(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 569 375**

(51) Int. CI.:

C11D 1/02 (2006.01)
C11D 1/83 (2006.01)
C11D 1/94 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2013 E 13733305 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016 EP 2880143**

(54) Título: **Composiciones detergentes líquidas concentradas**

(30) Prioridad:

31.07.2012 EP 12178620

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.05.2016

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

BENNETT, JULIE y
PARRY, ALYN JAMES

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

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 detergentes líquidas concentradas

Campo técnico

La presente invención se refiere a composiciones detergentes líquidas alcalinas acuosas concentradas de bajo espumado intrínseco y, en particular, a líquidos que comprenden un polímero de liberación de la suciedad (SRP, por sus siglas en inglés) sustancial para las telas de poliéster. En la presente memoria descriptiva, salvo indicación contraria, no se hace ninguna distinción entre polímero y oligómero. Ambos se denominan polímeros.

Antecedentes

Se ha propuesto el uso de SRP a base de poliéster en composiciones detergentes, en especial, en composiciones detergentes para el lavado de la ropa, para impartir una retirada de la suciedad mejorada de las telas de poliéster. Tales polímeros pueden tener un bloque central de poliéster con uno o dos bloques terminales de polietilenglicol terminado unidos al bloque central a través de enlaces éster, véanse, por ejemplo, los documentos WO 2012/104159, EP 0523956 y GB 1466639.

El documento US 4759876 (Colgate) propone un concentrado líquido acuoso que comprende un SRP. En los líquidos preferidos, aproximadamente el 80 % en peso del sistema tensioactivo es no iónico, lo que da a estas composiciones una baja generación de espuma en el lavado y también se espera que proporcione a las composiciones concentradas un bajo espumado intrínseco. Las composiciones se formulan como ácidas y libres de trietanolamina para proteger el SRP.

El SRP utilizado es un copolímero de polietilentereftalato y polioxietilentereftalato de peso molecular 22.000, en el que el polioxietileno tiene un peso molecular de 3.400, la relación molecular entre unidades de polietilentereftalato y de polioxietilentereftalato es aproximadamente 3:1 y la proporción entre óxido de etileno y el resto ftálico en el polímero es aproximadamente 22:1.

El documento WO 2009/153184 (Unilever) propone la dosificación de un tensioactivo para el lavado principal en niveles bajos, de modo tal que el nivel de tensioactivo de lavado es inferior a lo normal. Lo que sería una acción de lavado insatisfactoria resultante, debido a los bajos niveles de tensioactivo en el lavado, es potenciada por la inclusión de niveles habitualmente altos de polímeros específicos y enzimas en el líquido. Un polímero clave, preferentemente incluido en niveles altos en la composición, es SRP sustancial para el poliéster. El utilizado en los ejemplos del documento WO 2009/153184 tiene la química del poliéster (ácido tereftálico/polímero de condensación de propanodiol con terminación metoxi PEG 750). Se comercializa con el nombre comercial TexCare® SRN170 de Clariant. Los ejemplos de este documento sugieren el uso de una mayor relación entre tensioactivo aniónico no jabonoso y no iónico que encontramos en los ejemplos del documento US 4759876.

Los líquidos detergentes concentrados que siguen los principios establecidos en el documento WO200/153184 pueden presentar altos niveles de espumado intrínseco. Por "espumado intrínseco" se entiende que la composición concentrada forma por sí misma una capa de espuma cuando se la somete a aireación. Esto constituye un problema para la manipulación de las composiciones en la fábrica, particularmente, para la operación de llenado de las botellas. Sin embargo, constituye un problema importante cuando el consumidor dosifica la composición utilizando una medida de volumen, como sucede habitualmente con las composiciones detergentes utilizadas para el lavado de la ropa. Si la composición genera espuma cuando se dispensa desde una boquilla o algún dispositivo de dispensado similar, la dosis de masa será demasiado baja para la dosis de volumen dispensada y el consumidor no obtendrá el rendimiento esperado del producto. Las composiciones con mayores niveles de ingredientes que requieren disolventes, en particular secuestrantes, pueden exhibir un espumado incluso más intrínseco. Los altos niveles de perfume, la incorporación de polietilenimina etoxilada y el uso de iones de carga contraria de base amino también tienden a hacer que el espumado intrínseco sea más significativo.

Es posible el uso de un sistema antiespumante adicional. Se puede considerar la introducción de antiespumante de silicona, pero no se puede incorporar en forma estable en las composiciones de baja viscosidad que presentan espumado intrínseco en mayor medida. Además, si se debe utilizar un sistema estructurante externo para suspender la silicona, se incrementarían los costes y se utilizaría un espacio de formulación valioso. Por lo tanto, se desea una solución más eficaz.

El documento EP 1 661 933 (Sasol) describe oligoésteres no iónicos anfífilos que tienen propiedades de liberación de la suciedad después del almacenamiento en un líquido detergente alcalino. En las fórmulas ejemplares, se puede añadir un bloque de PO de hasta 10, pero preferentemente de 2 a 4, entre los ésteres del bloque central y el bloque terminal de PEG. El material de ensayo tiene 4 de las unidades de repetición de PO añadidas. El bloque central es esencialmente 1,4-fenileno y 1,2-propilideno. No se utiliza TEA ni polietilenimina alcoxilada con estos polímeros. Los ejemplos demuestran que la acción de liberación de la suciedad de este polímero después del almacenamiento es superior a un polímero que no tiene un bloque de PO.

Sumario de la invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición detergente líquida alcalina concentrada que comprende:

a) del 5 al 60 % en peso de tensioactivo que comprende tensioactivo aniónico y opcionalmente tensioactivo no iónico y opcionalmente tensioactivo anfótero, y opcionalmente jabón del cual al menos el 35 % del tensioactivo total es tensioactivo no jabonoso aniónico,
b) al menos el 30 % en peso de agua,
c) al menos el 0,25 % en peso de polímero de liberación de la suciedad,

caracterizada porque:

(i) el polímero de liberación de la suciedad tiene la fórmula (I), y

$$X\text{-}[(OCH_2CH_2)_q\text{-}]\text{-bloque-}[(OCH_2CH(CH_3))_p]\text{-}[(OC(O)\text{-}G^1\text{-}C(O)O\text{-}G^2)_n]\text{-}OC(O)\text{-}G^1\text{-}C(O)O\text{-}[((CH_3)CHCH_2O)_p\text{-}]\text{-bloque-}[(CH_2CH_2O)_q]\text{-}X \quad (I)$$

en la que los restos G^1 son todos restos de 1,4-fenileno; los restos G^2 son todos restos de etileno sustituido con alquilo C_{1-4}, cada X es un alquilo C_{1-4}, preferentemente, metilo o n-butilo; cada q es de 12 a 120; cada p es de 1 a 10, preferentemente de 2 a 5; y n es de 2 a 10. La palabra "bloque" se utiliza en el presente documento tal y como conoce el químico en polímeros que significa que los restos de la cadena a ambos lados de esta división, por ejemplo, $[(OCH_2CH_2)_q\text{-}]$ y $[(OCH_2CH(CH_3))_p]$ no se polimerizan al azar, sino que se forman como bloques homogéneos.

Las composiciones son especialmente útiles como composiciones detergentes para el lavado de la ropa.

Preferentemente, las composiciones comprenden al menos el 0,5 % en peso de polímero de liberación de la suciedad.

Preferentemente, las composiciones comprenden al menos el 0,5 % en peso de trietanolamina, con mayor preferencia, comprenden al menos el 1 % en peso de trietanolamina.

Con mayor preferencia, las composiciones comprenden al menos el 0,5 % en peso de polímero de liberación de la suciedad y al menos el 1 % en peso de trietanolamina.

Dado que se cree que el tensioactivo aniónico no jabonoso es la fuente principal del espumado intrínseco, la relación entre tensioactivo aniónico no jabonoso y polímero de liberación de la suciedad debe ser preferentemente 25:1 como máximo, con mayor preferencia, 15:1, y con mayor preferencia aun, 9:1 como máximo.

Se ha descubierto, sorprendentemente, que los polímeros de liberación de la suciedad de poliéster de fórmula (I) confieren beneficios antiespumantes intrínsecos significativos a los líquidos detergentes concentrados. Preferentemente, la composición también incluye al menos el 2 % en peso de polietilenimina alcoxilada no iónica con al menos 3 moles de alcoxilación por nitrógeno.

Los poliésteres de bloques de fórmula (I) son poliésteres de bloques lineales. "n" varía, preferentemente, de 3 a 9, en especial, para polímeros producidos a partir de dimetiltereftalato, y 1,2-propilenglicol.

Los poliésteres de bloques lineales de mayor preferencia son aquellos en los cuales n es de 6 a 8.

Con mayor preferencia, en la fórmula (I), p es 2 y q es de 18 a 60.

En una realización, al menos el 10 % de los grupos G^2 están sustituidos por dimetileno. Esta modificación opcional ayuda a mantener los ésteres en el bloque central intactos, ya que la sustantividad con las telas y, por lo tanto, las propiedades de liberación de la suciedad se pierden y la resistencia a la hidrólisis mejorada no es de importancia práctica. Esta modificación del bloque central parece no hacer diferencia con las propiedades antiespumantes del polímero.

Ambos bloques terminales $[((CH_3)CHCH_2O)_p\text{-}]\text{-bloque-}[(CH_2CH_2O)_q]\text{-}X$ pueden estar presentes, alternativamente, es necesario que solo uno de los dos bloques terminales posibles esté presente. En la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones las referencias a los bloques terminales incluyen la situación en la cual falta uno u otro bloque terminal, salvo que el contexto requiera lo contrario. Preferentemente, el polímero tiene dos bloques terminales. Si uno de los bloques terminales falta, también faltará el grupo de terminación X en forma similar en ese extremo.

Las composiciones detergentes líquidas alcalinas pueden comprender el polímero (d) en cantidades de hasta el 15 % en peso, preferentemente, del 1 al 10 % en peso, con mayor preferencia, del 1,5 al 7 % en peso. Preferentemente, la composición líquida detergente concentrada alcalina es isotrópica. La composición puede comprender al menos el 5 % en peso de tensioactivo aniónico no jabonoso. Convenientemente, el líquido puede comprender sulfonato de alquilbenceno lineal (LAS), alquil éter sulfato (AES), tensioactivo no iónico y opcionalmente

un óxido de amina o betaína, y el LAS se forma a partir de ácido LAS, neutralizado al menos en parte con TEA. También se pueden utilizar aminas como contraión para el AES. Por motivos de estabilidad, se prefiere mantener el nivel total de iones de metales alcalinos en un valor inferior al 1 % en peso de la composición.

Para maximizar el beneficio de otras tecnologías de limpieza que son esenciales u opcionalmente se incluyen en el líquido, en especial, el tensioactivo aniónico, el líquido es alcalino. Se prefiere que el pH máximo de composición concentrada sea 8,4, con mayor preferencia, 8,2 como máximo.

Descripción detallada de la invención

La invención es una combinación de un grupo seleccionado de polímeros de liberación de la suciedad de poliéster con propiedades antiespumantes sorprendentes y una base detergente líquida que tiene un alto espumado intrínseco.

Todos los porcentajes son porcentajes en peso, excepto indicación contraria o cuando, de acuerdo con el contexto, sea obvio que significa otra cosa.

El polímero de liberación de la suciedad de poliéster (con propiedades antiespumantes)

La invención requiere la selección de un polímero de liberación de la suciedad con un bloque central de poliéster y su incorporación en un líquido detergente concentrado alcalino, que comprende tensioactivo y trietanolamina.

Los SRP con efecto antiespumante adecuado tienen la fórmula (I):

$$X\text{-}[(OCH_2CH_2)_q\text{-}]\text{-bloque-}[(OCH_2CH(CH_3))_p]\text{-}[(OC(O)\text{-}G^1\text{-}C(O)O\text{-}G^2)_n]\text{-}OC(O)\text{-}G^1\text{-}C(O)O\text{-}[((CH_3)CHCH_2O)_p\text{-}]\text{-bloque-}[(CH_2CH_2O)_q]\text{-}X \quad (I)$$

$X\text{-}[(OCH_2CH_2)_q\text{-}]\text{-bloque-}[(OCH_2CH(CH_3))_p]$ y $[((CH_3)CHCH_2O)_p\text{-}]\text{-bloque-}[(CH_2CH_2O)_q]\text{-}X$ generalmente están conectados en los extremos de la cadena de polímero o bloque central. El bloque central es responsable de que el polímero sea sustancial para la tela, particularmente, para las telas de poliéster. Las terminaciones de los grandes bloques de grupos EO son altamente hidrófilas y se considera que salen de la tela para proporcionar la modificación superficial que promueve la liberación de la suciedad. Por lo tanto, es característica esencial de los polímeros de la presente invención tener bloque(s) terminal(es) de EO terminados.

El polímero será no iónico. Los polímeros iónicos generalmente no son de fase estable en los líquidos detergentes alcalinos concentrados.

Bloque central o cadena principal

El bloque central $]\text{-}[(OC(O)\text{-}G^1\text{-}C(O)O\text{-}G^2)_n]\text{-}OC(O)\text{-}G^1\text{-}C(O)O\text{-}$ es responsable de que el polímero sea sustancial para la tela, en particular, para las telas de poliéster. Tiene escaso efecto en las propiedades antiespumantes del polímero.

Los ésteres en el bloque central se pueden formar, en la práctica, de cualquier manera.

Los restos G^1 comprenden restos de 1,4-fenileno.

Los restos G^2 son restos de etileno sustituidos que tienen sustituyentes alquilo $C_{1\text{-}4}$. Un resto de etileno monosustituido es 1,2-propileno que deriva de la condensación de 1,2-propanodiol.

Para los restos G^2, los restos de etileno sustituidos más preferidos son los G^2 sustituidos con monometilo formados con 1,2-propilendiol, y los G^2 sustituidos con dimetilo formados con 2,3-butilendiol. El uso de etileno sustituido con 1,2-dimetilo muestra una protección superior de enlaces éster adyacentes debido al hecho de que siempre sucede que hay un grupo metilo en el átomo de carbono adyacente al éster. Esto contrasta con la situación para el material de monometilo formado con 1,2-propanodiol. En ese caso, el grupo metilo puede ubicarse adyacente al éster o puede ubicarse alternativamente en el carbono del etileno que está más alejado del éster.

El 2,3-butileno es un compuesto meso estereoisomérico. Se cree que una vez que reacciona en la cadena de polímero las diferentes formas se comportan de maneras similares en lo que respecta a la obstaculización de la hidrólisis. Se prefieren los diastereoisómeros RR o SS ópticamente activos ante los (meso)diastereoisómeros RS. Por lo tanto, las formas preferidas del 2,3-butilenglicol utilizado son las formas ópticamente activas RR o SS ya sea aisladas, o como mezcla racémica. En la práctica, se ha descubierto que una mezcla de las formas meso y racémicas produce resultados satisfactorios.

Un diol preferido para formar el grupo G^2 deseado se puede seleccionar entre el grupo de dioles de fórmula (II):

syn n+1, n+2 alquilendiol (II)

siendo n un entero de 1 a c-3, donde c es el número de carbonos en la cadena de alquileno.

Los dioles de mayor preferencia son syn 2,3-butanodiol y 1,2-propanodiol.

G^2 puede comprender hasta el 20 % en moles de restos derivados de derivados de 2,3-butanodiol, es decir, un resto de etileno con un grupo metilo sustituido en cada carbono en la cadena principal.

Se ha descubierto que el valor de n necesita ser al menos 2 para que los polímeros antiespumantes utilizados en la invención tengan suficiente sustantividad con el poliéster. El valor máximo para n puede ser de hasta 26. Por comparación, los poliésteres utilizados en la fabricación de fibras tienen típicamente un peso molecular mucho más alto, donde n varía de 50 a 250. Típicamente, n varía de 2 a 16, preferentemente, de 4 a 9, con mayor preferencia de 6 a 8. En general, cuanto mayor es el valor n, menos soluble es el polímero. Dado que es un promedio, n no necesariamente es un número entero para el polímero en grandes cantidades.

Bloque terminal

Los siguientes ejemplos sugieren que es la propoxilación de los bloques terminales la que otorga el beneficio antiespumante. El grado de propoxilación debe oscilar entre 1 y 10 unidades de óxido de propileno como promedio por bloque terminal. Se encuentra en un bloque. Se prefiere de 2 a 5 PO ya que tiene el equilibrio correcto de propiedades antiespumantes. El beneficio antiespumante no parece aumentar en forma lineal con la cantidad de propoxilación.

Los polímeros tienen un bloque EO que tiene más unidades alcoxi que el bloque PO, preferentemente, el bloque EO tiene al menos 1,5 veces el número de moles o unidades (q) que el bloque de PO (p), con mayor preferencia, al menos 5 veces, incluso 10 veces, o más, q es al menos 6, y preferentemente al menos 10. El valor de q habitualmente varía de 18 a 80. Típicamente, el valor de q varía de 30 a 70, preferentemente, de 40 a 70.

La terminación X en los bloques de EO es preferentemente lo más pequeña posible. X es, preferentemente, metilo, etilo o n-butilo y, con mayor preferencia, metilo o n-butilo.

A medida que aumenta el valor para q, el valor para n en el bloque central debe aumentar de modo tal que el polímero se deposite bien en la tela durante el lavado.

Dado que p y q se producen a través de vías de polimerización aniónica, el resultado son bloques con longitudes discretas a diferencia del bloque central producido a través de las vías de policondensación.

Peso molecular

Los polímeros preferidos para uso en las composiciones detergentes líquidas tienen pesos moleculares Pm que varían de 1.000 a 20.000, preferentemente, de 1.500 a 10.000. Preferentemente, el peso molecular es superior a 4.000. Se prefiere que la polidispersidad de los polímeros sea inferior a 3.

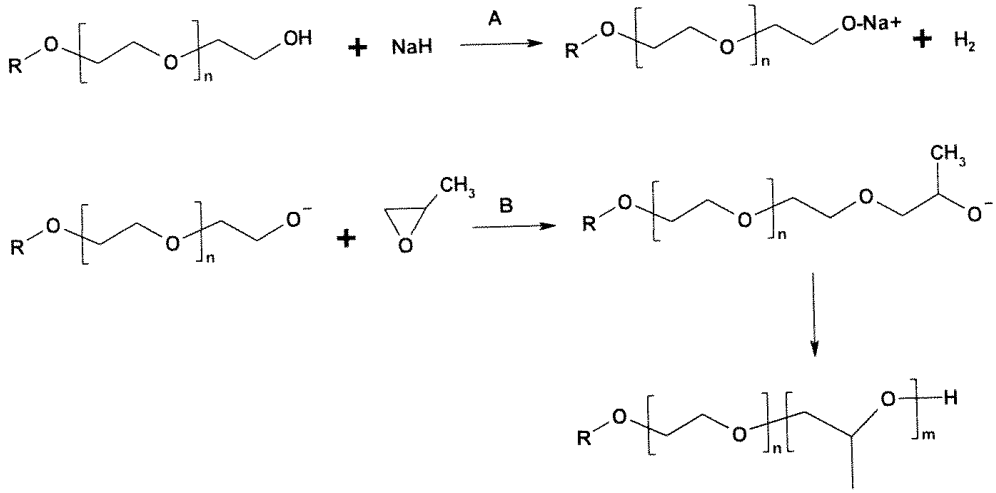
Preparación del polímero

Los polímeros de liberación de la suciedad de la presente invención se pueden preparar por procedimientos conocidos por los expertos en la materia. Los documentos US 4.702.857 y US 4.711.730 describen un procedimiento de síntesis que se pueda adaptar para producir los poliésteres de bloques de la presente invención. En un procedimiento, los bloques terminales se producen en un procedimiento separado y luego se añaden al bloque central. Se describe a continuación un procedimiento adecuado para fabricar los copolímeros de bloques utilizados para los bloques terminales.

Fabricación de bloques terminales

Los bloques terminales de PO/EO se pueden producir por polimerización aniónica de óxido de propileno utilizando un PEG monofuncional preformado como iniciador. El procedimiento se describe, por ejemplo, en M. I. Malik, B. Trathnigg, C.O. Kappe, *Macromol. Chem. Phys.,* 2007, 208, 2510-2524.

El esquema de reacción se expone a continuación:



Reacción A: el hidruro de sodio reacciona con PEG para obtener extremos de cadena activados.
Reacción B: La adición de PO continúa en los extremos de las cadenas de PEG para formar un bloque de PO.

Un procedimiento alternativo forma el bloque central y lo hace reaccionar con PO y mPEG.

Fabricación de bloques centrales

El bloque central se puede formar por condensación de ésteres metílicos del ácido tereftálico con el diol alifático apropiado, utilizando preferentemente un exceso de uno de ellos tal como se establece más detalladamente en los siguientes ejemplos. Si el ácido dicarboxílico se utiliza en forma de éster alquílico, la reacción se lleva a cabo convenientemente en presencia de un catalizador base, a una temperatura elevada, por ejemplo, de 120 a 180 ºC y, si se desea, a presión reducida. El alcohol inferior, normalmente metanol, generado durante la reacción es retira por destilación.

Los catalizadores adecuados incluyen alquilo y metales alcalinotérreos, por ejemplo, litio, sodio, calcio y magnesio, así como también metales de transición y del Grupo IIB, por ejemplo, antimonio, manganeso, cobalto y cinc. Los catalizadores se utilizan habitualmente como óxidos, carbonatos o acetatos. Un catalizador preferido comprende trióxido de antimonio y acetato de calcio.

Los ésteres y oligómeros producidos en la reacción de condensación (intercambio de ésteres) luego pueden ser polimerizados al peso molecular deseado, elevando la temperatura aún más, típicamente de 180 a 250 ºC.

El grado de polimerización puede supervisarse por cromatografía de permeación en gel, RMN y valoraciones del grupo final.

Los líquidos detergentes

Siguiendo el enfoque propuesto en el documento WO2009/153184, los líquidos preferidos tienen elevadas cantidades de polímeros de liberación de la suciedad, EPEI, enzimas y secuestrante en relación con el nivel total de tensioactivos detersivos. A través de una cuidadosa selección de que estos ingredientes de rendimiento sean aquellos que tengan un mejor rendimiento cuando los niveles de tensioactivo de lavado son menores, se puede ajustar el poder detergente global del líquido de lavado para que coincida con el de un líquido de lavado suministrado desde un líquido convencional que tiene niveles generalmente similares de aditivos de rendimiento y mayores niveles de tensioactivos en el líquido de lavado. Los problemas que surgen con el enfoque de concentración son dobles. En primer lugar, se deben hallar los aditivos que exhiban esta propiedad de alto rendimiento en combinación y deben incorporarse de modo estable en el líquido concentrado que tiene tensioactivos en el intervalo normal o levemente inferior a lo normal para un líquido concentrado, pero que tiene aditivos de rendimiento incluidos en niveles mucho más elevados que lo normal en el líquido concentrado. Debido a este grado de dificultad para unir la formulación con tantas restricciones, la selección de un polímero de liberación de la suciedad multifuncional para que no solo brinde una acción de liberación de la suciedad efectiva, sino también que solucione el problema de espumado intrínseco, es altamente ventajoso e inesperado para el experto en la materia de la formulación de detergentes líquidos.

La cantidad de tensioactivo constituye al menos el 5 % en peso de la composición líquida total, preferentemente, constituye del 12 al 60% en peso. Las composiciones de acuerdo con la invención tienen, con mayor preferencia, niveles de tensioactivo detersivo activo total de al menos el 15 % en peso.

Las composiciones pueden ser composiciones detergentes concentradas para el lavado de la ropa diseñadas para ser añadidas a un lavado de 10 litros en pequeñas dosis que requieren ser diluidas en al menos 500 veces su propio volumen de agua para formar un líquido de lavado principal que comprende 0,5 g/l de tensioactivo como máximo. También pueden ser composiciones concentradas diseñadas para el lavado a mano o para lavadoras automáticas de carga superior. En el lavado a mano, se puede utilizar una menor cantidad de agua y en las lavadoras automáticas de carga superior normalmente se emplea una mayor cantidad de agua.

Por consiguiente, la dosis de líquido detergente se regula para obtener concentraciones del líquido de lavado similares.

Tensioactivos

Los tensioactivos ayudan a retirar la suciedad de los materiales textiles y también ayudan a mantener la suciedad retirada en solución o suspensión en el líquido de lavado. Los tensioactivos aniónicos o las mezclas de tensioactivos aniónicos y no iónicos constituyen una característica preferida de la presente invención. La cantidad de tensioactivo aniónico es, preferentemente, al menos el 5 % en peso.

Para obtener la totalidad del beneficio de la invención, se prefiere que la relación entre tensioactivo no iónico y tensioactivo total sea 3:2 como máximo. Las composiciones con mayores niveles de tensioactivo no iónico no sufren de espumado intrínseco en tal medida.

Tensioactivo aniónico

Los alquil sulfonatos preferidos son los sulfonatos de alquilbenceno, en particular, sulfonatos de alquilbenceno lineales que tienen una longitud de cadena alquilo de C_8-C_{15}. El contraión preferido para líquidos alcalinos concentrados es uno o más etanolaminas, por ejemplo, monoetanolamina (MEA) y trietanolamina (TEA). Esto introduce TEA en la composición.

Los tensioactivos de sulfonato de alquilbenceno lineal pueden ser LAS Detal con una longitud de cadena alquilo que varía de 8 a 15, con mayor preferencia, de 12 a 14.

También se desea que la composición comprenda un tensioactivo aniónico de alquil polietoxilato sulfato de fórmula (II):

$$RO(C_2H_4O)_xSO_3^-M^+ \qquad (II)$$

donde R es una cadena alquilo que tiene de 10 a 22 átomos de carbono, saturados o insaturados, M es un catión que hace que el compuesto sea hidrosoluble, en especial, un catión de amonio o amonio sustituido, con menor preferencia, un metal alcalino, y x varía de 1 a 15 como promedio.

Preferentemente, R es una cadena alquilo que tiene entre 12 y 16 átomos de carbono, x varía de 1 a 3 como promedio, preferentemente x es 3; M puede ser una etanolamina u otro material seleccionado entre la lista de tampones, para evitar el intercambio de iones de sodio con el contraión del LAS. Sin embargo, dado que se puede tolerar cierta cantidad de sodio, el contraión puede ser sodio si se emplean bajos niveles de este tensioactivo. El tensioactivo aniónico lauril éter sulfato de sodio (SLES) se puede utilizar siempre y cuando la cantidad total de sales de metales alcalinos siga siendo baja. Se prefiere un promedio de 3 moles de óxido de etileno por mol.

Tensioactivo no iónico

Los tensioactivos no iónicos incluyen etoxilatos de alcohol primario y secundario, en especial, alcohol alifático C_8-C_{20} etoxilados con un promedio de 1 a 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol, y con mayor preferencia, los alcoholes primarios y secundarios C_{10}-C_{15} etoxilados con un promedio de 1 a 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Los tensioactivos no iónicos no etoxilados incluyen alquilpoliglucósidos, monoéteres de glicerol y polihidroxiamidas (glucamida). Se pueden utilizar mezclas de tensioactivo no iónico. Cuando se incluyen, la composición contiene del 0,2 % en peso al 40 % en peso, preferentemente, del 1 al 20 % en peso, con mayor preferencia, del 5 al 15 % en peso de un tensioactivo no iónico, tal como etoxilato de alcohol, etoxilato de nonilfenol, alquilpoliglicósido, óxido de alquildimetilamina, monoetanolamida de ácido graso etoxilado, monoetanolamida de ácido graso, amida de ácido graso polihidroxi alquilo o derivados N-acilo N-alquilo de glucosamina ("glucamidas").

Los tensioactivos no iónicos que se pueden utilizar incluyen los etoxilatos de alcohol primario y secundario, en especial, alcoholes alifáticos C_8-C_{20} 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 C_{10}-C_{15} etoxilados con un promedio de 1 a 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

Óxido de amina

La composición puede comprender hasta el 10 % en peso de un óxido de amina de fórmula (III):

$$R^1N(O)(CH_2R^2)_2 \qquad (III)$$

en la que R^1 es un resto de cadena larga, cada CH_2R^2 son restos de cadena corta. R^2 se selecciona preferentemente entre hidrógeno, metilo y $-CH_2OH$. En general, R^1 es un resto de hidrocarbilo primario o ramificado que puede estar saturado o insaturado, preferentemente R^1 es un resto de alquilo primario. R^1 es un resto de hidrocarbilo que tiene una longitud de cadena que de aproximadamente 8 a aproximadamente 18. En los óxidos de amina preferidos R^1 es alquilo C_8-C_{18} y R^2 es H. Estos óxidos de amina se ilustran por óxido de alquildimetilamina C_{12}-C_{14}, óxido de hexadecildimetilamina, óxido de octadecilamina.

Un material de óxido de amina preferido es óxido de laurildimetilamina, también conocido como óxido de dodecildimetilamina o DDAO. El material de óxido de amina está disponible comercialmente en Huntsman con el nombre comercial Empigen® OB.

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

Mientras que en ciertas realizaciones preferidas R^2 es H, es posible que R^2 sea levemente más grande que H. Específicamente, R^2 puede ser CH_2OH, tal como: óxido de hexadecilbis(2-hidroxietil)amina, óxido de sebobis(2-hidroxietil)amina, óxido de estearilbis(2-hidroxietil)amina y óxido de oleilbis(2-hidroxietil)amina.

Los óxidos de amina preferidos tienen la fórmula:

$$O^-\text{-}N^+(Me)_2R^1 \qquad \text{(IV)}$$

donde R^1 es alquilo $C_{12\text{-}16}$, preferentemente, alquilo $C_{12\text{-}14}$: Me es un grupo metilo.

Tensioactivos zwitteriónicos

Se pueden utilizar sistemas libres de tensioactivos no iónicos con hasta el 95 % en peso de LAS, siempre y cuando esté presente cierta cantidad de tensioactivo zwitteriónico, tal como carbobetaína. Un material zwitteriónico preferido es una betaína disponible en Huntsman con el nombre comercial Empigen® BB. La betaína mejora el poder detergente en la suciedad en forma de partículas en las composiciones de la invención.

Tensioactivos adicionales

Se pueden añadir otros tensioactivos, que no sean LAS, AES y tensioactivos no iónicos preferidos, a la mezcla de tensioactivos detersivos. Sin embargo, preferentemente, los tensioactivos catiónicos están sustancialmente ausentes.

Si bien es menos preferido, se puede utilizar cierta cantidad de tensioactivo de alquil sulfato (PAS), en especial, los alquil sulfatos primarios y secundarios $C_{12\text{-}15}$ no etoxilados. Se puede emplear jabón. Los niveles de jabón son preferentemente inferiores al 5 % en peso, con mayor preferencia, inferiores al 3 % en peso, preferentemente, inferiores al 1 % en peso.

EPEI

Para potenciar el poder detergente, resulta ventajoso utilizar un segundo polímero con los polímeros de liberación de la suciedad de la presente invención; este es una polietilenimina polialcoxilada.

Las polietileniminas son materiales compuestos por unidades de etilenimina $-CH_2CH_2NH-$ y cuando están ramificadas, el hidrógeno o el nitrógeno son reemplazados por otra cadena de unidades de etilenimina. Estas polietileniminas pueden prepararse, por ejemplo, por polimerización de etilenimina en presencia de un catalizador, tal como dióxido de carbono, bisulfito de sodio, ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno, ácido clorhídrico, ácido acético, y similares. Los procedimientos específicos para preparar estas cadenas de poliamina se describen en la patente de Estados Unidos n.º 2.182.306 Ulrich y col., concedida el 5 de diciembre de 1939; la patente de Estados Unidos n.º 3.033.746, Mayle y col., concedida el 8 de mayo de 1962; la patente de Estados Unidos n.º 2.208.095, Esselmann y col., concedida el 16 de julio de 1940; la patente de Estados Unidos n.º 2.806.839, Crowther, concedida el 17 de septiembre de 1957; y la patente de Estados Unidos n.º 2.553.696, Wilson, concedida el 21 de mayo de 1951.

Preferentemente, el EPEI comprende una cadena principal de polietilenimina con un peso molecular promedio de aproximadamente 300 a aproximadamente 10.000; y la polialcoxilación comprende polietoxilación. El polímero es no iónico y no tiene cuaternización permanente de los nitrógenos de poliamina; aunque pueden protonarse dependiendo del pH. Un EPEI no iónico preferido puede estar representado por PEI(X)YEO, donde X representa el peso molecular del PEI no modificado e Y representa los moles promedio de etoxilación por átomo de nitrógeno en la cadena de polietilenimina. La etoxilación puede variar de 3 a 40 restos etoxi por cadena polialcoxilo, preferentemente, varía de 16 a 26, con mayor preferencia, de 18 a 22. Una cantidad minoritaria de unidades etoxi puede ser reemplazada por unidades propoxi.

Cuando está presente, el polímero de polietilenimina alcoxilado está presente en la composición en un nivel entre el 0,01 y el 25 % en peso, y preferentemente, en un nivel de al menos el 2 % en peso y/o menos del 9,5 % en peso,

con mayor preferencia, entre el 3 y el 9 % en peso y con una relación entre tensioactivo no jabonoso y EPEI de 2:1 a 7:1, preferentemente, de 3:1 a 6:1, o incluso 5:1.

Otros polímeros

Además del polímero de liberación de la suciedad de poliéster con propiedades antiespumantes y el EPEI opcional, la composición puede comprender otros materiales poliméricos, por ejemplo: polímeros de inhibición de la transferencia de colorantes, polímeros antirredepositantes y polímeros de liberación de la suciedad del algodón, en especial, aquellos a base de materiales celulósicos modificados. En especial, cuando EPEI no está presente, la composición también puede comprender un polímero de polietilenglicol y acetato de vinilo, por ejemplo, los copolímeros levemente injertados que se describen en el documento WO2007/138054. Tales polímeros de injerto anfífilos a base de óxidos de polialquileno hidrosolubles como base de injerto y cadenas laterales formadas por polimerización de un componente de éster de vinilo tienen la capacidad de permitir la reducción de los niveles de tensioactivo y, al mismo tiempo, mantener altos niveles de retirada de la suciedad aceitosa.

Hidrótropo

En el contexto de la presente invención, un hidrótropo es un disolvente que no es agua ni tensioactivo adicional que facilita la solubilización de los tensioactivos y otros componentes, en especial, polímero y secuestrante, en el líquido para hacerlo isotrópico. Entre los hidrótropos adecuados podemos mencionar como preferidos: MPG (monopropilenglicol), glicerol, cumeno sulfonato de sodio, etanol, otros glicoles, por ejemplo, dipropilenglicol, diéteres y urea. El MPG y el glicerol son hidrótropos preferidos.

Enzimas

Se prefiere que al menos una de las enzimas seleccionadas entre proteasa, mananasa, pectato liasa, cutinasa, esterasa, lipasa, amilasa y celulasa esté presente en las composiciones. Las enzimas adicionales menos preferidas se pueden seleccionar entre peroxidasa y oxidasa. Las enzimas están presentes preferentemente con estabilizantes de enzimas correspondientes. El contenido total de enzimas es, preferentemente, al menos el 2 % en peso, incluso al menos el 4 % en peso.

Secuestrantes

No hay lugar para incluir altos niveles de mejorador en las composiciones concentradas. Por lo tanto, preferentemente se incluyen secuestrantes. Los materiales tienden a tener una baja solubilidad en los líquidos concentrados, de modo tal que la multifuncionalidad del polímero de liberación de la suciedad antiespumante ayuda a incorporar establemente estos materiales en las composiciones.

Los secuestrantes preferidos incluyen fosfonatos orgánicos, alcanohidroxi fosfonatos y carboxilatos disponibles con el nombre comercial DEQUEST de Thermphos.

El nivel de secuestrante preferido es inferior al 10 % en peso, y preferentemente inferior al 5 % en peso de la composición. Un secuestrante particularmente preferido es HEDP (ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico), por ejemplo, comercializado como Dequest 2010. También es adecuado pero menos preferido, ya que da menores resultados de limpieza, Dequest® 2066 (dietilentriamina penta(ácido metilenfosfónico o DTPMP heptasódico).

Tampones

Además del 1 % de TEA, se prefiere la presencia de tampones para el control del pH; los tampones preferidos son MEA y TEA. Preferentemente, se utilizan en la composición en niveles que del 5 al 15 % en peso, incluido el 1 % de TEA. Otros materiales tampones adecuados se pueden seleccionar entre el grupo que consiste en compuestos de amino alcohol que tienen un peso molecular superior a 61 g/mol, que incluye MEA. Los materiales adecuados también incluyen, además de los materiales ya mencionados: monoisopropanolamina, diisopropanolamina, triisopropanolamina, monoamino hexanol, 2-[(2-metoxietil)metilamino]-etanol, propanolamina, N-metiletanolamina, dietanolamina, monobutanolamina, isobutanolamina, monopentanolamina, 1-amino-3-(2-metoxietoxi)-2-propanol, 2-metil-4-(metilamino)-2-butanol y mezclas de los mismos.

Otros ingredientes opcionales

Puede resultar ventajoso incluir fluorescente y/o catalizador del blanqueo en las composiciones, como otros aditivos de rendimiento de alta eficacia. Su inclusión también es más fácil debido a la reducción de jabón, que es posible por la inclusión de los polímeros de liberación de la suciedad de poliéster propoxilados. Convenientemente, se incluirán perfumes y colorantes en las composiciones. Las composiciones pueden contener modificadores de la viscosidad, agentes de incremento de la espuma, conservantes (por ejemplo, bactericidas), agentes tampones del pH, polielectrolitos, agentes antiencogimiento, agentes antiarrugas, antioxidantes, pantallas solares, agentes anticorrosivos, agentes que imparten drapeado, agentes antiestáticos y auxiliares del planchado. Las composiciones también pueden comprender opalescentes y/u opacificantes u otros indicadores visuales y colorante tonalizador.

Envasado y dosificación

Los líquidos se pueden envasar como dosis unitarias en una película polimérica soluble en el agua de lavado. Como alternativa, los líquidos se pueden suministrar en envases plásticos de múltiples dosis con un cierre superior o inferior. Se puede proporcionar un dosificador con el envase ya sea como parte de la tapa o como sistema integrado.

A continuación se describirá la invención con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplos

Explicación de los ingredientes empleados:

MPG	es monopropilenglicol
TEA	es trietanolamina
MEA	es monoetanolamina
NI 7EO	es tensioactivo no iónico 7EO de etoxilado de alcohol C12-15 Neodol® 25-7 (de Shell Chemicals)
Ácido LAS	es ácido alquilbenceno sulfónico lineal C12-14
Prifac® 5908	es ácido graso saturado de Croda
SLES 3EO	es lauril éter sulfato de sodio con 3 moles de EO
EPEI	es Sokalan HP20 - polímero limpiador de polietilenimina etoxilada: PEI(600) 20 EO de BASF
Perfume	es perfume libre de aceite
Dequest® 2010	es HEDP (ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico)
Empigen® OB	es óxido de amina de Huntsman
TexCare SRN-170	es polímero de liberación de la suciedad de Clariant
SRP 1	es un polímero de liberación de la suciedad antiespumante con propoxilación y que tiene: G^2 = 80 % en moles de monometiletileno, 20 % en moles de 1,2 dimetiletileno, p=3, q=45, X=metilo, n=6-7
SRP 2	es un polímero de liberación de la suciedad antiespumante con propoxilación y que tiene: G^2 = 100 % en moles de monometiletileno, p=5, q=45, X=metilo, n=6-7
SRP 3	es un polímero de liberación de la suciedad antiespumante con propoxilación y que tiene: G2 = 100 % en moles de monometiletileno, p=2, q=45, X=metilo, n=6-7
Conservante	es el conservante antimicrobiano Proxel GLX, una solución al 20 % de 1,2 bencisotiazolin-3-ona en dipropilenglicol y agua de Arch Biocides
Colorante	es una mezcla de partes iguales de azul patente y amarillo ácido

Ejemplo 1 - Composiciones líquidas concentradas con SRP

Se formularon una serie de composiciones, diseñadas para ser dosificadas en 35 ml por lavado, sin SRP, con SRP de la técnica anterior y con SRP propoxilados. Las composiciones utilizadas se indican en la Tabla 1. Se sometieron a una evaluación de la espuma utilizando el siguiente protocolo:

> Se añadió una muestra de 30 ml de la composición detergente concentrada en un cilindro de medición de 100 ml. El cilindro se cerró herméticamente y se agitó 20 veces para generar espuma. El cilindro se dejó reposar durante 1 minuto y se midió la altura de la espuma. El protocolo se repitió 6 veces para cada muestra y se tomó el promedio. Los resultados se dan en la Tabla 2.

Podemos observar en la Tabla 2 que TexCare® SRN240, un polímero de peso molecular y construcción similar a los de los SRP propoxilados (pero sin propoxilación) hace que la composición espume y es muy similar a la de base únicamente y TexCare® SRN170. Los tres SRP propoxilados producen una reducción significativa del espumado.

Tabla 1 - Composiciones detergentes líquidas

		% en peso de las Composiciones como 100 %					
Ingrediente	**%AD**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
Agua desmineralizada y MEA para regular el pH	100	parte restante	parte restante	parte restante	parte restante	parte restante	parte restante
MPG	100	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
TEA	100	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
NI 7E0	100	7,28	7,28	7,28	7,28	7,28	7,28

(continuación)

		% en peso de las Composiciones como 100 %					
Ingrediente	**%AD**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
Ácido LAS	97,1	4,85	4,85	4,85	4,85	4,85	4,85
Prifac 5908	100	0,69	0,69	0,69	0,69	0,69	0,69
SLES 3E0	70	2,42	2,42	2,42	2,42	2,42	2,42
Empigen OB	30	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86
EPEI	80	3,14	3,14	3,14	3,14	3,14	3,14
Dequest 2010	60	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
TexCare SRN-170	70	0,00	2,14	0,00	0,00	0,00	0,00
SRP 1	100	0,00	0,00	2,14	0,00	0,00	0,00
SRP 2	100	0,00	0,00	0,00	2,14	0,00	0,00
SRP 3	100	0,00	0,00	0,00	0,00	2,14	0,00
TexCare SRN-240	40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,14
Conservante	20	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Colorante y Fluorescente	0,1	0,06078	0,06078	0,06078	0,06078	0,06078	0,06078
Perfume	100	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43
Total	100	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Viscosidad a 25 ºC y 23 s-1 (Pas)		0,0633	0,0527	0,0660	0,0659	0,0656	

Tabla 2

	Volumen de la espuma (ml)							
Composición	**Rep 1**	**Rep 2**	**Rep 3**	**Rep 4**	**Rep 5**	**Rep 6**	**Prom.**	**Desv. típica**
1	30	42	35	-	-	-	35,67	6,03
2	22	30	25	34	26	27	27,33	4,17
3	1	1	1	-	-	-	1	0
4	3	3	3	-	-	-	3	0
5	2	2	2	2	2	2	2	0
6	-	-	-	35	25	33	31	5,29

REIVINDICACIONES

1. Una composición detergente líquida alcalina concentrada, que comprende:

a) del 5 al 60 % en peso de tensioactivo que comprende tensioactivo aniónico y, opcionalmente, tensioactivo no iónico y opcionalmente tensioactivo anfótero, y opcionalmente jabón del cual al menos el 35 % del tensioactivo total es tensioactivo no jabonoso aniónico,
b) al menos el 30 % en peso de agua,
c) al menos el 0,25 % en peso de polímero de liberación de la suciedad

caracterizada porque:

(i) el polímero de liberación de la suciedad tiene la fórmula (I), y

$$X\text{-}[(OCH_2CH_2)_q\text{-}]\text{-bloque-}[(OCH_2CH(CH_3))_p]\text{-}[(OC(O)\text{-}G^1\text{-}C(O)O\text{-}G^2)_n]\text{-}OC(O)\text{-}G^1\text{-}C(O)O\text{-}[((CH_3)CHCH_2O)_p\text{-}]\text{-bloque-}[(CH_2CH_2O)_q]\text{-}X \quad (I)$$

en la que los restos G^1 son todos restos de 1,4-fenileno; los restos G^2 son todos restos de etileno sustituidos con alquilo C_{1-4}, cada X es un alquilo C_{1-4}, preferentemente, metilo o n-butilo; cada q es de 12 a 120; cada p es de 1 a 10, preferentemente de 2 y 5; y n es de 2 a 10.

2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además al menos el 0,5 % en peso de trietanolamina (TEA).

3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 2, que comprende al menos el 1 % en peso de trietanolamina.

4. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende al menos el 0,5 % en peso del polímero de liberación de la suciedad (c).

5. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la relación entre tensioactivo aniónico no jabonoso y polímero de liberación de la suciedad es 9:1 como máximo.

6. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que cada G^2 tiene uno o dos sustituyentes alquilo C_{1-4} como máximo con uno en cada carbono.

7. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que los restos alquilo C_{1-4} son restos metilo.

8. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende al menos el 2 % en peso de polietilenimina alcoxilada.

9. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende al menos el 5 % en peso de tensioactivo aniónico.

10. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende el tensioactivo aniónico alquil éter sulfato.

11. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende sulfonato de alquilbenceno lineal (LAS), y el LAS es neutralizado a partir del ácido LAS, al menos en parte, con trietanolamina (TEA).

12. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende al menos el 2 % en peso de polímero de liberación de la suciedad (c).

13. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende al menos tres enzimas.

14. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende al menos el 1 % en peso de secuestrante.

15. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende al menos el 0,5 % en peso de óxido de amina.

16. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende hasta el 25 % en peso de hidrótropo.

17. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende el 1 % en peso como máximo de iones de metales alcalinos.

18. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una viscosidad medida a 23 s^{-1} a 25 ºC inferior a 0,1 Pa.s.

19. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende menos del 5 % en peso de jabón, preferentemente, menos del 3 % en peso, con mayor preferencia, menos del 1 % en peso.