

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 587 861**

51 Int. Cl.:

C11D 1/22	(2006.01)
C11D 1/29	(2006.01)
C11D 1/37	(2006.01)
C11D 3/30	(2006.01)
C11D 3/37	(2006.01)
C11D 10/04	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.11.2012 PCT/EP2012/072974**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2013 WO13092052**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2012 E 12790866 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.05.2016 EP 2794832**

54 Título: **Detergentes líquidos isotrópicos que comprenden polímero de liberación de suciedad**

30 Prioridad:

20.12.2011 EP 11194487

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

27.10.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CHOPRA-GANDHI, SEEMA;
GREEN, ANDREW, DAVID;
PARRY, ALYN, JAMES y
WELLS, JOHN, FRANCIS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 587 861 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

Detergentes líquidos isotrópicos que comprenden polímero de liberación de suciedad

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a composiciones líquidas isotónicas de detergente que comprenden agua, hidrótopo, sulfonato aniónico o tensioactivo de sulfato y un políéster a base de polímeros liberación de suciedad.

Antecedentes

10 El documento WO09153184 sugiere que un concentrado líquido de detergente para ropa puede ser diseñado mediante la sustitución de tensioactivo con una mezcla de ingredientes eficientes de más peso seleccionados a partir de polímeros y enzimas. Una composición preferida utiliza una combinación de polietileno imina etoxilada (EPEI) y un políéster polímero de liberación de suciedad (SRP) para alcanzar una excelente detergencia de
15
20
25
30
35

Una solución obvia para el problema de la inestabilidad hidrolítica del SRP es dividir la composición y almacenarla en compartimentos separados de manera que el SRP no entre en contacto con el TEA o alcalinidad. Dichas formulaciones parciales a base de ácidos podrían basarse en la enseñanza en el documento EP294893, US2010229313, y US3893929. Sin embargo, el uso de composiciones de división no es deseable, ya que añade costo y complejidad. Los consumidores desean tener toda la limpieza suministrada a partir de un único líquido de lavado principal.

25 Existe un considerable perjuicio técnico contra la formulación de líquidos de lavado principales que sean ácidos. Se cree ampliamente que producirán condiciones de lavado ácidas que llevarían a una limpieza inadecuada debido a la reducción del rendimiento del sistema tensioactivo y posiblemente algunas de las enzimas. El documento US5290475 (Colgate) es un documento que muestra el perjuicio técnico contra la formulación en condiciones ácidas con el fin de aumentar la estabilidad del SRP. Una composición de detergente no iónico antiestático y suavizante líquido comprende como ingredientes esenciales un detergente no iónico, un detergente aniónico, un agente ablandador antiestático de tejidos catiónico y un polímero promotor de la liberación de suciedad de una fracción soluble en agua del tipo tereftalato de polietileno - tereftalato de polioxietileno. Para ayudar en la solubilización de los
30
35
40
45

El documento WO9742286 (P&G) enseña en p3 que los detergentes para ropa tienen típicamente un pH superior a 7,5. De acuerdo a las composiciones que contienen SRP p9, el mismo da a conocer un pH de aproximadamente 7,2 a aproximadamente 8,9 cuando se mide como una solución al 10% en agua.

40 El documento US4785060 (Colgate) describe PET POET SRP de alto peso molecular fabricados usando un sistema catalizador mixto. Se dice que estos SRP retienen su rendimiento en un pH de lavado alto en presencia de un mejorador de detergencia. Se enseña que están incluidos en ambas composiciones de detergente sólida y líquida. La descripción enseña minimizar la inclusión de alcanolaminas tales como TEA y sales ionizables tales como Na. Se enseña en la columna 10 líneas 13 a 15 que se prefiere que el agente neutralizante empleado, por lo general para
45
50
55

El documento US4759876 ('876) (Colgate) da a conocer una composición de detergente líquido promotor de liberación de la suciedad que comprende SRP. La composición además comprende una proporción estabilizadora de un estabilizador de la/s enzima/s que también actúa como un tampón para la composición de detergente líquida para mantener el pH en un cierto rango neutro o ligeramente ácido para estabilizar el SRP y el abrillantador fluorescente. Se dice que la composición "retiene sustancialmente" sus características promotoras de liberación de suciedad y abrillantamiento fluorescente hidrolizante de la suciedad en almacenamiento de modo que la ropa lavada con la misma sea limpiada, abrillantada y tratada efectivamente. Sin embargo, el documento US5110506, del mismo
50
55

jabón. El estabilizador / tampón de la enzima se dice que mantiene el pH en 6,2 o más alto. Se proporciona una gama de pH de 6,2 a 6,5 después del almacenamiento. Sin embargo, un intervalo adicional de pH de 5,8 a 7 también se da como uno que no desestabiliza el polímero.

5 En el documento US5110506 (Colgate) además de la revelación de que el líquido de '876 dio bajo rendimiento de eliminación de suciedad después del almacenamiento se enseña que una pequeña mejora en el rendimiento de liberación de suciedad después del almacenamiento se puede conseguir mediante el cambio del no iónico a uno muy caro especial que minimiza el contenido de 2OE y 3OE . Se enseña que el detergente líquido tiene un pH en el intervalo de 7,3 a 8,1. Esto indica que el pH aún está a la deriva debido a la hidrólisis. La supuesta mejora de la limpieza se debe probablemente al cambio con el tipo más eficaz de tensioactivo no iónico.

10 El documento GB1466639 (P&G) da a conocer detergentes líquidos con tensioactivo neutralizado con etanolamina y SRP. Alguno de TEA libre se incluye para mantener el agua de lavado alcalina. Se dan a conocer dos tipos diferentes de líquidos. En el primer tipo el tensioactivo no iónico específico seleccionado proporciona suficiente estabilidad física de la composición. En el segundo tipo se incluye ácido graso (jabón) para proporcionar estabilidad de almacenamiento a largo plazo. El Ejemplo 1 parece ser un ejemplo del segundo tipo de composición. El mismo
15 comprende 1,5% de sal de TEA de ácido oleico y 5% de SRP (de la tabla 1). Se descubre que la composición es alcalina.

El documento US4411831 (Purex) divulga una composición acuosa estable de detergente que tiene propiedades mejoradas de liberación de suciedad y que consta esencialmente de SRP con LAS y no iónico y un tampón suficiente para mantener el pH de la composición acuosa dentro del Intervalo de 5,0 a 9,0, preferentemente de 6,5
20 a 7,5. Los ejemplos utilizaban ZELCON 4780 SRP en una composición de lavado principal que comprende LAS y no iónico y el pH ajustado hasta 7. SXS se utilizó como hidrótrópico. No se utilizó nada de TEA o jabón en los ejemplos. La descripción enseña que los líquidos comparativos sin tampón generan un pH ácido durante el almacenamiento. El pH ácido se dice que es perjudicial para los abrillantadores. Entendemos que el pH ácido se genera debido a la descomposición del SRP. La solución adoptada consiste en añadir un tampón para estabilizar el pH. Esto dará lugar
25 a un aumento de la descomposición del SRP debido a que el pH es más alcalino. El abrillantador puede estar protegido y este parece ser el verdadero objetivo de esta divulgación. Se enseña que los tampones adecuados incluyen bicarbonatos, boratos ortofosfato y clorhidratos de alcanolamina.

El documento US4713194 (P&G) debate la vulnerabilidad de SRP a la degradación en entornos alcalinos y propone proteger el SRP por envoltura si se va a utilizar en composiciones granulares, o ajustando el pH del producto para
30 que esté entre 7,0 y 8,5 si se va a utilizar en composiciones líquidas. Los ejemplos contienen de ácido graso de coco en niveles altos.

El documento US6262007 (P & G) describe líquidos detergentes ácidos, que incluyen SRP para reducir el aumento de la viscosidad a medida que la temperatura cae. Algunos ejemplos incluyen TEA, pero ningún hidrótrópico o ácido graso.

35 Hay una necesidad de composiciones líquidas concentradas de detergente que comprendan SRP que proporcionen una excelente limpieza, incluso después de un almacenamiento prolongado.

Sumario de la invención

De acuerdo a la presente invención se proporciona una composición líquida isotónica de detergente con un pH en botella en el intervalo 6,0 a menos que 7, la composición que comprende, además de agua:

40 a) hasta 60% en peso de tensioactivo detergente incluyendo al menos 5% en peso de sulfonato aniónico y/o tensioactivo de sulfonato que comprende ácido tensioactivo neutralizado con uno o más materiales el pKa de cuyo/s ácido/s conjugado/s se encuentra más de 2 unidades más alto que el pH en botella de la composición líquida de detergente

45 b) al menos 0,3 % en peso ácido graso parcialmente neutralizado con uno o más materiales el pKa de cuyo/s ácido/s conjugados se encuentra más de 2 unidades más alto que el pH en botella de la composición líquida de detergente

c) al menos 1,0 % en peso, preferentemente al menos 1,8 % en peso, de Trietanolamina (TEA); y

d) al menos 0,5 % en peso de polímeros de liberación de suciedad (SRP);

a condición de que la composición no sea una de las composiciones B, 1 o 2 divulgadas en el documento EP 2 522 714 A1.

50 De acuerdo a otra realización de la presente invención se proporciona una composición líquida isotrópica de detergente empaquetada con un pH en botella en el intervalo 6,0 a menos que 7, donde la composición comprende, además de agua:

a) hasta 60% en peso de tensioactivo detergente incluyendo al menos 5% en peso de sulfonato aniónico y/o tensioactivo de sulfonato que comprende ácido tensioactivo neutralizado con uno o más materiales el pKa de cuyo/s

ácido/s conjugado/s se encuentra más de 2 unidades más alto que el pH en botella de la composición líquida de detergente;

5 b) al menos 0,3 % en peso de ácido graso parcialmente neutralizado con uno o más materiales el pKa de cuyo/s ácido/s conjugado/s se encuentra más de 2 unidades más alto que el pH en botella de la composición líquida de detergente

c) al menos 1,0 % en peso, preferentemente al menos 1,8 % en peso, de trietanolamina (TEA); y

d) al menos 0,5 % en peso de polímeros de liberación de suciedad (SRP).

10 Preferentemente la composición tiene un pH en botella de 6,3 a 6,7. Por en botella nos referimos en cualquier paquete de recipiente en que se almacena el líquido. Podría ser un paquete de plástico en forma de una botella, exprimible o rígida, almacenado en posición vertical o invertida, o un formato de dosis unitaria tal como una bolsa soluble, o una bolsita.

15 El ácido graso proporciona capacidad de tamponamiento pero su inclusión conduce a la separación de fases de las composiciones ácidas a baja temperatura. Por lo tanto, sólo puede incluirse en niveles relativamente bajos. No puede ser totalmente eliminado como material utilizado para neutralizar el tensioactivo aniónico a), preferentemente hidróxido de sodio o monsetanolamina (MEA), no puede estabilizar la composición por sí solo. Preferentemente el ácido graso es saturado. Mucho más preferentemente el mismo se utiliza en una cantidad de 0,5 a 1,5% en peso.

El uso de TEA ayuda a la estabilidad del ácido graso y por lo tanto el TEA es incluido en un nivel tan alto como puede ser tolerado por la SRP. La cantidad de TEA es preferentemente hasta 3,7% en peso, y mucho más preferentemente se encuentra en el intervalo 2,0 a 3,5% en peso.

20 En forma ventajosa uno o más materiales el pKa de cuyo/s ácido/s conjugado/s se encuentra más de 2 unidades más alto que el pH en botella de la composición líquida de detergente comprende 0,08 a 0,25 % en peso de NaOH y/o monoetanolamina (preferentemente 0,1 a 0,23 % en peso (MEA). Esta definición del componente de no tamponamiento se destina a cubrir todas las bases fuertes y débiles comunes que se encuentran fuera de la región de tamponamiento de interés (ligeramente ácido: 6,0 a menos que 7). De este modo, el material utilizado para neutralizar el tensioactivo ácido aniónico para hacer tensioactivo aniónico a), cuyo material el pKa de cuyo/s ácido/s conjugado/s se encuentra más de 2 unidades más alto que el pH en botella de la composición líquida de detergente, no actúa de manera significativa como un tampón en el pH en botella en el que se almacena la composición, en contraste, el TEA actúa como un tampón en el pH en botella ligeramente ácido.

30 El SRP es del tipo que se sedimenta a partir de la solución inundada en poliéster. El mismo preferentemente tiene una parte sustantiva de poliéster formada por condensación de éster de ácido tereftálico y diol, preferentemente 1,2 propanodiol, y además comprende una parte hidrófila terminal protegida que comprende unidades repetidas de óxido de etileno protegidas con un grupo alquilo. Se puede utilizar en una cantidad de más que 0,5% en peso y puede estar presente hasta un nivel de 16% en peso. Pueden utilizarse mezclas de diferentes SRP.

35 El líquido comprenderá típicamente un hidrótopo. Cuando se utiliza, el nivel de hidrótopo será al menos 5 % en peso, preferentemente al menos 9 % en peso, más preferentemente al menos 14 % en peso. Por razones de costo la cantidad de hidrótopo es preferentemente menos que 25 % en peso y mucho más preferentemente menos que 20 % en peso de las composiciones. Un hidrótopo preferente es 1,2 propanodiol (MPG).

En forma ventajosa la composición comprende al menos 3, preferentemente al menos 5 % en peso de polietileno imina etoxilada (EPEI) para mejorar eliminación de suciedad particulada.

40 Descripción detallada de la invención

Además de las características esenciales las composiciones de la invención pueden contener otros ingredientes. Tales ingredientes incluyen modificadores de viscosidad, agentes impulsores de espuma, conservantes (por ejemplo bactericidas), agentes tampón de pH, polielectrolitos, agentes antiencogimiento, agentes antiarrugas, antioxidantes, protectores solares, agentes anticorrosión, agentes promotor de recubrimiento, agentes antiestática y adyuvantes de planchado, colorantes, agentes perlantes y / o agentes de opacidad, y colorante de oscurecimiento.

Los aspectos de los aspectos esenciales y opcionales de las composiciones se describen más adelante.

Líquidos isotrópicos

50 La cantidad de tensioactivo detergente conforma al menos el 10% en peso de la composición líquida total, preferentemente conforma de 12 a 60% en peso. Las composiciones de acuerdo la invención mucho más preferentemente tienen niveles totales de tensioactivo detergente activo de al menos 15% en peso.

Las composiciones pueden ser composiciones concentradas diseñadas para ser añadidas a un lavado de 10 litro en pequeñas dosis que requieren ser diluidas en al menos 500 veces su propio volumen de agua para formar un agua de lavado principal que comprende un máximo de 0,5 g / l de tensioactivo. También pueden ser composiciones

concentradas diseñadas para el lavado a mano o lavadoras automáticas de carga superior. En el lavado a mano puede ser utilizada menos agua y en las lavadoras automáticas de carga superior normalmente se utiliza una mayor cantidad de agua. La dosis de detergente líquido se ajusta en consecuencia para dar concentraciones de agua de lavado similares.

5 Tensioactivos

Los tensioactivos ayudan en la eliminación de la suciedad de la grilla de materiales textiles también ayudan a mantener la suciedad eliminada en la solución o suspensión en el agua de lavado. Una característica preferida de la presente invención son los tensioactivos aniónicos, o mezclas de tensioactivos aniónicos y no iónicos. La cantidad de tensioactivo aniónico es preferentemente al menos 5% en peso. Preferentemente, el tensioactivo aniónico forma la mayoría del tensioactivo no jabonoso (a).

Aniónicos

El alquilo sulfonado preferido son sulfonatos de alquilbenceno, particularmente sulfonatos de alquilbenceno lineales que tienen una longitud de cadena alquilo de C₈-C₁₀.

Los tensioactivos de sulfonato de alquil benceno lineales preferentes son Detal LAS con una longitud de cadena alquilo de 8 a 15, más preferentemente 12 a 14.

Además, es deseable que la composición comprenda un tensioactivo aniónico de sulfato polietoxilado de alquilo de la fórmula (I);



donde R es una cadena de 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 metal alcalino, amonio o catión de amonio sustituido, y x promedia de 1 a 15.

Preferentemente R es una cadena de alquilo que tiene de 12 a 16 átomos de carbono, M es sodio y x un promedio de 1 a 3, preferentemente x es 3; Este es el tensioactivo aniónico lauril éter sulfato sódico (SLES). Ésta es la sal de sodio de ácido de sulfonio de lauril éter en la que predominantemente el grupo de lauril alquilo C12 ha sido etoxilado con un promedio de 3 moles de óxido de etileno por mol.

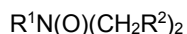
No iónicos

Los tensioactivos no iónicos incluyen alcoholes etoxilados 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 alquilpoliglicósidos, monoéteres de glicerol y polihidroxiamidas (glucamida). Las mezclas de tensioactivo no iónico pueden ser utilizadas. Cuando se incluye en la misma la composición contiene de 0,2% en peso a 40% en peso, preferentemente 1% en peso a 20% en peso, más preferentemente 5 a 15% en peso de un tensioactivo no iónico, tal como etoxilato de alcohol, etoxilato de nonilfenol, alquilpoliglicósido, alquildimetilamineóxido, ácido graso monoethanolamida etoxilado, ácido graso de monoethanolamida, polihidroxi alquil ácido graso amida, o N-acil N-alquil derivados de glucosamina ("glucamidas").

Los tensioactivos no iónicos que pueden ser usados 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.

40 Óxido de amina

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



En la que R¹ es un resto de cadena larga, CH₂R² son restos de cadena corta. R² preferentemente se selecciona de 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 longitud de cadena de aproximadamente 8 a aproximadamente 18.

Los óxidos de amina preferidos tienen R¹ es alquilo C₈-C₁₈, y R² es H. Estos óxidos de amina están ilustrados por óxido de alquildimetil amina C₁₂₋₁₄, óxido de hexadecildimetilamina, óxido de octadecilamina.

Un material de óxido de amina preferido es óxido de lauril dimetilamina, también conocido como óxido de dodecildimetilamina o DDAO. Tal material de óxido de amina está comercialmente disponible de Hunstman bajo el nombre comercial Empigen® OB.

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

- 5 Mientras que en algunas de las realizaciones preferidas R² es H, es posible tener R² ligeramente más grande que H. Específicamente, R² puede ser CH₂OH, tales como: óxido de hexadecilbis (2-hidroxietyl) amina óxido de, sebo bis (2-hidroxietyl) amina, óxido de estearilbis (2-hidroxietyl amina) y óxido de oleilbis (2-hidroxietyl)amina.

Los óxidos de amina preferidos tienen la fórmula:



donde R¹ es alquilo C₁₂₋₁₆, preferentemente alquilo C₁₂₋₁₄; Me es un grupo metilo.

10 Zwitteriónicos

Los sistemas no iónico libres con Hasta un 95% en peso de LAS se puede hacer a condición de que algún tensioactivo zwitteriónico, como carboxibetaina, esté presente. Un material zwitteriónico preferido es una carboxibetaina disponible de Huntsman bajo el nombre Empigen® BB. Las carboxibetainas, mejoran la detergencia de suciedad particulada en las composiciones de la invención.

- 15 Las composiciones preferidas comprenden al menos 1% en peso de óxido de amina o carboxibetaina o sus mezclas.

Tensioactivos adicionales

- 20 Otros tensioactivos distintos del LAS preferido, SLES, tensioactivo no iónico y anfotéricos (betaina y / o óxido de amina) se pueden añadir a la mezcla de tensioactivos deterivos. Sin embargo los tensioactivos catiónicos preferentemente están sustancialmente ausentes.

Aunque se prefiere menos, puede utilizarse algún tensioactivo de alquilsulfato (PAS), especialmente alquil sulfatos C₁₂₋₁₅ primarios y secundarios no-etoxilatos . Un material particularmente preferente, disponible comercialmente de Cognis, es Sulphopon 1214G.

Otro polímero

25 EPEI

- Una clase particularmente preferente de polímeros para su uso en combinación con el poliéster polímero de liberación de suciedad (SRP) es polietilenimina etoxilada (EPEI). Las iminas de polietileno son materiales compuestos de unidades de etileno imina -CH₂CH₂NH- y, cuando están ramificadas, el hidrógeno en el nitrógeno se sustituye por otra cadena de unidades de etileno imina. 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 métodos específicos para preparar estas estructuras principales de poliamina se divulgan en la patente estadounidense No. 2.182.306, Ulrich et al, expedida el 05 de diciembre 1939; patente estadounidense No. 3.033.746, Mayle et al, expedida el 08 de mayo 1962; patente estadounidense No. 2.208.095, Esselmann et al, expedida el 16 de julio de 1940; a patente estadounidense No. 2.806.839, Crowther, expedida el 17 de septiembre de 1957; y patente estadounidense No. 2.553.696, Wilson, expedida el 21 de mayo de 1951.

- 30 Preferentemente, la EPEI comprende una estructura principal de polietilenimina de aproximadamente 300 a aproximadamente 10.000 de peso molecular medio en peso; en el que la modificación de la estructura principal de polietilenimina tiene la intención de dejar el polímero sin cuaternización y no iónico. Tal EPEI no iónico puede estar representada como PEI(X)YEO donde X representa el peso molecular de PEI no modificado e Y representa los moles promedio de etoxilación por átomo de nitrógeno en la estructura principal de polietilenimina. La etoxilación puede variar de 9 a 40 restos etoxi por modificación, preferentemente está en el intervalo de 16 a 26, mucho más preferentemente 18 a 22.

- 40 Cuando se utiliza, el polímero de EPEI está presente en la composición preferentemente en un nivel de hasta 25 % en peso, y preferentemente en un nivel de al menos 3 % en peso more preferentemente de 4 a 15 % en peso y mucho más preferentemente al menos 5 % en peso. La relación de tensioactivo no jabonoso y EPEI es de 2:1 a 7:1, preferentemente de 3:1 a 6:1, o aún a 5:1.

Otros tipos de polímero

- 50 Además de los polímeros de liberación de suciedad de poliéster se puede utilizar polímeros de inhibición de transferencia de tinte, polímeros anti-redeposición y polímeros de liberación de suciedad de algodón, especialmente los basados en materiales celulósicos modificados.

Hidrótropo

En el contexto de la presente invención, un hidrótropo es un disolvente que no es ni agua ni tensioactivo convencional que ayuda a la solubilización de los tensioactivos y otros componentes en el líquido acuoso para que sea isotrópico. Entre los hidrótropos adecuados pueden mencionarse como preferidos: MPG (monopropilenglicol), glicerol, sulfonato de cumeno sódico, etanol, otros glicoles, por ejemplo, di propilenglicol, diéteres y urea.

Además de una tendencia a un pH de composición más ácido en el almacenamiento, que atribuimos a la hidrólisis del SRP, también hemos observado que la estabilidad física de la composición parece también ser mejorada cuando contiene un SRP que es susceptible a hidrólisis alcalina; en particular, hemos encontrado que el SRP vendido por Clariant bajo el nombre comercial Texcare SRN170 no es estable cuando se almacena en una composición de detergente alcalina y además la inclusión de este polímero en una composición alcalina de detergente que contiene tensioactivo proporciona una sorprendente reducción de la viscosidad de la composición. Incluso con el polímero recién fabricado se observó este efecto. Creemos que el SRP actúa como un hidrótropo en el líquido detergente isotrópico.

Enzimas

Es preferente que al menos una o más enzimas puedan estar presente en las composiciones. Preferentemente al menos dos, más preferentemente al menos tres diferentes clases de enzimas se utilizan en combinación.

Lipasa

La lipasa es una enzima particularmente preferida. La composición puede comprender de aproximadamente 50 a aproximadamente 20.000 LU / g de una lipasa. Preferentemente al menos 800 LU/g. Las enzimas de lipasa preferidas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes modificados químicamente o creados genéticamente de proteínas. Los ejemplos de lipasas útiles incluyen lipasas de Humicola, más preferentemente otras que comprenden un polipéptido que tiene una secuencia de aminoácidos que tiene al menos 90% de identidad de secuencia con la lipasa de tipo salvaje derivada de Humicola lanuginose, mucho más preferentemente la cepa DSM 4109. La cantidad en la composición es más alta que la que se encuentra típicamente en los detergentes líquidos. Esto se puede ver por la relación de tensioactivo no jabonoso y enzima lipasa, en particular. Una enzima lipasa particularmente preferida está disponible bajo la marca comercial Lipoclean™ de Novozymes.

Como se indicó más arriba, las lipasas apropiadas incluyen aquellas de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes manipulados genéticamente de proteína o modificados químicamente. Los ejemplos de lipasas útiles incluyen lipasas de Humicola (sinónimo Thermomyces), por ejemplo de H. lanuginosa (T. lanuginosus) como se describe en EP 258 068 y EP 305 216 o de H. insolens como se describe en WO 96/13580, una lipasa de Pseudomonas, por ejemplo de P. alcaligenes o P. pseudoalcaligenes (EP 218 272), P. cepacia (EP 331 376), P. stutzeri (GB 1,372,034), P. fluorescens, cepa de Pseudomonas sp. SD 705 (WO 95/06720 y WO 96/27002), P. wisconsinensis (WO 96/12012), una lipasa de Bacillus, por ejemplo de B. subtilis (Dartois et al. (1993), Biochemica et Biophysica Acta, 1131, 253-360), B. stearothermophilus (JP 64/744992) o B. pumilus (WO 91/16422). Como se indicó más arriba las preferentes tienen un alto grado de homología con la lipasa de tipo salvaje obtenida de Humicola lanuginose.

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

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

Además de, o como alternativa a, la lipasa pueden estar presentes una o más enzimas.

Ventajosamente, la presencia de niveles relativamente altos de calcio en las composiciones de la invención tiene un efecto beneficioso sobre la producción de ciertas enzimas, en particular enzimas lipasa y preferentemente lipasas de Humicola.

Las lipasas preferidas incluyen primeras lipasas de lavado derivadas de la cepa de Humicola lanuginosa DSM 4109 disponible bajo la marca m Lipex™ de Novozymes. Una enzima similar de Novozymes, pero que se considera que queda fuera de la definición anterior es vendida por Novozymes bajo el nombre Lipoclean™ y esta también es preferente.

Fosfolipasa:

El método de la invención se puede llevar a cabo en presencia de fosfolipasa clasificada como EC 3.1.1.4 y / o EC 3.1.1.32. Tal como se utiliza aquí, el término fosfolipasa es una enzima que tiene actividad enzimática hacia fosfolípidos. Los fosfolípidos, tales como lecitina o fosfatidilcolina, consisten en glicerol esterificado con dos ácido

5 grasos en una posición externa (sn-1) y media (sn-2) y están esterificados con ácido fosfórico en la tercera posición; el ácido fosfórico, a su vez, puede ser esterificado en un amino-alcohol. Las fosfolipasas son enzimas que participan en la hidrólisis de fosfolípidos. Pueden distinguirse varios tipos de actividad fosfolipasa, incluyendo las fosfolipasas A₁ y A₂ que hidrolizan un grupo acilo graso (en la posición sn-1 y sn-2, respectivamente) para formar lisofosfolípido; y lisofosfolipasa (o fosfolipasa B) que pueden hidrolizar el grupo acilo graso restante en lisofosfolípido. La fosfolipasa C y la fosfolipasa D (fosfodiesterasas) liberan diacilglicerol o ácido fosfatídico respectivamente.

Proteasa:

10 Las proteasas adecuadas incluyen las de origen animal, vegetal o microbiano. El origen microbiano es preferente. Los mutantes modificados químicamente o creados genéticamente de proteínas están incluidos. La proteasa puede ser una serina proteasa o una metalo proteasa, preferentemente una proteasa microbiana alcalina o una proteasa similar a la tripsina. Las enzimas de proteasa preferentes disponibles en comercios incluyen Alcalase™, Savinase™, Primase™, Duralase™, Dyrazym™, Esperase™, Everlase™, Polarzyme™, y Kannase™, (Novozymes A/S), Maxatase™, Maxacal™, Maxapem™, Properase™, Purafect™, Purafect OxP™, FN2™ y FN3™ (Genencor International Inc.).

Cutinasa:

15 El método de la invención se puede llevar a cabo en presencia de cutinasa, clasificada en EC 3.1.1.74. La cutinasa utilizada de acuerdo a la invención puede ser de cualquier origen. Las cutinasas preferentemente son de origen microbiano, en particular de origen bacteriano, fúngico o de levadura

Amilasa:

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

Celulasa:

25 Las celulasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes modificados químicamente o creados genéticamente de proteínas. Las celulasas adecuadas incluyen celulasas de los géneros *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Humicola*, *Fusarium*, *Thielavia*, *Acremonium*, por ejemplo, las celulasas fúngicas producidas a partir de *Humicola insolens*, *Thielavia terrestris*, *Myceliophthora thermophila*, y *Fusarium oxysporum* divulgadas en 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 comercios incluyen Celluzyme™, Carezyme™, Endolase™, Renozyme™ (Novozymes A/S), Clazinase™ y Puradax HA™ (Genencor International Inc.), y KAC-500(B)™ (Kao Corporation).

Peroxidasas/oxidases:

35 Las peroxidases/oxidases apropiadas incluyen las de origen vegetal, bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes modificados químicamente o creados genéticamente de proteínas. Los ejemplos de peroxidases útiles incluyen peroxidases de Coprinus, por ejemplo de *C. cinereus*, y variantes de las mismas como las descritas en el documento WO 93/24618, WO 95/10602, y WO 98/15257. Las peroxidases comercialmente disponibles incluyen Guardzyme™ y Novozym™ 51004 (Novozymes A/S).

Pectato Liasas:

40 Pectato liasas (también llamadas poligalacturonato liasas): los ejemplos de pectato liasas incluyen pectato liasas que han sido clonadas a partir de diferentes géneros bacterianos tales como *Erwinia*, *Pseudomonas*, *Klebsiella* y *Xanthomonas*, así como a partir de *Bacillus subtilis* (Nasser et al (1993) FEBS Letts. . 335: 319-326) y *Bacillus sp.* YA-14 (Kim et al (1994) Biochem Biosci Biotech 58:947-949). También se ha descrito la purificación de pectato liasas con actividad máxima en el intervalo de pH de 8 a 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. Sci Food. 31: 838-845) y *Bacillus sp.* RK9 (Kelly y Fogarty (1978) Can J. Microbiol. 24: 1164-1172). Cualquiera de las anteriores, así como pectato liasas independiente de cationes divalentes y / o termoestables, se pueden utilizar en la práctica de la invención. En realizaciones preferidas, la pectato liasa comprende las pectato liasa divulgada en Heffron et al., (1996) Mol. Plant-Microbe Interact. 8: 331-334 y Henrissat et al, (1995) Plant Physiol., 107: 963-976. Las pectato liasas específicamente contempladas son divulgadas en WO 99/27083 y WO 99/27084. Otras pectato liasas contempladas específicamente (derivadas de *Bacillus licheniformis*) son divulgadas en la patente estadounidense No. 6.284.524. Las variantes de pectato liasa específicamente contempladas son divulgadas en WO 02/006442, en especial las variantes divulgadas en los ejemplos en el documento WO 021006442.

Los Ejemplos de pectato liasas alcalinas disponibles comercialmente incluyen BIOPREP™ y SCOURZYME™ L de Novozymes A / S. Dinamarca.

Mananasas:

5 Mananasa: Ejemplos de mananasas (EC 3,2,1: 78) incluyen mananasas de origen bacteriano y fúngico. En una realización específica, la mananasa se deriva de una cepa de hongo filamentoso del género *Aspergillus*, preferentemente *Aspergillus niger* o *Aspergillus aculeatus* (WO 94/26576). El documento WO 93/24622 divulga una mananasa aislada de *T choderma reseei*. Las mananasas también se han aislado de varias bacterias, incluyendo organismos *Bacillus*. Por ejemplo, Talbot et al., *Appl. Environ. Microbiol.*, Vol. 56, No. 11, páginas 3505-3510 (1990) describe una beta-mananasa derivada de *Bacillus stearothermophilus*. Mendoza et al., *J. Microbiol Mundial. Biotech.*, Vol. 10, No. 5, páginas. 551-555 (1994) describe una beta-mananasa derivada de *Bacillus subtilis*. El documento JP-A-03047076 describe una beta-mananasa derivada de *Bacillus* sp. El documento JP-A-63056289 describe la producción de una beta-mananasa alcalina, termoestable. El documento JP-A-63036775 se refiere al microorganismo *Bacillus* FERM P-8856 que produce beta-mananasa y beta-manosidasa. El documento JP-A-08051975 divulga beta-mananasas alcalinas de *Bacillus* sp. AM-001 alcalofílica. Una mananasa purificada de *Bacillus amy loliquefaciens* es divulgada en el documento WO 97/11164. El documento WO 91/18974 describe una hemicelulasa tal como un principio activo de glucanasa, xilanasa o mananasa.

Están contempladas las mananasas de la familia alcalina 5 y 26 derivadas de *Bacillus agaradhaerens*, *licheniformis*, *Bacillus Bacill halodurans*, *Bacillus clausii*, *Bacillus* sp., y *Humicola insolens* divulgadas en el documento WO 99/64619. Especialmente se contemplan las mananasas de *Bacillus* sp. involucradas en los ejemplos en el documento WO 99/64619.

Los ejemplos de mananasas disponibles comercialmente incluyen Mannaway™ disponible de Novozymes A / S Dinamarca.

La enzima y cualquier perfume / fragancia o pro-fragancia presentes pueden mostrar algún tipo de interacción y deben ser elegidos de tal manera que esta interacción no sea negativo. Algunas reacciones negativas pueden ser evitadas mediante la encapsulación de una u otro de la enzima y pro-fragancia y /u otra segregación dentro del producto.

Estabilizadores de enzimas:

30 Cualquier enzima presente en la composición puede ser estabilizada usando agentes estabilizantes convencionales, por ejemplo, un poliol tal como propilenglicol o glicerol, un azúcar o alcohol de azúcar, ácido láctico, ácido bórico, o un derivado de ácido bórico, por ejemplo, un éster de borato aromático, o un derivado de ácido fenil borónico tal como ácido 4-formilfenil borónico, y la composición se puede formular como se describe en por ejemplo, el documento WO 92/19709 y WO 92/19708.

Compuestos de lignina:

35 Cuando se incluye una enzima lipasa, u se puede utilizar n compuesto de lignina en la composición en una cantidad que puede ser optimizada por ensayo y error. La lignina es un componente de todas las plantas vasculares, que se encuentran en su mayoría entre estructuras celulares, pero también dentro de las células y en las paredes celulares.

40 Preferentemente el compuesto de lignina comprende un polímero de lignina y más preferentemente es un polímero de lignina modificada. Un polímero de lignina modificada como se usa en el presente documento es lignina que ha sido sometida a una reacción química para unir covalentemente restos químicos a la lignina. Los restos químicos unidos son sustituidos preferentemente al azar.

45 Los polímeros de lignina modificada preferidos son las ligninas que se han sustituido con grupos aniónicos, catiónicos o alcoxi, o mezclas de los mismos. Preferentemente la sustitución se produce en la parte alifática de la lignina y es al azar. Preferentemente el polímero de lignina modificada está sustituido con un grupo aniónico, y preferentemente es un sulfonato. Un grupo catiónico preferido es una amina cuaternaria. Los grupos alcoxi preferidos son cadenas de óxido de polialquileño que tienen unidades repetidas de restos alcoxi en el intervalo de 5 a 30, mucho más preferentemente etoxi. Preferentemente el sulfonato de lignina modificada está sustituido con grupos aniónicos o alcoxi. Los polímeros de lignina modificada se debaten en el documento WO/2010/033743. Mucho más preferentemente el polímero de lignina modificada es sulfonato de lignina (lignosulfonato). El sulfonato de lignina se puede obtener por el proceso de Howard.

50 El sulfonato de lignina ilustrativo puede obtenerse a partir de una variedad de fuentes incluyendo maderas duras, maderas blandas y corrientes de efluentes o reciclaje. El sulfonato de lignina se puede utilizar en formas brutas o puras, por ejemplo, en una condición "tal como está" o condición de agua madre total, o en una forma de sulfonato de lignina purificada a partir del cual o en la cual los azúcares y otros componentes sacáridos se han eliminado o destruido, o desde la cual o en la cual los componentes inorgánicos han sido parcialmente o totalmente eliminados.

55 El sulfonato de lignina se puede utilizar en formas de sal incluyendo sulfonato de lignina cálcica, sulfonato de lignina sódica, amonio sulfonato de lignina, sulfonato de lignina potásica, magnesio sulfonato de lignina y mezclas o

combinaciones de los mismos.

- 5 El sulfonato de lignina preferentemente tiene un peso molecular promedio en peso de 2000 a 100000. Su unidad estructural básica es fenilpropano. El grado de sulfonación es preferentemente de 0,3 y 1,0 grupos sulfato por unidad de fenilpropano. El sulfonato de lignina está disponible a partir de un número de proveedores incluyendo Borregaard LignoTech, Georgia-Pacific Corporation, Lenzing AG y Tembec Inc. Los sulfonatos de lignina se debaten en Lauten, RA, Myrvold, BO y Gundersen, SA (2010) New Developments in the Commercial Utilization of Lignosulfonates, in Surfactants from Renewable Re-sources (eds M. Kjellin and I. Johansson), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK.

Agentes fluorescentes:

- 10 Es tal vez ventajoso incluir agentes fluorescentes en las composiciones. Por lo general, 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 de 0,005 a 2% en peso, más preferentemente 0,01 a 0,5% en peso.

- 15 Las clases preferidas de agente fluorescente son: compuestos de bifenilo Di-estirilo, por ejemplo Tinopal (marca registrada) CBS-X, compuestos de ácido estilbeno di-amina di-sulfónico, por ejemplo, compuestos Tinopal DMS puro Xtra y Blankophor (marca registrada) HRH, y compuestos de pirazolina, por ejemplo, Blankophor SN.

- 20 Los agentes fluorescentes preferidos son: 2-(4-estiril-3-sulfofenil) 2H-naftol[1,2-d]triazol sódico, disodio 4,4'-bis {(4-anilino-6-(Nmetil-N-2hidroxietil)amino 1,3,5-triazin-2-il)amino}estilbeno-2-2' disulfonato, disodio 4,4'-bis{(4-anilino-6-morfolino1,3,5-triazin-2-il)amino}estilbeno-2-2' disulfonato, y disodio 4,4-bis (2-sulfosiliril) bifenilo.

Catalizador de blanqueo

Las composiciones detergentes de acuerdo a la invención pueden comprender un sistema de blanqueo eficaz en peso. Tales sistemas típicamente no utilizan la metodología activadora de percarbonato y blanqueador convencional.

- 25 La presente invención puede usarse en una formulación que se utiliza para blanquear a través de aire, o un sistema de catalizador de blanqueo por aire. Los complejos adecuados y precursores de molécula orgánica (ligando) para la formación de complejos están disponibles para el experto en la materia, por ejemplo, a partir de: WO 98/39098; WO 98/39406, WO 97/48787, WO 00/29537; WO 00/52124, y WO 00/60045, incorporados por referencia. Un ejemplo de un catalizador preferido es un complejo de metal de transición del ligando MeN4Py (N, bis(piridin-2-il-metil)-1-, 1-bis(piridin-2-il)-1-aminoetano). Los materiales catalizadores de bispidon adecuados y su acción se describen en el documento WO 02/48301.

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

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

Para reducir o evitar interacciones no deseadas con otros ingredientes líquidos, el catalizador puede ser protegido, por ejemplo mediante encapsulación.

Perfume

- 45 Dado que la composición de la presente invención está diseñada para ser utilizada en niveles muy bajos de dosificación del producto, es ventajoso asegurar que el perfume se emplea de manera eficiente.

- 50 Una forma particularmente preferida de asegurar que el perfume se emplea de manera eficiente es el uso de 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 que se diluya. Esto es importante cuando la concentración de perfume se aumenta para permitir que la cantidad de perfume por lavado se mantenga en un nivel razonablemente alto.

es aún más preferible que el perfume no sólo esté encapsulado sino también que el perfume encapsulado esté provisto de un adyuvante de deposición para aumentar la eficiencia de la deposición de perfume y la retención en los tejidos. El adyuvante de deposición se une preferentemente al encapsulado por medio de un enlace covalente, entrelazamiento o adsorción fuerte, preferentemente mediante un enlace covalente o entrelazamiento.

Tinturas de sombreado

La tintura de sombreado se puede usar para mejorar el rendimiento de las composiciones usadas en el procedimiento de la presente invención. El depósito de la tintura de sombreado sobre la tela mejora cuando se usa en las composiciones de la invención y de acuerdo con el procedimiento de la invención. Las tinturas preferidas son violeta o azul. Se cree que el depósito sobre las telas de un nivel bajo de una tintura de estas sombras, enmascara el amarillamiento de las telas. Una ventaja adicional de los pigmentos de sombreado es que se pueden usar para enmascarar cualquier tinte amarillo en la propia composición.

Las clases adecuadas y preferidas de tinturas son como se describe en el documento WO09 / 153184.

La tintura de sombreado se puede utilizar en ausencia de agente fluorescente, pero especialmente es preferente utilizar una tintura de sombreado en combinación con un agente fluorescente, por ejemplo con el fin de reducir el amarillamiento debido a cambios químicos en el agente fluorescente adsorbido.

Estructurantes y secuestrantes

Las composiciones detergentes pueden también contener opcionalmente niveles relativamente bajos de estructurante de detergente orgánico o material secuestrante. Los ejemplos incluyen los metales alcalinos, citratos, succinatos, malonatos, succinatos de carboximetilo, carboxilatos, policarboxilatos y carboxilatos de poliactilo. Los ejemplos específicos incluyen sales de sodio, potasio y litio de ácido oxidisuccínico, ácido metílico, ácidos bencenopolicarboxílicos y ácido cítrico. Otros ejemplos son DEQUEST™, agentes secuestrantes orgánicos de tipo fosfonato comercializados por Thermphos y fosfonatos de alquenohidroxi. Un secuestrante particularmente preferido es HEDP vendido por Thermphos como Dequest © 2010 y también conocido como ácido 1-hidroxiethylideno -1,1-difosfónico. También son adecuados, pero menos preferentes Dequest © 2066 (dietilentriamina ácido fosfónico de penta metileno o heptasódica DTPMP)

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

Si se usan, los materiales estructurantes orgánicos pueden comprender de aproximadamente el 0,5 % al 20 % en peso, preferentemente de 1 % en peso a 10 % en peso de la composición. El nivel preferido de estructurante es menor del 10 % en peso y, preferentemente, menos del 5 % en peso de la composición..

Estructurantes externos

Se puede modificar la reología de las composiciones mediante el uso de un material o materiales que forman una red estructurante dentro de la composición. Los estructurantes adecuados incluyen aceite de ricino hidrogenado, celulosa microfibrada y estructurantes naturales tales como fibra de pulpa de cítrico. La fibra de pulpa de cítrico es particularmente preferida, especialmente si en la composición se incluye la enzima lipasa..

Indicaciones visuales

Las composiciones pueden comprender, y preferentemente lo hacen, indicaciones visuales de material sólido que no está disuelto en la composición. Preferentemente se usan en combinación con un estructurante externo para garantizar que permanecen en suspensión. Las indicaciones visuales preferidas son indicaciones lamelares formadas con película polimérica y, posiblemente, que comprenden ingredientes funcionales que pueden no ser tan estables si se exponen al líquido alcalino. Las enzimas y los catalizadores de blanqueo son ejemplos de dichos ingredientes. También perfumes, particularmente perfumes microencapsulados..

Empaquetado y dosificación

Los líquidos pueden empaquetarse en dosis unitarias en película polimérica adaptada para ser insoluble hasta ser añadida al agua de lavado. Más preferente los líquidos se suministran en, preferentemente, paquetes de plástico de múltiples usos con un cierre superior o inferior. Un sistema de dosificación se puede suministrar con el paquete como parte de la tapa o como un sistema integrado.

Procedimiento de uso

Siguiendo las enseñanzas del documento WO2009/153184, los líquidos de acuerdo con la invención se pueden formular para que puedan dosificarse en una máquina lavadora automática de carga frontal típica a un nivel de dosis de 20 ml. El nivel bajo de tensioactivo durante el lavado se compensa con la presencia de enzimas, polímeros liberadores de la suciedad estables y ingredientes de limpieza de alta eficacia opcionales, tales como EPEI. No obstante, la invención también es adecuada para los niveles de dosificación más convencionales de aproximadamente 35 ml. Para obtener líquidos adecuados de este tipo, todo lo que se necesita es añadir más agua y, posiblemente, perfume al tipo de líquido de 20 ml. Los polímeros de liberación de suciedad reivindicados son también estables en estas composiciones más diluidas.

La invención se describirá ahora adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos, la clave para las abreviaturas materiales es el siguiente:

- MPG es monopropilenglicol.
- 5 TEA es trietanolamina.
- NI 7EO es alcohol etoxilado C12-15 7EO no iónico Neodol® 25-7 (ex Shell Chemicals).
- Ácido LAS es ácido alquilbenceno sulfónico lineal C12-14.
- Prifac® 5908 es ácido graso láurico saturado ex Croda.
- SLES 3EO es lauril éter sulfato sódico con 3 moles EO.
- 10 Empigen® BB es una alquil betaína ex Huntsman (Coco dimetil carbobetaína).
- EPEI BASF. es Sokalan HP20 – polímero de limpieza de polietileno imina etoxilada: PEI(600) 20EO ex
- Perfume es perfume libre de aceite.
- SRP es polímeros de liberación de suciedad.
- 15 Prifac® 5908 es ácido graso láurico saturado ex Croda.
- MEA es Monoetanolamina.
- NaOH es solución de hidróxido de sodio al 47%.
- Dequest® 2066 es dietilnetriamina pentmetileno ácido fosfónico (o Heptasodium DTPMP).
- Dequest® 2010 es HEDP (ácido 1-hidroxietilideno-1,1,-difosfónico).
- 20 Lipex® es Lipex 100L ex Novozymes.
- Carezyme® es una celulasa ex Novozymes.
- Stainzyme 12L es una amilasa formulada para líquidos ex Novozymes.
- Mannaway es una mananasa ex Novozymes.

25 Todos los experimentos Tergo tienen 2-prelavados y un lavado principal. La mancha DMO se aplica después del segundo prelavado. La carga es de 50:50 poliéster tejido / tejido de algodón en una relación agua madre y ropa de 25: 1. Un lavado de 30 minutos se lleva a cabo mediante un RPM de 100. $\Delta E \sim 6-10$ es una excelente eliminación de la mancha DMO; $\Delta E \sim 37$ es equivalente a un rendimiento en ausencia de SRP; $\Delta E \sim 50$ es equivalente a la mancha antes de lavar.

30 La estabilidad hidrolítica de SRP (en base al rendimiento de limpieza de una mancha de marcador DMO en poliéster) de la composición dada en la Tabla 1 con la variación de pH debido a la dosis de hidróxido de sodio se registra en la Tabla 2. Un valor más pequeño para ΔE significa una mejor remoción de la mancha. Antes de lavar las composiciones habían sido almacenados a 37 °C durante 8 semanas para dar una indicación de la resistencia del SRP al almacenamiento prolongado en botella.

Tabla 1-Composición 1-variación de pH

35

Materia prima	% (como 100%)
Agua Demim	hasta 100%
MPG	20
NaOH	0
TEA	2
NI 7EO	12,74

LAS acid	8,49
Prifac 5908	1,5
SLES 3EO	4,24
Empigen BB	1,5
EPEI	5,5
SRP	3,75
Perfume	2,43
Orificio de ajuste de pH	10

Tabla 2- efecto del pH de almacenamiento en la limpieza

% de TEA	% de NaOH	pH	ΔE
2	0,54	6,5	4
2	0,60	6,75	5,6
2	0,67	7	15,7
3,5	0,14	6,5	5,2
3,6	0,22	6,75	8,4
3,5	0,28	7	20,4
4,09 (todo TEA)	0,98	6,5	17,9
4,34 (todo TEA)	1,10	6,75	23
4,66 (todo TEA)	1,25	7	28,3
4,09	0,05	6,75	19,6
4,09	0,14	7	27,2

5 A un pH de 6,5 y 6,75 se observa buen desempeño con 2 y 3,5% en peso de TEA, lo que sugiere estabilidad de SRP aceptable. Por lo que se prefiere un pH diana de 6,5 y el límite superior de pH menor que 7,0 con hasta 3,5% en peso de TEA para una composición tal como se muestra en la Tabla 1. Para una composición similar diluida con agua hasta 1,5 veces el volumen se necesita el mismo intervalo de pH para la estabilidad y se puede conseguir con el nivel correspondientemente menor de 2% en peso de TEA (es decir, pro rata).

Control de tampón

10 Un detergente líquido debe ser robusta en pH en más o menos 5% en peso de ingredientes para permitir la variabilidad de fabricación. Para obtener esa robustez es necesario incluir tampón en el líquido,. Los tampones utilizados son TEA (pKa 7,8) y Prifac 5908 ácido graso (pKa desconocida, ya que es una mezcla).

15 En el documento WO09153184 se utilizó 3% de Prifac 5908. en este nivel el ácido graso tiene un impacto directo sobre la inestabilidad a baja temperatura, en consecuencia, el nivel de ácido graso se ha reducido para mejorar la estabilidad a baja temperatura (en 20 ml de líquido de 1,71% y correspondientemente 0,85% para 35 ml de composiciones). El impacto en la antiespuma se comprobó y se encontró que era aceptable. También se comprobó el impacto de la reducción de Prifac 5908 en el tampón y el control del pH con los 20 ml de composiciones proporcionadas en la Tabla 3 y se consideraron aceptables (tabla 4).

Tabla 3

Materia prima	% (as 100%)
Agua Demim	hasta 100%
MPG	20
NaOH	Hasta pH diana
TEA	0 - 3,5
NI 7EO	12,74
Ácido LAS	8,49

Prifac 5908	1,5
SLES 3EO	4,24
Empigen BB	1,5
EPEI	5,5
SRP	3,75
Perfume	1,39

Tabla 4 – control de robustez de pH para el líquido de la Tabla 3 en función del nivel de TEA

Líquido de la Tabla 3 con 1,5% de Prifac 5908 +/- 5 % en peso de verificador de ingrediente	3,5 % en peso de TEA pH (pH diana = 6,5)	1 % en peso de TEA pH (pH diana = 6,5)	0 % en peso de TEA pH (pH diana = 6,5)
Diana	6,51	6,54	6,50
+5% de ácido LAS	6,11	6,05	5,77
-5% de ácido LAS	6,63	6,75	6,68
+5% de TEA	6,59	6,55	---
-5% de TEA	6,28	6,34	---
+5% de NaOH	6,66	6,66	6,69
-5% de NaOH	6,35	6,18	5,85
+5% de Prifac 5908	6,38	6,47	6,22
-5% de Prifac 5908	6,5	6,47	6,33
Intervalo general de pH	6,1 - 6,7	6,0 - 6,8	5,7 - 6,7

El líquido de la Tabla 3 no tiene control de pH si no hay Prifac 5908 o TEA. El control de pH aceptable se puede lograr con 1,5% de Prifac 5908 y al menos 1% de TEA. Con 0% de TEA la región de pH superior está controlada, pero la región de pH inferior se reduce a muy por debajo del pH 6,0 que da lugar a un rendimiento de estabilidad a baja temperatura inaceptable.

5

Estabilidad a baja temperatura

Los dos criterios de baja temperatura son robustez a 5 °C (con recuperación a temperatura ambiente) durante hasta 12 semanas y congelación / descongelación (con recuperación a temperatura ambiente) durante 1 semana.

El nivel de ácido graso utilizado es un aspecto clave de la inestabilidad a baja temperatura y esto se hace cada vez peor a valores de pH más bajos (a medida que aumenta la proporción de ácido graso y jabón). La adición de TEA y MPG puede superar esta inestabilidad si se añaden en los niveles requeridos.

10

El punto de partida para los 20 ml de composición líquida en base a la estabilidad hidrolítica SRP y el control del pH es un pH diana de 6,5 con un mínimo de 1% de TEA y 1,5% de Prifac 5908. El requisito de TEA real se define en la Tabla 5 y el requisito de MPG se define en la tabla 6.

El % en peso preferido de TEA es del 3,5% y el % en peso preferido de MPG es del 20% para el líquido como se define en la tabla 1.

15

El punto de partida para una composición de 35 ml más diluida es la misma exigencia de pH y 2% de TEA. El nivel de MPG necesario para la estabilidad a baja temperatura se muestra en la tabla 7. El % en peso de MPG requerido es del 15% para los 35 ml de líquido.

Tabla 5 - Composición 1 líquida estabilidad a baja temperatura con niveles variables de TEA

20

% de TEA [con 1,5% de Prifac 5908 y 20% de MPG]	Estabilidad a baja temperatura en pH 6,5	Estabilidad a baja temperatura en +/-5% de verificador de robustez
3,5	Aprobado	Aprobado
2	Aprobado	Aprobado
1	No aprobado F/T	No ensayado

ES 2 587 861 T3

0	No aprobado F/T	No ensayado
F/T = congelación y descongelación		

Tabla 6

Materia prima	% (como 100%)
Agua Demim	hasta 100%
MPG	10 - 25
NaOH	hasta pH diana
TEA	3,5
NI 7EO	12,74
Ácido LAS	8,49
Prifac 5908	1,5
SLES 3EO	4,24
Empigen BB	1,5
EPEI	5,5
SRP	3,75
Perfume	1,39

Tabla 7 – Perfil de estabilidad a temperatura para el líquido de la Tabla 6 en función del pH y nivel MPG.

MPG %	pH	Inicial	1 día @ 5°C	1 semana @ 5 °C	1 semana @ 5°C y recuperación	congelación y descongelación
10	6	No aprobado	No aprobado	No aprobado	No aprobado	No aprobado
10	6,5	No aprobado	No aprobado	No aprobado	No aprobado	No aprobado
10	7	No aprobado	No aprobado	No aprobado	No aprobado	No aprobado
10	7,5	No aprobado	No aprobado	No aprobado	No aprobado	No aprobado
15	6	Aprobado	No aprobado	No aprobado	No aprobado	No aprobado
15	6,5	Aprobado	Aprobado	Aprobado	Aprobado	No aprobado
15	7	Aprobado	Aprobado	Aprobado	Aprobado	No aprobado
15	7,5	Aprobado	Aprobado	Aprobado	Aprobado	No aprobado
20	6	Aprobado	Aprobado	Aprobado	Aprobado	Aprobado
20	6,5	Aprobado	Aprobado	Aprobado	Aprobado	Aprobado
20	7	Aprobado	Aprobado	Aprobado	Aprobado	Aprobado
20	7,5	Aprobado	Aprobado	Aprobado	Aprobado	Aprobado

Tabla 8 - 35 ml de líquido isotrópico

Ingrediente	% (como 100%)
Agua Demim	hasta 100%
MPG	0 - 20
NaOH	hasta pH diana
TEA	2,00
NI 7EO	7,28
Ácido LAS	4,85
SLES 3EO	2,42

Empigen BB	0,86
Prifac 5908	0,85
EPEI	3,10
SRP	2,10
Perfume	1,39
Intervalo de pH	6, 6,5, 7, 7,5, 8

Tabla 9 – Datos de estabilidad para la composición de la Tabla 8

% MPG	pH 6,0			pH 6,5			pH 7,0			pH 7,5			pH 8,0		
	FT	5	RT	FT	5	RT	FT	5	RT	FT	5	RT	FT	5	RT
20	P	R	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
15	P	R	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
10	F	F	P	F	F	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
5	F	F	F	F	F	F	F	F	P	F	P	P	F	P	P
0	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	P	F	P	P

P = Aprobado
 F = No aprobado
 R = No aprobado a 5°C, pero se vuelve isotrópico en calentamiento hasta RT

5

10

15

20

REIVINDICACIONES

1. Una composición de detergente líquida isotónica con un pH en botella en el intervalo 6,0 a menor que 7, comprendiendo la composición, además de agua:
- 5 a) hasta 60% en peso de tensioactivo detergente incluyendo al menos 5 % en peso de sulfonato aniónico y/o tensioactivo de sulfato que comprende ácido tensioactivo neutralizado con uno o más materiales el pKa de cuyo/s ácido/s conjugado/s se encuentra más de 2 unidades más alto que el pH en botella de la composición líquida de detergente
- 10 b) al menos 0,3 % en peso de ácido graso parcialmente neutralizado con uno o más materiales el pKa de cuyo/s ácido/s conjugado/s se encuentra más de 2 unidades más alto que el pH en botella de la composición líquida de detergente -
- c) al menos 1,0 % en peso, preferentemente al menos 1,8 % en peso, de trietanolamina (TEA); y
- d) al menos 0,5 % en peso de Polímeros de liberación de suciedad (SRP);
- a condición de que la composición no sea una de las composiciones (A), (B) o (C):
- 15 (A) una composición que consiste en 8,49 % en peso de ácido alquilbenceno sulfónico lineal C12-14, 4,24 % en peso de lauril éter sulfato sódico con 3 moles EO, 1,50 % en peso de ácido graso láurico saturado Prifac® 5908, 12,74 % en peso de alcohol etoxilado C12-15 7EO no iónico Neodol® 25-7, 0,15 % en peso de solución de NaOH (47%), 3,50 % en peso de trietanolamina, 20,00 % en peso de monopropilenglicol, 5,46 % en peso de Sokalan HP20
- 20 polímero de polietileno imina etoxilado (PEI(600) 20 EO), 3,55 % en peso de Texcare SRN 170 Polímero de liberación de suciedad, 2,43 % en peso de perfume libre de aceite, y agua hasta 100 % en peso;
- (B) una composición que consiste en 8,49 % en peso de ácido alquilbenceno sulfónico lineal C12-14, 4,24 % en peso de lauril éter sulfato sódico con 3 moles EO, 1,50 % en peso de ácido graso láurico saturado Prifac® 5908, 12,74 % en peso de alcohol etoxilado C12-15 7EO no iónico Neodol® 25-7, 0,15 % en peso de solución de NaOH (47%), 3,50 % en peso de trietanolamina, 20,00 % en peso de monopropilenglicol, 5,46 % en peso de Sokalan HP20
- 25 polímero de polietileno imina etoxilado (PEI(600) 20 EO), 3,55 % en peso de Texcare SRN 170 Polímero de liberación de suciedad, 1,63 % en peso de Axis House RK 853 ácido hidroxámico de coco, 2,43 % en peso de perfume libre de aceite, y agua hasta 100 % en peso;
- (C) una composición que consiste en 8,49 % en peso de ácido alquilbenceno sulfónico lineal C12-14, 4,24 % en peso de lauril éter sulfato sódico con 3 moles EO, 1,50 % en peso de ácido graso láurico saturado Prifac® 5908, 12,74 % en peso de alcohol etoxilado C12-15 7EO no iónico Neodol® 25-7, 0,15 % en peso de solución de NaOH (47%), 3,50 % en peso de trietanolamina, 20,00 % en peso de monopropilenglicol, 5,46 % en peso de Sokalan HP20
- 30 polímero de polietileno imina etoxilado (PEI(600) 20 EO), 3,55 % en peso de Texcare SRN 170 Polímero de liberación de suciedad, 1,63 % en peso de Axis House RK 852 hidroxamato de coco K + sal, 2,43 % en peso de perfume libre de aceite, y agua hasta 100 % en peso.
- 35 2. Una composición de acuerdo a la reivindicación 1 que tiene un pH en botella de 6,3 a 6,7.
3. Una composición de acuerdo a cualquier reivindicación precedente en la que el ácido graso es saturado.
4. Una composición de acuerdo a cualquier reivindicación precedente en la que el ácido graso se utiliza en una cantidad de 0,5 a 1,5 % en peso.
- 40 5. Una composición de acuerdo a cualquier reivindicación precedente que comprende hasta 3,7 % en peso de Trietanolamina (TEA), preferentemente 2,0 a 3,5 % en peso.
6. Una composición de acuerdo a cualquier reivindicación precedente en la que el uno o más materiales el pKa de cuyo/s ácido/s conjugado/s se encuentra más de 2 unidades más alto que el pH en botella de la composición líquida de detergente comprende 0,08 a 0,25 % en peso de NaOH y/o monoetanolamina (MEA), preferentemente 0,1 a 0,23 % en peso.
- 45 7. Una composición de acuerdo a la reivindicación 6 en la que el uno o más materiales el pKa de cuyo/s ácido/s conjugado/s se encuentra más de 2 unidades más alto que el pH en botella de la composición líquida de detergente comprende 0,08 a 0,25 % en peso monoetanolamina (MEA), preferentemente 0,1 a 0,23 % en peso.
- 50 8. Una composición de acuerdo a cualquier reivindicación precedente en la que el SRP tiene una parte sustantiva de tejido formada por condensación de éster de ácido tereftálico y diol, preferentemente 1,2 propanodiol, y además comprende una parte hidrófila terminal protegida que comprende unidades repetidas de óxido de etileno protegidas con un grupo alquilo.

9. Una composición de acuerdo a cualquier reivindicación precedente en la que el líquido comprende un hidrotropo en una cantidad de al menos 5 % en peso, preferentemente al menos 9 % en peso y más preferentemente al menos 14 % en peso y mucho más preferentemente 1,2 propanodiol (MPG).
- 5 10. Una composición de acuerdo a cualquier reivindicación precedente que comprende al menos 5 % en peso de poletileno imina etoxilada (EPEI).
11. Una composición de acuerdo a cualquier reivindicación precedente en la que el tensioactivo aniónico a) comprende al menos 5 % en peso de sulfonato de alquil benceno lineal (LAS).
12. Una composición de acuerdo a cualquier reivindicación precedente que comprende un tensioactivo zwitteriónico, preferentemente carbobetaína.
- 10 13. Una composición líquida isotónica de detergente empaquetada con un pH en botella en el intervalo 6,0 a menos que 7, la composición que comprende, además de agua:
- 15 hasta 60% en peso de tensioactivo detergente incluyendo al menos 5 % en peso de sulfonato aniónico y/o tensioactivo de sulfonato que comprende ácido tensioactivo neutralizado con uno o más materiales el pKa de cuyo/s ácido/s conjugado/s se encuentra más de 2 unidades más alto que el pH en botella de la composición líquida de detergente.
- 15 a) al menos 0,3 % en peso de ácido graso parcialmente neutralizado con uno o más materiales el pKa de cuyo/s ácido/s conjugado/s se encuentra más de 2 unidades más alto que el pH en botella de la composición líquida de detergente
- b) al menos 1,0 % en peso, preferentemente al menos 1,8 % en peso, de Trietanolamina (TEA); y
- 20 c) al menos 0,5 % en peso de polímeros de liberación de suciedad (SRP).
14. Una composición líquida isotónica de detergente empaquetada de acuerdo a la reivindicación 13 en la que el líquido es empaquetado como dosis unitarias en película polimérica adaptada para ser insoluble hasta ser añadida al agua de lavado, o en la que los líquidos son suministrados en paquetes plásticos de uso múltiple con un cierre superior o inferior.