Dequest® 2010. También adecuado, pero menos preferido porque da resultados inferiores de limpieza, es Dequest® 2066 (ácido dietilentriamina penta(metileno fosfónico o DTPMP heptasódico).

10 Hidrótropos

Las composiciones preferentemente comprenden uno o más hidrótropos; aunque debe usarse la cantidad mínima coherente con la necesidad de concentración. Los hidrótropos adecuados incluyen MPG (monopropilenglicol). Puede usarse éste y/u otros hidrótropos empleados convencionales en la composición a niveles del 2 al 25% en peso. En el contexto de la presente invención, un hidrótopo es un disolvente que no es agua ni tensioactivo convencional que ayuda a la solubilización de los tensioactivos y otros componentes en el líquido acuoso para volverlo isotrópico. Además de MPG, entre los hidrótropos adecuados pueden mencionarse como preferidos: glicerol, cumeno sulfonato sódico, etanol, otros glicoles, por ejemplo, dipropilenglicol, diéteres y urea.

Tampones

Se prefiere la presencia de algún tampón para el control del pH; los tampones preferidos son monoetanolamina (MEA), y trietanolamina (TEA). Si están presentes, se usan preferentemente en la composición a niveles del 5 al 15% en peso.

Estructurantes externos

Las composiciones puede tener su reología modificada mediante el uso de un material o materiales que forman una red de estructuración dentro de la composición. Los estructurantes adecuados incluyen aceite de ricino hidrogenado, celulosa microfibrada y estructurantes de base natural, por ejemplo fibra de pulpa de cítrico. La fibra de pulpa de cítrico se prefiere especialmente si se incluye la enzima celulasa o pectato liasa en la composición.

Indicios visuales

Las composiciones pueden comprender indicios visuales de material sólido que no está disuelto en la composición. Preferentemente se usan en combinación con un estructurante externo para asegurar que permanecen en suspensión. Los indicios visuales preferidos son indicios lamelares formados a partir de película polimérica y que comprenden posiblemente ingredientes funcionales que pueden no ser tan estables si se exponen al líquido alcalino. Las enzimas y catalizadores de blanqueado son ejemplos de estos ingredientes. También el perfume, particularmente perfume microencapsulado.

Envasado y dosificación

Los líquidos pueden envasarse como monodosis. Para permitir mayor flexibilidad en la dosificación, los líquidos pueden suministrarse como alternativa en envase de plástico multiuso con un cierre superior o inferior. Puede suministrarse un sistema de dosificación con el envase como parte del tapón o como un sistema integrado.

Procedimiento de uso

Siguiendo el contenido del documento WO2009/153184 los líquidos de acuerdo con la invención pueden formularse para permitir su dosificación a una lavadora automática de carga frontal típica a un nivel de dosificación de 20 ml. El nivel bajo de tensioactivo en lavado se compensa por la presencia de enzimas, polímero de liberación de la suciedad y EPEI junto con ingredientes opcionales de limpieza de alta eficacia adicionales, por ejemplo enzimas. Sin embargo, la invención también es adecuada para los niveles de dosificación más convencionales de aproximadamente 35 ml. Para obtener líquidos concentrados adecuados de este volumen de dosis mayor, es necesario añadir agua adicional y preferentemente perfume adicional a la composición de 20 antes de envasarla. La invención se describirá ahora adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

En los ejemplos se usan los siguientes materiales:

- | | |
|-------------|--|
| Ácido LAS | es ácido bencenosulfónico de alquilo lineal C ₁₂₋₁₄ . |
| Ácido graso | es ácido graso láurico saturado Prifac® 5908 de Croda. |
| SLES 3EO | es lauril éter sulfato sódico con 3 moles de EO. |

- SLES 1 EO es lauril éter sulfato sódico con 1 mol de EO.
- Empigen® BB es una alquil betaína de Huntsman (dimetil carbobetaína de coco).
- NI 7EO es etoxilato de alcohol C12-15 7EO no iónico
Neodol® 25-7 (de Shell Chemicals).
- 5 MPG es monopropilenglicol.
- TEA es trietanolamina.
- NaOH es hidróxido sódico (de solución al 47%).
- EPEI es Sokalan HP20 – polímero de limpieza de polietilenimina etoxilada: PEI(600) 20EO de BASF.
- SRP es polímero de liberación de la suciedad (Texcare® SRN170 de Clariant).
- 10 Dequest® 2066 es ácido dietilentriamina penta(metileno fosfónico (o DTPMP heptasódico) de Thermphos.
- Perfume es perfume de aceite libre.
- HXA es ácido coco hidroxámico: Axis House RK 853.
- HXA K⁺ es sal K⁺ de hidroxamato de coco: Axis House RK 852.

Índice de liberación de manchas (SRI)

- 15 La intensidad de cualquier mancha puede medirse mediante un reflectómetro en términos de la diferencia entre la prenda manchada y limpia dando ΔE^* para cada mancha. Se define como ΔE^* y se calcula del siguiente modo

$$\Delta E^* = \sqrt{(L_{mancha-antes}^* - L_{ropa-limpia}^*)^2 + (a_{mancha-antes}^* - a_{ropa-limpia}^*)^2 + (b_{mancha-antes}^* - b_{ropa-limpia}^*)^2}$$

Esto puede medirse antes y después de lavar la mancha, para dar ΔE^*_{bw} y ΔE^*_{aw}

SRI es una medida de cuánta cantidad de mancha se ha eliminado y se calcula mediante la expresión:

$$SRI = 100 - \Delta E^*_{aw}$$

20

Un SRI de 100 significa eliminación completa de la mancha.

Ejemplos comparativos a niveles altos de tensioactivo no jabonoso en lavado

- 25 Se preparó la composición A, similar a las composiciones que contienen hidroxamato mostradas en el documento WO2010/069957, como se muestra en la tabla 1. También se prepararon variantes sobre esta composición sin nada de hidroxamato pero con EPEI incluida en su lugar (composición B) y usando una combinación de hidroxamato y EPEI (composición C).

Tabla 1- formulaciones preparadas

Ingrediente	A	B	C
Glicerol	5,00	5,00	5,00
PPG	9,00	9,00	9,00
NaOH	4,73	4,73	4,73
TEA	3,24	3,24	3,24
Ácido cítrico	0,98	0,98	0,98
LAS	27,60	27,60	27,60
NI	12,50	12,50	12,50

Jabón	4,78	4,78	4,78
Octil hidroxamato potásico	5,00	-	2,50
EPEI	-	5,00	2,50
Agua	Equilibrio	Equilibrio	Equilibrio

Las tres composiciones A, B y C se usaron para lavar tejidos de poliéster manchadas con arcilla roja usando un equipo Linitest. Los tarros Linitest se llenaron con agua de 26 °FH (2:1 $\text{Ca}^{2+}:\text{Mg}^{2+}$) y después con 2,6 g/l de formulaciones coactivas de modo que el volumen final del líquido de lavado fuera 100 ml. Esto es igual a un nivel de tensioactivo en lavado no jabonoso de justo sobre 1 g/l. A cada tarro Linitest se añadieron dos prendas de poliéster tejidas manchadas con arcilla de Georgia, una arcilla roja, junto con seis prendas de lastre (cuatro de algodón y dos de poliéster tejido) para obtener proporciones de líquido a prenda de 8:1. Finalmente, se añadieron cincuenta rodamientos metálicos antes de cerrar los tarros Linitest y lavar las prendas durante 30 minutos a 40°C y 100 rpm. Después de completarse el lavado, se retiraron los rodamientos. Después las prendas se estrujan para retirar el exceso de líquido de lavado y se aclaran dos veces dentro del tarro Linitest durante 3 minutos (a 100 rpm) en dos partes de 200 ml de agua de 6 °FH. Las prendas se escurrieron y se dejaron secar en percheros a temperatura ambiente.

La tabla 2 da el índice de liberación de la suciedad para cada composición (una composición comparativa sin hidroxamato ni EPEI da un SRI de 79,4 en estas condiciones.

Tabla 2

Composición	SRI_{lav}
A	89,1
B	79,6
C	84,17

A partir de lo anterior puede concluirse que a niveles altos de tensioactivo en lavado en condiciones de lavado de agua dura la composición B que tiene solamente EPEI no es mucho mejor que una composición sin ninguna EPEI. Como se esperaba, la composición C basada en el contenido de los documentos WO2010/069957 y WO2011/151170, muestra una mejora significativa en la eliminación de arcilla roja. De forma significativa y bastante sorprendente, en estas condiciones de lavado la combinación de EPEI e hidroxamato no tiene efecto positivo y de hecho proporciona peor eliminación de manchas que el hidroxamato usado solo. La relación de tensioactivo no jabonoso a EPEI en estos ejemplos es de al menos 8:1 y por tanto está en línea con la relación encontrada en un líquido no concentrado para ropa.

Ejemplo 1 y ejemplos comparativos D, E y F

Tabla 3 – Composiciones ensayadas

	D	E	F	1
Ingrediente	% en peso en la composición (sólidos)			
Ácido LAS	13,23	13,23	13,23	13,23
NI 7EO	3,31	3,31	3,31	3,31
SLES 1 EO	16,54	16,54	16,54	16,54
MPG	9,00	9,00	9,00	9,00
NaOH	1,81	1,81	1,81	1,81
TEA	4,08	4,08	4,08	4,08
Ácido cítrico	1,25	1,25	1,25	1,25

Agente fluorescente	0,20	0,20	0,20	0,20
EPEI	-	-	9,00	9,00
HXA	-	2,20	-	2,20
Enzima proteasa	2,00	2,00	2,00	2,00
Agua	48,58	46,38	39,58	37,38

Las composiciones de la tabla 3 se usaron para lavar barro rojo en poliéster tejido en un Tergotometer usando el protocolo de lavado descrito a continuación. En todos los casos la dosis de formulación fue 0,78 g/l que da un nivel de tensioactivo no jabonoso en lavado de 0,26 g/l.

5 Protocolo de lavado en Tergotometer

Se miden las manchas "antes" del lavado. Se enciende el Tergotometer y se configura a temperatura de 30°C. Se añade agua de 26 °FH, se deja calentar hasta 30°C durante 10 minutos. Se añade la formulación a cada tarro y después se agita a 100 rpm durante 1 minuto. Se añaden muestras de manchas y lastre en cada tarro. Se inicia el lavado, se agita a 100 rpm y se deja durante 12 minutos. Se aclara con agua fresca durante 2 minutos. Se repite el aclarado. Se seca durante una noche en la oscuridad. Se miden las manchas "después" del lavado.

10

Las composiciones de líquido de lavado se dan en la tabla 4.

Tabla 4 – Líquidos de lavado

	D	E	F	1
	Concentración en lavado (g/l)			
Ácido LAS	0,10	0,10	0,10	0,10
NI 7EO	0,03	0,03	0,03	0,03
SLES 1 EO	0,13	0,13	0,13	0,13
EPEI	0,00	0,00	0,07	0,07
HXA	0,00	0,018	0,00	0,018

15 Los resultados de estos ejemplos de ensayo de lavado se dan en la tabla 5.

Tabla 5 – SRI

Composición	SRI Barro rojo* en poliéster tejido
D	74,4
E	77,0
F	71,1
1	84,2
*Barro rojo es arcilla roja india	

Puede observarse que hay una mejora coherente en la eliminación de manchas entre la composición básica D y la composición 1 que comprende tanto EPEI como hidroxamato.

20 **Ejemplos 2 y 3 y ejemplos comparativos G, H, J y K**

G - 5X base (tensioactivo solamente)

- H - 5X base + EPEI
 J - 5X base + ácido coco hidroxámico
 K - 5X base + sal coco hidroxamato K+ sal
 2 - 5X base + ácido coco hidroxámico/ EPEI
 5 3 - 5X base + sal coco hidroxamato K+/ EPEI

5X significa que la composición está diseñada para dosificar lavadoras europeas de carga frontal a una dosis convencional de 20 ml que es aproximadamente el 20% de la dosis normal de un líquido diluido y menos que las formulaciones actuales "concentradas" 3X que se dosifican de 30-40 ml por lavado.

Tabla 6 – Composiciones

Ingrediente	G	H	J	K	2	3
	(%) sólidos					
Ácido LAS	8,49	8,49	8,49	8,49	8,49	8,49
SLES 3EO	4,24	4,24	4,24	4,24	4,24	4,24
Ácido graso	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
NI 7EO	12,74	12,74	12,74	12,74	12,74	12,74
NaOH	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
TEA	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50
MPG	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
EPEI	-	5,46	-	-	5,46	5,46
HXA	-	-	1,63	-	1,63	-
HXA K+	-	-	-	1,63	-	1,63
Perfume	2,43	2,43	2,43	2,43	2,43	2,43
Agua y minoritarios	hasta 100,00	hasta 100,00	hasta 100,00	hasta 100,00	hasta 100,00	hasta 100,00

Se usó composición G base 5X a 1,41 g/l. Por tanto el nivel de tensioactivo no jabonoso en lavado fue de aproximadamente 0,4 g/l. Cuando se añadieron ingredientes adicionales a la composición, el equilibrio de agua se redujo para mantener la dosis de tensioactivo a la constante de lavado. Las composiciones no diluidas tenían un pH de aproximadamente 6,5.

Los niveles en lavado de los ingredientes adicionales fueron:

- EPEI - 77 ppm
 HXA - 23 ppm
 HXA K⁺ - 23 ppm

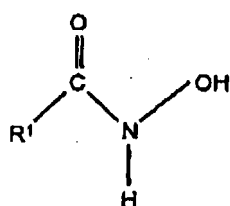
Se lavó poliéster tejido manchado con arcilla roja india usando el protocolo de lavado en Tergotometer previamente descrito, usando agua de 26 °FH como anteriormente pero a la temperatura de lavado inferior de 25°C durante 20 minutos, seguido de 1 minuto de aclarado. La relación de líquido a prenda fue 25:1. La Tabla 7 da los resultados. Se observa claramente que en condiciones de lavado de agua dura y bajo nivel de tensioactivo, la combinación de EPEI e hidroxamato de los Ejemplos 2 y 3 es estadísticamente superior a las otras composiciones y que en estas condiciones la composición con hidroxamato solamente da resultados inferiores a la composición con EPEI solamente. La relación de tensioactivo no jabonoso a EPEI en estas composiciones es la relación más reducida encontrada en los líquidos concentrados de acuerdo con el documento WO2009/153184 y es de aproximadamente 5 a 1. El beneficio aparente de combinar EPEI e hidroxamato en condiciones de bajo nivel de tensioactivo no fue obvio dada la ausencia de beneficio en las composiciones de mayor nivel de tensioactivo en lavado más convencionales y la cooperación conocida entre el tensioactivo y EPEI por un lado y el tensioactivo e hidroxamato por otro lado.

Tabla 7 – SRI

Ejemplo	SRI Media de mínimos cuadrados	Significancia respecto a Base G
G	67,00	=
H	70,12	=
J	69,95	=
K	69,98	=
2	74,24	+
3	73,93	+

REIVINDICACIONES

1. Un detergente líquido concentrado y acuoso para ropa que comprende:
 - (a) al menos un 8% en peso, preferentemente como máximo un 40% en peso, de tensioactivo aniónico no jabonoso;
 - (b) como máximo un 30% en peso de tensioactivo no iónico;
 - (c) como máximo un 10% en peso de tensioactivo diferente de (a) y (b)
 - (d) al menos un 0,1% en peso, preferentemente como máximo un 10% en peso, de hidroxamato de alquilo con la estructura mostrada en la Fórmula I:

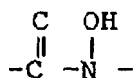


(Fórmula I)

en la que R¹ es:

- un alquilo C₄-C₂₀ lineal o ramificado, o
- un alquilo C₄-C₂₀ sustituido lineal o ramificado, o
- un alquenilo C₄-C₂₀ lineal o ramificado, o
- un alquenilo C₄-C₂₀ sustituido lineal o ramificado, y

los tipos de sustitución incluyen uno o más de NH₂, OH, S, -O-, COOH,



y

- (e) al menos un 2% en peso, preferentemente como máximo un 20% en peso, de polietilenimina etoxilada (EPEI) no iónica con un promedio entre 7 y 40 unidades etoxi por sitio de sustitución en cada nitrógeno, en el que la relación ponderal de tensioactivo no jabonoso a EPEI es de 2:1 a 7:1, preferentemente de 3:1 a 6:1.

2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 en que la cantidad de (a) es mayor que o igual a la cantidad de (b).
3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 2 en que la cantidad de (b) es de al menos el 3% en peso.
4. Una composición de acuerdo con la reivindicación 2 que comprende menos del 3% en peso de tensioactivo no iónico (b) y en la que el tensioactivo no jabonoso aniónico (a) comprende una mezcla de bencenosulfonato de alquilo lineal (LAS) y etoxisulfato de alquilo (AES).
5. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente que comprende al menos un 0,4% en peso de perfume.
6. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente que comprende al menos un 1% en peso de hidroxamato de alquilo (d).
7. Una composición de acuerdo con la reivindicación 5 en que el tensioactivo detergente adicional (c) comprende jabón.
8. Una composición de acuerdo con la reivindicación 7 en que el nivel de jabón en la composición es menor del 3% en peso.

9. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en que la relación de hidroxamato a sistema tensioactivo detergente total (tensioactivo) reside en el intervalo de 1:4 a 1: 8000, preferentemente de 1:7 a 1:40, más preferentemente de 1:10 a 1:30 partes en peso.
10. Un procedimiento para lavar tejidos de poliéster que comprende las etapas de combinar de 15 a 25 ml de una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 con agua que tiene una dureza de más de 20 °FH para formar un líquido de lavado que tiene una concentración de tensioactivo no jabonoso de menos de 0,5 g/l y lavar el poliéster con el líquido de lavado.
11. Uso de una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en un proceso de lavado realizado en agua con una dureza de al menos 20 °FH para eliminar arcilla roja del poliéster.

10