(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 646 416**

(51) Int. Cl.:

C11D 3/37	(2006.01)
C11D 3/395	(2006.01)
C11D 3/39	(2006.01)
C11D 1/66	(2006.01)
C11D 17/00	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2012** **E 12167780 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017** **EP 2662436**

(54) Título: **Composición detergente**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.12.2017

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

SCIALLA, STEFANO;
SHOWELL, MICHAEL STANFORD;
HULSKOTTER, FRANK;
BROOKER, ANJU DEEPALI MASSEY;
LIM, PHAN SHEAN;
CUTHBERTSON, MELISSA;
WARD, GLENN STEVEN y
DOBRAWA, RAINER ANTON

(74) Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 646 416 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición detergente

Campo técnico

La presente invención se refiere al sector de los detergentes. En particular, se refiere a una composición detergente para lavavajillas que comprende una polialquilenimina alcoxilada. La composición proporciona una excelente retirada de manchas blanqueables.

Antecedentes de la invención

El formulador de detergente para lavavajillas está continuamente buscando modos de mejorar la eficacia de los detergentes. Los artículos situados en un lavavajillas para el lavado generalmente presentan diferentes tipos de manchas. Las manchas de té y de café son especialmente difíciles de eliminar. El problema es más grave cuando el detergente está exento de fosfato.

El uso de polialquilenpoliaminas en las composiciones limpiadoras es conocido. Tradicionalmente, se han utilizado polialquilenpoliaminas en detergentes para lavado de ropa para proporcionar ventajas de suspensión de suciedad. Las polietileniminas se han utilizado también en composiciones limpiadoras de superficies duras para proporcionar diferentes ventajas. Por ejemplo, el documento WO 2011/051646 describe un método de tratamiento de superficies duras para mejorar la resistencia de la suciedad, especialmente la resistencia a suciedad grasienta, que comprende aplicar a la superficie una composición que comprende una poliamina cuaternizada, un polipropoxilato, un polietoxilato.El documento WO 2010/020765 describe el uso de una composición que comprende una polialquilenimina y/o una sal o derivado de la misma para la prevención de la corrosión de artículos inorgánicos no metálicos durante un proceso de lavado o de aclarado.

El objetivo de la presente invención es proporcionar una composición para lavavajillas que proporciona una retirada de manchas blanqueables mejorada.

El documento WO 2006/108857 se refiere a composiciones para el lavado de ropa y a composiciones limpiadoras que contienen polialquileniminas anfifílicas alcoxiladas solubles en agua que tienen un bloque interno de poli(óxido de etileno) y un bloque externo de óxido de polipropileno.

Sumario de la invención

Según un primer aspecto de la invención, se proporciona una composición detergente para lavavajillas. La composición comprende una polialquilenimina alcoxilada y un sistema blanqueador. La polialquilenimina alcoxilada tiene una cadena principal de tipo polialquilenimina y cadenas alcoxi. La polialquilenimina alcoxilada de la composición de la invención se denomina a veces “la polialquilenimina” en la presente memoria. El término “polialquilenimina alcoxilada” como se utiliza en la presente memoria engloba cualquier alquilenimina alcoxilada que comprenda dos o más unidades repetitivas alquilenimina. Preferiblemente, la polialquilenimina es polietilenimina.

La polialquilenimina alcoxilada tiene un grado de cuaternización del 40 % al 98 % y, especialmente, de aproximadamente el 50 % a aproximadamente el 98 % en peso de la polialquilenimina. Además de la eficacia de blanqueo, el grado de cuaternización parece contribuir a la estabilidad de la polialquilenimina en la composición de la invención; parece especialmente proteger la polialquilenimina frente a agentes oxidantes tales como los blanqueadores, contribuyendo a la estabilidad durante el almacenamiento de la composición.

“Grado de cuaternización” en la presente memoria quiere decir el porcentaje de grupos amino que están permanentemente cuaternizados (y no protonados).

En la polialquilenimina alcoxilada de la composición de la invención:
i) la cadena principal de polialquilenimina representa del 1 % al 40 %, preferiblemente del 1 % al 30 % y, especialmente, del 2 % al 20 % en peso de la polialquilenimina alcoxilada; y
ii) las cadenas alcoxi representan del 60 % al 99 %, preferiblemente de aproximadamente el 50 % a aproximadamente el 95 % y, más preferiblemente, de aproximadamente el 60 % al 90 % en peso de la polialquilenimina alcoxilada.

Los porcentajes de la cadena principal de polialquilenimina y las cadenas alcoxi se calculan con respecto a la polialquilenimina alcoxilada cuaternizada, es decir, incluidos los grupos de cuaternización.

La composición de la invención también comprende un sistema blanqueador que comprende blanqueador y un potenciador del blanqueador. La polialquilenimina de la invención en combinación con sistemas que comprenden

blanqueador y potenciador del blanqueador proporciona excelentes ventajas de blanqueo. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que la polialquilenimina puede formar complejos con especies de blanqueador generadas a partir del sistema de blanqueador, los complejos tienen una carga y configuración estérica que hace que sean transferidos a las superficies manchadas, por lo que la especie del blanqueador puede actuar retirando las manchas *in situ* y no en el seno de la solución limpiadora, que es donde tiene lugar habitualmente. Este mecanismo parece ser muy eficaz para la retirada de manchas, especialmente para la retirada de las manchas de té y café. La relación entre el peso de la cadena principal de polialquilenimina y el peso de las cadenas alcoxi de la polialquilenimina alcoxilada y el grado de cuaternización de la polialquilenimina parece ser crucial para la formación de complejos de especie de blanqueador/polialquilenimina que actuarían selectivamente sobre manchas blanqueables mejorando la eficacia del sistema blanqueador.

En las realizaciones preferidas, las cadenas alcoxi tienen un promedio de aproximadamente 1 a aproximadamente 50, más preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 40, más preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 30 y, especialmente, de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 e, incluso más especialmente, de aproximadamente 4 a aproximadamente 15 unidades alcoxi, preferiblemente unidades etoxi. Preferiblemente, la polialquilenimina es polietilenimina. Se ha descubierto que las composiciones que comprenden polietileniminas que tienen un promedio de aproximadamente 1 a aproximadamente 50, preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 40, más preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 30 y, especialmente, de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 y, aún más preferiblemente, de aproximadamente 4 a aproximadamente 15 unidades etoxi proporcionan excelentes ventajas de blanqueo.

En otras realizaciones, las cadenas alcoxi tienen un promedio de aproximadamente 0 a 30, más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 12, especialmente de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 y, aún más especialmente, de aproximadamente 1 a aproximadamente 8 unidades propoxi. Son especialmente preferidas las polietileniminas alcoxiladas en donde las cadenas alcoxi comprenden una combinación de cadenas etoxi y propoxi, especialmente polietileniminas que comprenden cadenas de 4 a 20 unidades etoxi y de 0 a 6 unidades propoxi.

En realizaciones preferidas, la polialquilenimina alcoxilada se obtiene mediante alcoxilación seguida de cuaternización de una polialquilenimina, en donde la polialquilenimina de partida tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 100 a aproximadamente 60.000, preferiblemente de aproximadamente 200 a aproximadamente 40.000, más preferiblemente de aproximadamente 300 a aproximadamente 10.000 g/mol.

En las realizaciones preferidas, el blanqueador se selecciona del grupo que consiste en blanqueador inorgánico, blanqueador orgánico y mezclas de los mismos. Se ha descubierto que las composiciones que comprenden blanqueador inorgánico, en especial percarbonato sódico, proporcionan buena eficacia de blanqueo.

"Potenciador del blanqueador" en la presente memoria quiere decir cualquier ingrediente que ayude al blanqueador en el proceso de blanqueo, es decir, que mejore la eficacia del blanqueador, proporcionando el mismo blanqueo con un nivel de blanqueador inferior o bien blanqueando mejor con el mismo nivel de blanqueador. El potenciador del blanqueador comprende un catalizador del blanqueador y un activador del blanqueador.

El catalizador del blanqueador es un catalizador del blanqueador de tipo metal en donde el metal es manganeso; se ha descubierto que la eficacia es excelente cuando el metal es manganeso.

Preferiblemente, el activador del blanqueador se selecciona del grupo que consiste en TAED, NOBS, DOBA y mezclas de los mismos. El activador del blanqueador más preferido para su uso en la presente memoria es el TAED.

Se ha descubierto que las composiciones que comprenden sistemas de blanqueador que comprenden percarbonato y catalizador del blanqueador, especialmente un catalizador del blanqueador de tipo manganeso y sistemas que comprenden percarbonato y un activador del blanqueador, especialmente TAED, proporcionan un blanqueo muy bueno. Se ha descubierto también que los sistemas que comprenden percarbonato, catalizador del blanqueador, especialmente catalizador del blanqueador de tipo manganeso, y activador del blanqueador, especialmente TAED, proporcionan un mejor blanqueo.

La composición de la invención da lugar a excelentes ventajas de retirada de manchas blanqueables, incluso cuando está exenta de fosfato. Se obtiene una eficacia especialmente buena cuando la composición comprende un polímero sulfonado.

Las composiciones de la invención podrían ser de cualquier forma, polvo, líquido, etc. Se ha descubierto que una forma de dosis unitaria proporciona una forma de la composición de la invención muy cómoda, evitando la separación que se podría producir si la composición estuviera en forma de polvo o tal vez en forma líquida. Los inconvenientes de separación son especialmente problemáticos en composiciones que comprenden ingredientes en cantidades catalíticas tal como el potenciador del blanqueador.

Según otro aspecto de la invención, se proporciona un método de limpieza de utensilios de cocina/vajilla, cubertería y cristalería en un lavavajillas que comprende la etapa de someter utensilios de cocina/vajilla, cubertería y cristalería manchada, preferiblemente con manchas de té y café, a una solución de lavado que comprende la composición de la invención.

Según el último aspecto de la invención, se proporciona el uso de la composición de la invención para la retirada de manchas blanqueables, preferiblemente manchas de té y café, de utensilios de cocina/vajilla, cubertería y cristalería en lavavajillas.

Descripción detallada de la invención

La presente invención prevé una composición detergente para lavavajillas. La composición comprende una polialquilenimina alcoxilada y un sistema blanqueador y proporciona una retirada mejorada de manchas blanqueables, especialmente manchas de té y café. Se proporciona también un método de lavado automático de vajillas utilizando la composición de la invención y el uso de la composición para la retirada de manchas blanqueables, especialmente manchas de té y café de utensilios de cocina y vajilla, cubertería y cristalería.

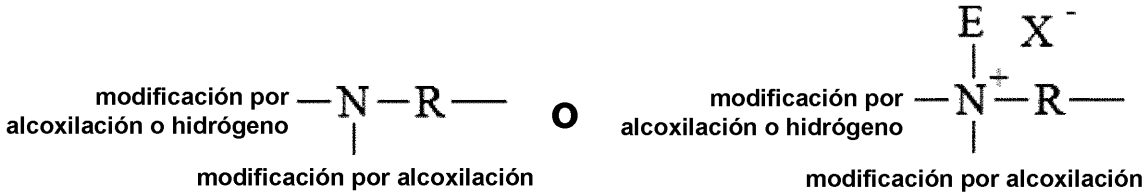
Polialquilenimina alcoxilada

La polialquilenimina alcoxilada preferiblemente comprende polialquilenimina y, más preferiblemente, es una polietilenimina. Preferiblemente, la composición de la invención comprende del 0,1 % a aproximadamente el 5 %, preferiblemente de aproximadamente el 0,2 % a aproximadamente el 3 % en peso de la composición de la polialquilenimina. Preferiblemente, el método de la invención proporciona de aproximadamente 20 a aproximadamente 100 ppm de la polialquilenimina.

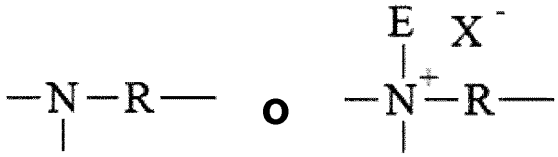
La alcoxilación de la cadena principal de polialquilenimina comprende una o dos modificaciones por alcoxilación en un átomo de nitrógeno, dependiendo de si la modificación se produce en un átomo de nitrógeno interno o en un átomo de nitrógeno terminal, en la cadena principal de polialquilenimina, comprendiendo la alcoxilación la sustitución de un átomo de hidrógeno en una polialquilenimina por una cadena monoalcoxileno o polialcoxileno que tiene preferiblemente un promedio de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 unidades alcoxi por modificación, en donde la unidad alcoxi terminal de la cadena polialcoxileno está terminalmente protegida con hidrógeno, un alquilo C1-C4 o mezclas de los mismos. Además, cada átomo de nitrógeno en la polialquilenimina alcoxilada puede llevar sustituyentes alquilo, alquilarilo o arilo saturados o insaturados, lineales o ramificados, o combinaciones de los mismos, preferiblemente sustituyentes bencilo y/o sustituyentes alquilo, arilo o alquilarilo C1-C12, preferiblemente C1-C4, dando lugar a una carga neutra o catiónica en cada átomo de nitrógeno dependiendo de su número total de sustituyentes. Estas modificaciones pueden dar lugar a la cuaternización permanente de los átomos de nitrógeno de la cadena principal de polialquilenimina. El grado de cuaternización permanente puede ser del 40 % al 98 % de los átomos de nitrógeno de la cadena principal de polialquilenimina.

Preferiblemente, todos los átomos de nitrógeno comprenderían modificación o modificaciones por alcoxilación, aunque puede ser posible tener polialquileniminas en donde solo se ha alcoxilado parte de los átomos de nitrógeno.

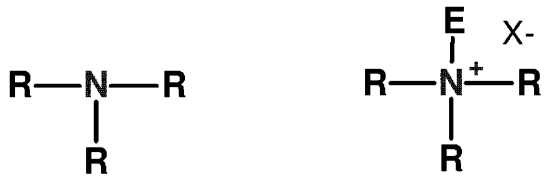
En la presente memoria se muestran ejemplos de posibles modificaciones; las modificaciones corresponden a los átomos de nitrógeno terminales de la cadena principal de polietilenimina, donde R representa un separador de etileno y E representa una unidad alquilo C_1-C_{12} y X^- representa un contraión adecuado soluble en agua, tal como cloro, bromo, yodo, sulfato (es decir, –O-SO3H o –O-SO3-), alquilarilsulfonato tal como metilsulfonato, arilsulfonato tal como tolilsulfonato, y alquilsulfato, tal como metosulfato (es decir, –O-SO2-OMe)).



Se muestran ejemplos de posibles modificaciones; las modificaciones corresponden a los átomos de nitrógeno internos en la cadena principal de polietilenimina, donde R representa un espaciador de etileno y E representa una unidad alquilo C_1-C_{12} y X- representa un contraión soluble en agua adecuado.

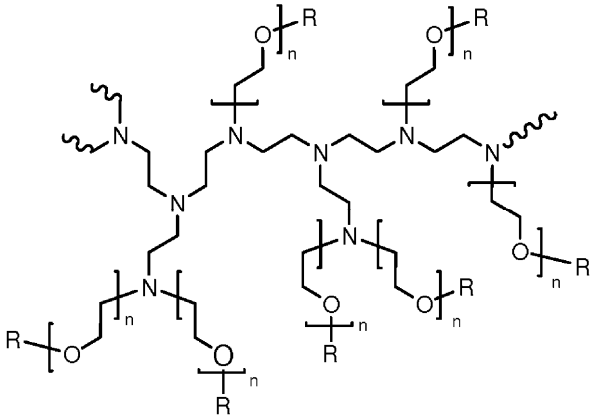


También, por ejemplo, aunque no de forma limitativa, se muestran a continuación posibles modificaciones en átomos de nitrógeno internos en la cadena principal de polietilenimina, donde R representa un espaciador de etileno, E representa una unidad alquilo C_1-C_{12} y X- representa un contraión soluble en agua adecuado.

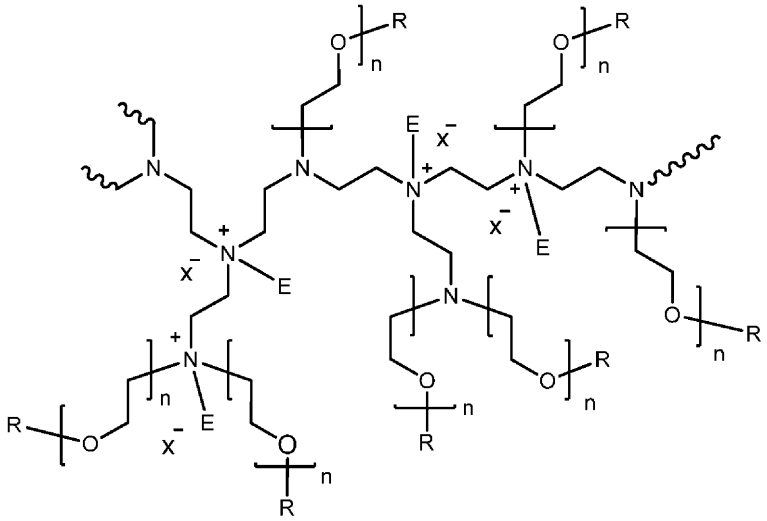


La modificación de tipo alcoxilación de la cadena principal de polialquilenimina puede comprender la sustitución de un átomo de hidrógeno por una cadena de polialcoxileno que tiene un promedio de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 unidades alcoxi, preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 40 unidades alcoxi, más preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 30 unidades, y especialmente de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 unidades alcoxi. Las unidades alcoxi se seleccionan preferiblemente de etoxi (EO), 1,2-propoxi (1,2-PO), butoxi (BO), y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, la cadena de polialcoxileno se selecciona de unidades etoxi y una combinación de unidades etoxi y propoxi. Más preferiblemente, la cadena polialcoxileno comprende unidades etoxi en un grado promedio de aproximadamente 1 a aproximadamente 50, más preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 40 y, especialmente, de aproximadamente 3 a 20. Se ha descubierto que las polialquileniminas que comprenden este grado de unidades etoxi son las que proporcionan la mejor eficacia en términos de retirada de manchas blanqueables, especialmente manchas de té y café. También se prefieren en términos de retirada de manchas blanqueables las cadenas polialcoxileno que comprenden una mezcla de cadenas etoxi y propoxi; preferiblemente la cadena polialcoxileno comprende unidades etoxi en un promedio de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 y, más preferiblemente, unidades propoxi en un grado promedio de aproximadamente 0 a aproximadamente 10, más preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 unidades etoxi y de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 unidades propoxi.

Un ejemplo de una polietileniminaa alcoxilada preferida tiene la estructura general de fórmula (I) o una versión cuaternizada (II):



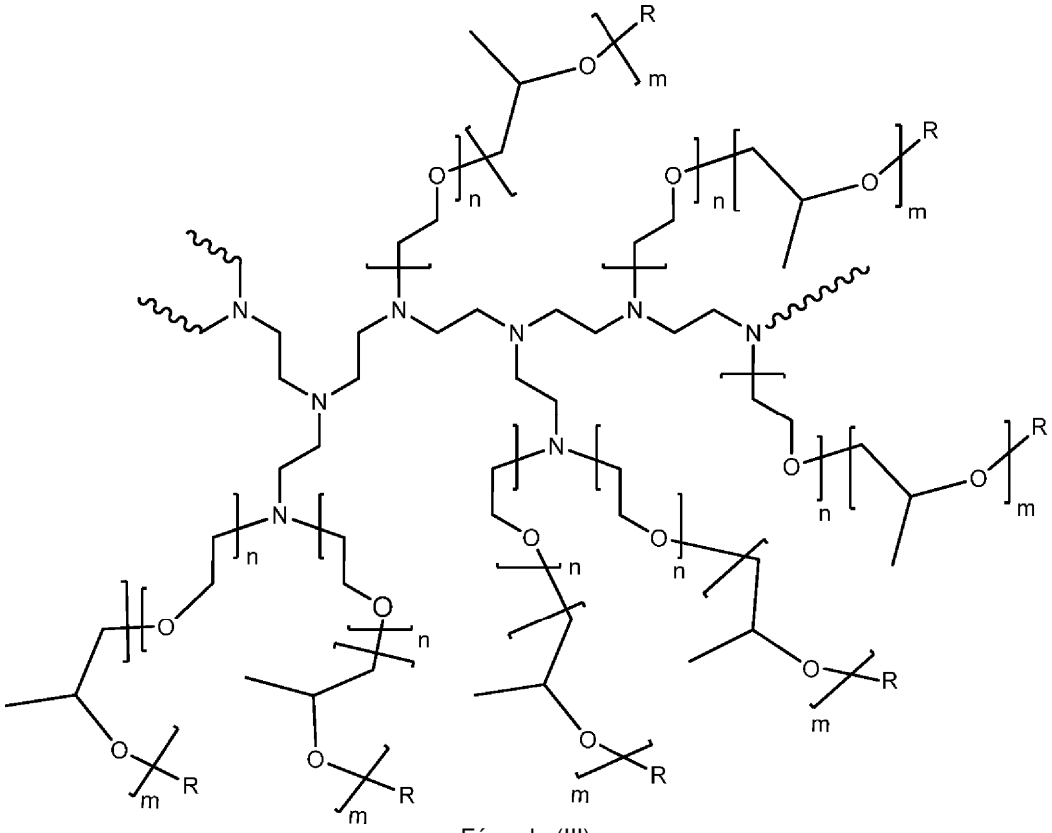
Fórmula (I) – no cuaternizado



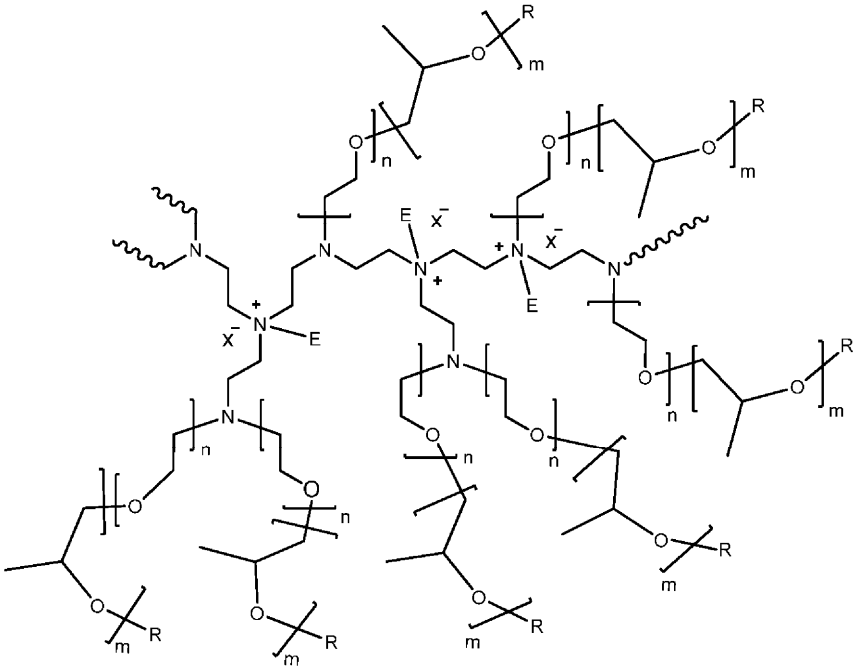
Fórmula (II)– cuaternizado

en donde la cadena principal de polietilenimina tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 600 a aproximadamente 5.000 g/mol, n de la fórmula (I) o (II) tiene un promedio de 3 a 20 y R de la fórmula (I) se selecciona de hidrógeno, un alquilo C_1-C_4, o bencilo, y mezclas de los mismos. El grado de cuaternización de la cadena principal de polialquilenimina de fórmula (II) puede ser de al menos el 70 %, o más, de los átomos de nitrógeno de la cadena principal de polialquilenimina.

Otra polietilenimina preferida tiene la fórmula general de fórmula (III), con la versión cuaternizada mostrada en la fórmula (IV):



Fórmula (III)



Fórmula (IV) - cuaternizado

en donde la cadena principal de polietilenimina tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 600 a aproximadamente 5.000 g/mol, n de las fórmulas (III) o (IV) tiene un promedio de 7, m de las fórmulas (III) y (IV) tiene un promedio de 1 y R de las fórmulas (III) y (IV) se selecciona de hidrógeno, un alquilo C_1-C_4, y mezclas de los mismos. Las polialquileniminas adecuadas para la composición de la invención se pueden preparar, por ejemplo, polimerizando etilenimina en presencia de un catalizador tal como dióxido de carbono, bisulfito sódico, ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno, ácido clorhídrico, ácido acético, y similares.

Las polialquileniminas alcoxiladas se pueden preparar de un modo conocido mediante la reacción de polialquileniminas con unidades alcoxi; el proceso se describiría en la presente memoria para la alcoxilación de polioxietilenimina.

Un procedimiento preferido consiste en llevar a cabo inicialmente solo una etoxilación incipiente de la polialquilenimina en una primera etapa. En esta etapa, la polialquilenimina se hace reaccionar solamente con una parte de la cantidad total de óxido de etileno utilizada, que corresponde a aproximadamente 1 mol de óxido de etileno por mol de unidad NH. Esta reacción se lleva a cabo en general en ausencia de un catalizador en solución acuosa a una temperatura de reacción de aproximadamente 70 a aproximadamente 200 °C y, preferiblemente, de aproximadamente 80 a aproximadamente 160 °C. Esta reacción se puede realizar a una presión de hasta aproximadamente 1 MPa (10 bar) y, en particular, de hasta aproximadamente 0,8 MPa (8 bar).

En una segunda etapa, la etoxilación adicional se lleva posteriormente a cabo mediante reacción posterior con la cantidad restante de óxido de etileno. La etoxilación adicional se lleva a cabo de forma típica en presencia de un catalizador básico. Ejemplos de catalizadores adecuados son los hidróxidos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos tales como hidróxido sódico, hidróxido de potásico e hidróxido de calcio, alcóxidos de metales alcalinos, en particular alcóxidos C_1-C_4 de sodio y potasio, tales como metóxido de sodio, etóxido de sodio y terc-butóxido de potasio, hidruros de metales alcalinos y metales alcalinotérreos tales como hidruro de sodio e hidruro de calcio, y carbonatos de metales alcalinos tales como carbonato sódico y carbonato de potasio. Se da preferencia a los hidróxidos de metales alcalinos y a los alcóxidos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, dándose preferencia particular al hidróxido de potasio y al hidróxido sódico. Las cantidades típicas a usar en la base son del 0,05 % al 10 % en peso, en particular del 0,5 al 2 % en peso, con respecto a la cantidad total de polialquilenimina y óxido de alquileno.

La etoxilación adicional se puede llevar a cabo en sustancia (variante a)) o en un disolvente orgánico (variante b)). En la variante a), la solución acuosa de la polialquilenimina incipientemente etoxilada obtenida en la primera etapa, tras la adición del catalizador, se deshidrata inicialmente. Esto puede llevarse a cabo de un modo sencillo calentando a una temperatura de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 150 °C y eliminando el agua por destilación a una presión reducida de aproximadamente 0,001 MPa a aproximadamente 0,05 MPa (de aproximadamente 0,01 bar a aproximadamente 0,5 bar). La reacción posterior con el óxido de etileno se realiza de forma típica a una temperatura de reacción de aproximadamente 70 a aproximadamente 200 °C y, preferiblemente, de aproximadamente 100 a aproximadamente 180 °C. La posterior reacción con el óxido de alquileno se realiza de forma típica a una presión de

hasta aproximadamente 1 MPa (10 bar) y en particular de hasta 0,8 MPa (8 bar). El tiempo de reacción de la posterior reacción con el óxido de etileno es, generalmente, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 4 horas.

Son disolventes orgánicos adecuados para la variante b), en particular, los disolventes orgánicos apróticos polares y no polares. Los ejemplos de disolventes apróticos no polares especialmente adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos y aromáticos tales como hexano, ciclohexano, tolueno y xileno. Los ejemplos de disolventes apróticos polares especialmente adecuados son éteres, en particular éteres cíclicos tales como tetrahidrofurano y dioxano, N,N-dialquilamidas tales como dimetilformamida y dimetilacetamida, y N-alquillactamas tales como N-metilpirrolidona. Por supuesto, es también posible usar mezclas de estos disolventes orgánicos. Son disolventes orgánicos preferidos el xileno y el tolueno.

En la variante b) la solución obtenida en la primera etapa, tras la adición del catalizador y del disolvente, se deshidrata inicialmente, lo que se lleva a cabo de forma ventajosa separando el agua a una temperatura de aproximadamente 120 °C a aproximadamente 180 °C, preferiblemente con ayuda de una corriente de nitrógeno suave. La reacción posterior con el óxido de alquileno puede realizarse como en la variante a). En la variante a), la polialquilenimina alcoxilada se obtiene directamente en sustancia y se puede convertir si se desea en una solución acuosa. En la variante b), el disolvente orgánico de forma típica se elimina y sustituye por agua. Los productos pueden, por supuesto, también aislarse físicamente.

La cuaternización de las polietileniminas alcoxiladas se consigue preferiblemente introduciendo alquilo, arilo o alquilarilo C_1-C_{12}, y se puede llevar a cabo de modo habitual por reacción con los correspondientes haluros y dialquilsulfatos de alquilo y alquilarilo, como se describe, por ejemplo, en WO2009060059.

La cuaternización de las polietileniminas etoxiladas se consigue preferiblemente haciendo reaccionar las aminas con al menos un compuesto alquilante, que se selecciona de los compuestos de la fórmula EX, en donde E es alquilo, arilo o alquilo C1-C12, y X es un grupo saliente, que se puede sustituir por nitrógeno (y óxido de alquileno C2-C6, especialmente óxido de etileno u óxido de propileno).

Los grupos salientes X adecuados son halógeno, especialmente cloro, bromo o yodo, sulfato (es decir, –O SO3H o –O SO3-), alquilarilsulfonato tal como metilsulfonato, arilsulfonato, tal como tolilsulfonato, y alquilsulfato, tal como metosulfato (es decir, –O SO2 OMe). Los agentes alquilantes EX son haluros de alquilo C1-C12, bisulfatos (alquilo C1-C12) y haluros de bencilo. Los ejemplos de dichos agentes alquilantes son cloruro de etilo, bromuro de etilo, cloruro de metilo, bromuro de metilo, cloruro de bencilo, sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo.

La cantidad de agente alquilante determina la cantidad de cuaternización de los grupos amino del polímero. La cantidad de cuaternización se puede calcular a partir de la diferencia del número de amina en la amina no cuaternizada y en la amina cuaternizada.

El número de amina se puede determinar según el método descrito en la norma DIN 16945.

La reacción se puede llevar a cabo sin ningún disolvente; sin embargo, se puede usar un disolvente o diluyente como agua, acetonitrilo, dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona, etc. La temperatura de reacción está normalmente en el intervalo de 10 °C a 150 °C y es preferiblemente de 50 °C a 110 °C.

Todos los pesos moleculares relacionados con la polialquilenimina alcoxilada de la composición de la invención son pesos moleculares promedio en peso expresados como gramos/mol, salvo que se indique lo contrario. El peso molecular se puede medir utilizando cromatografía de filtración en gel.

<u>Determinación del peso molecular</u>:

El peso molecular se determina en forma de peso molecular promedio en peso (M_w) mediante cromatografía de filtración en gel (GPC) usando una configuración de columnas GPC en serie HEMA Bio linear, 40•8 mm10 µm, HEMA Bio 100, 300•8 mm, 10 µm, HEMA Bio 1000, 300•8 mm, 10 µm y HEMA Bio 10000, 300•8 mm, 10 µm, (obtenida de PSS Polymer Standards Service GmbH, Mainz, Alemania). El eluyente es ácido fórmico acuoso al 1,5 %, el flujo es de 1 cm^3/min (1 ml/min), el volumen inyectado es de 20 µl, la concentración de muestra es de 1 %. El método se calibra con un patrón Pullulan (MW 342 – 1.660.000 g/mol, obtenido de PSS Polymer Standards Service GmbH, Mainz, Alemania).

Preferiblemente, la polialquilenimina está exenta de otras unidades alquilenóxido diferentes de etoxi y propoxi.

Ejemplo de síntesis

Ejemplo 1: Síntesis de PEI5000 + 7EO/NH, cuaternizado en un 50 % con sulfato de dimetilo

a) PEI5000+1EO/NH

En un autoclave de 3,5 l, se calentaron 2.568,0 g de una polietilenimina 5000 (peso molecular promedio M_w de 5.000, solución en agua al 50 %) a 80 °C y se purgó tres veces con nitrógeno hasta una presión de 0,5 MPa (5 bares). Tras aumentar la temperatura hasta 110 °C, se añadieron 1.314,2 g de óxido de etileno en porciones hasta alcanzar 0,7 MPa (7 bares). Para completar la reacción, la mezcla se dejó reaccionar posteriormente durante 2 h a 110 °C. La mezcla de reacción se sometió a arrastre con nitrógeno, y los compuestos volátiles se eliminaron a vacío a 70 °C. La temperatura se aumentó a 90-110 °C y la mezcla se deshidrató durante 2 horas a vacío.

Se obtuvieron 2.580,0 g de polietilenimina 5000 con 1 mol de óxido de etileno por mol de NH en forma de un aceite viscoso de color marrón oscuro (Valor de amina: 512 mg KOH/g).

b) PEI5000+7EO/NH

En un autoclave de 5 l, se calentaron a 80 °C 997,6 g del producto obtenido en el Ejemplo 1 a) y 29,9 g de una solución acuosa de hidróxido de potasio al 50 % en peso y se purgó tres veces con nitrógeno. La mezcla se deshidrató a 120 °C y a un vacío de 1 kPa (10 mbar) durante 2 h. Tras retirar el vacío con nitrógeno, la temperatura aumentó a 140 °C y se añadieron 3027,2 g de óxido de etileno en porciones hasta 0,7 MPa (7 bares). Para completar la reacción la mezcla se dejó reaccionar posteriormente durante 2 h a 120 °C. La mezcla de reacción se sometió a arrastre con nitrógeno, y los compuestos volátiles se eliminaron a vacío a 70 °C.

Se obtuvieron 4.040,0 g de polietilenimina 5000 con 7 moles de óxido de etileno por mol de NH en forma de un líquido viscoso de color marrón (Valor de amina: 137,4 mg KOH/g; pH de una solución acuosa al 10 % en peso: 11,7; viscosidad (70 °C): 325 mPas).

c) PEI5000+7EO/NH, cuaternizado en un 50 % con sulfato de dimetilo

En un recipiente de reacción de 2 l, se calentaron 1.500,0 g del producto del Ejemplo 1 b) a 70-75 °C bajo una corriente constante de nitrógeno. Se añadieron 232,0 g de sulfato de dimetilo durante 2 h. La mezcla de reacción se agitó durante 2 h más a 75 °C.

Se obtuvieron 1.720,0 g de un sólido de color marrón claro (Valor de amina: 63,3 mg KOH/g; pH de una solución acuosa al 10 % en peso: 7,8; Viscosidad (70 °C): 838 mPas).

Ejemplo 2: Síntesis de PEI600 + 10EO/NH, cuaternizado en un 75 % con sulfato de dimetilo

a) PEI600+1EO/NH

En un autoclave de 3,5 l, se calentaron 1.328,5 g de una polietilenimina 600 (peso molecular promedio M_w de 600) y 66,4 g de agua a 80 °C y se purgó tres veces con nitrógeno hasta alcanzar una presión de 0,5 MPa (5 bares). Tras aumentar la temperatura hasta 120 °C, se añadieron 1.359,4 g de óxido de etileno en porciones hasta alcanzar 0,7 MPa (7 bares). Para completar la reacción, la mezcla se dejó reaccionar posteriormente durante 2 h a 120 °C. La mezcla de reacción se sometió a arrastre con nitrógeno, y los compuestos volátiles se eliminaron a vacío a 70 °C. La temperatura se aumentó a 90-110 °C y la mezcla se deshidrató durante 2 horas a vacío.

Se obtuvieron 2.688,0 g de polietilenimina 600 con 1 mol de óxido de etileno por mol de NH en forma de un aceite viscoso de color amarillo (Valor de amina: 549 mg KOH/g; pH de una solución acuosa al 1 % en peso: 11,06).

b) PEI600+10 EO/NH

En un autoclave de 5 l, se calentaron a 80 °C 704,5 g del producto obtenido en el Ejemplo 1 a) y 21,1 g de una solución acuosa de hidróxido de potasio al 50 % en peso y se purgó tres veces con nitrógeno. La mezcla se deshidrató a 120 °C y a un vacío de 1 kPa (10 mbar) durante 2 h. Tras retirar el vacío con nitrógeno, la temperatura aumentó a 145 °C y se añadieron 3.206,7 g de óxido de etileno en porciones hasta alcanzar 0,7 MPa (7 bares). Para completar la reacción la mezcla se dejó reaccionar posteriormente durante 2 h a 120 °C. La mezcla de reacción se sometió a arrastre con nitrógeno, y los compuestos volátiles se eliminaron a vacío a 70 °C.

Se obtuvieron 3.968,0 g de polietilenimina 600 con 10 moles de óxido de etileno por mol de NH en forma de un líquido viscoso de color marrón (Valor de amina: 101,5 mg KOH/g; pH de una solución acuosa al 10 % en peso: 11,6).

c) PEI600+10 EO/NH, cuaternizada al 75 % con sulfato de dimetilo

En un recipiente de reacción de 0,5 l, se calentaron 120,0 g del producto del Ejemplo 1 b) a 70-75 °C bajo una corriente constante de nitrógeno. Se añadieron 20,5 g de sulfato de dimetilo durante 15 min. La mezcla de reacción se agitó durante 2 h más a 75 °C. Se añadió 1,0 g de NaOH (50 % en agua) para ajustar el pH.

Se obtuvieron 110,0 g de un sólido de color marrón claro (Valor de amina: 23,5 mg KOH/g; pH de una solución acuosa al 10 % en peso: 9,3).

Ejemplo 3: Síntesis de PEI600 + 7EO/NH, cuaternizado en un 75 % con sulfato de dimetilo

a) PEI600+7 EO/NH

En un autoclave de 2 l, se calentaron a 80 °C 261,0 g del producto obtenido en el Ejemplo 1 a) y 7,8 g de una solución acuosa de hidróxido de potasio al 50 % en peso y se purgó tres veces con nitrógeno. La mezcla se deshidrató a 120 °C y a un vacío de 1 kPa (10 mbar) durante 2 h. Tras retirar el vacío con nitrógeno, la temperatura aumentó a 145 °C y se añadieron 792,0 g de óxido de etileno en porciones hasta 0,7 MPa (7 bares). Para completar la reacción la mezcla se dejó reaccionar posteriormente durante 2 h a 120 °C. La mezcla de reacción se sometió a arrastre con nitrógeno, y los compuestos volátiles se eliminaron a vacío a 70 °C.

Se obtuvieron 1.056,0 g de polietilenimina 600 con 7 moles de óxido de etileno por mol de NH en forma de un líquido viscoso de color marrón (Valor de amina: 147,8 mg KOH/g; pH de una solución acuosa al 10 % en peso: 11,6).

b) PEI600+7 EO/NH, cuaternizado en un 75 % con sulfato de dimetilo

En un recipiente de reacción de 0,5 l, se calentaron 250,0 g del producto del ejemplo 2 a) a 70-75 °C bajo una corriente constante de nitrógeno. Se añadieron 58,4 g de sulfato de dimetilo durante 15 min. La mezcla de reacción se agitó durante 2 h más a 75 °C.

Se obtuvieron 299,0 g de un sólido de color marrón claro (Valor de amina: 35,84 mg KOH/g; pH de una solución acuosa al 10 % en peso: 6,0; Índice de color de yodo (10 % en agua): 4,0).

Sistema blanqueador

Los blanqueadores inorgánicos y orgánicos son adecuados para su uso en la presente memoria. Los blanqueadores inorgánicos incluyen sales perhidratadas tales como sales de perborato, percarbonato, perfosfato, persulfato y persilicato. Las sales inorgánicas perhidratadas son normalmente sales de metales alcalinos. La sal inorgánica de perhidrato puede incluirse como sólido cristalino sin ninguna otra protección adicional. De forma alternativa, la sal puede estar recubierta.

Los percarbonatos de metal alcalino, particularmente el percarbonato sódico, es el blanqueador preferido para su uso en la presente memoria. El percarbonato se incorpora con máxima preferencia a los productos en una forma recubierta que proporciona estabilidad al producto.

El peroximonopersulfato de potasio es otra sal perhidratada inorgánica de utilidad en la presente memoria.

Los blanqueadores orgánicos típicos son los peroxiácidos orgánicos, especialmente el ácido diperoxidodecanodioco, el ácido diperoxitetradecanodioico y el ácido diperoxihexadecanodioico. El ácido monodiperazelaico y el ácido diperazelaico y el ácido monodiperbrasílico y el ácido diperbrasílico son también adecuados en la presente invención. Los peróxidos de diacilo y tetraacilo, por ejemplo, el peróxido de dibenzoílo y el peróxido de dilauroílo, son otros peróxidos orgánicos que se pueden utilizar en el contexto de la invención.

Los blanqueadores orgánicos típicos adicionales incluyen los peroxiácidos, siendo ejemplos particulares los alquilperoxiácidos y los arilperoxiácidos. Los representantes preferidos son (a) ácido peroxibenzoico y sus derivados de anillo sustituido, como los ácidos alquilperoxibenzoicos, pero también ácido peroxi-α-naftoico y monoperftalato de magnesio, (b) peroxiácidos alifáticos o alifáticos sustituidos, tales como ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico, ácido ε-ftalimidoperoxicaproico, ácido [ftaloiminoperoxihexanoico (PAP)], ácido o-carboxibenzamidoperoxicaproico, ácido N-nonenilamidoperadípico, y N-nonenilamidopersuccinatos, y (c) ácidos peroxidicarbonílicos alifáticos y aralifáticos, tales como ácido 1,12-diperoxicarboxílico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxisebácico, ácido diperoxibrasílico, los ácidos diperoxiftálicos, ácido 2-decildiperoxibutano-1,4-dioico, N,N-tereftaloildi(ácido 6-aminopercaproico).

Preferiblemente, el nivel de blanqueador en la composición de la invención es de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 20 % más preferiblemente de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 15 %, aún más preferiblemente de aproximadamente el 3 % a aproximadamente el 12 % y, especialmente, de aproximadamente el 4 a aproximadamente el 10 %, en peso de la composición.

Activadores del blanqueador

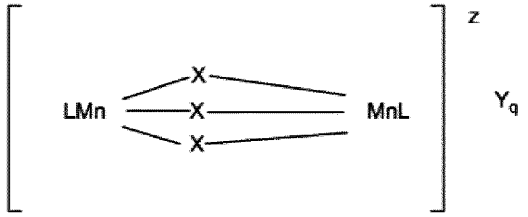
Los activadores de blanqueamiento son, típicamente, precursores perácidos orgánicos que mejoran la acción blanqueadora durante la limpieza a temperaturas de 60 °C y menores. Los activadores del blanqueador adecuados para su uso en la presente memoria incluyen compuestos que, en condiciones de perhidrólisis, proporcionan ácidos peroxicarboxílicos alifáticos que tienen preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono, en particular de 2 a 10 átomos de carbono, y/o ácido perbenzoico opcionalmente sustituido. Las sustancias adecuadas contienen grupos O-acilo y/o N-acilo del número de átomos de carbono especificado y/o grupos benzoilo opcionalmente sustituidos. Se da preferencia a aliquilendiaminas poliaciladas, en particular tetraacetiletilendiamina (TAED), derivados acilados de triazina, en particular 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en particular tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimidas, en particular N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, en particular n-nonanoil- o isononanoiloxibenzenosulfonato (n-NOBS o iso-NOBS), ácido decanoiloxibenzoico (DOBA), anhídridos carboxílicos, en particular anhídrido ftálico, alcoholes polihidroxilados acilados, en particular triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano y también citrato de trietilacetilo (TEAC). Los activadores del blanqueador están a un nivel de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 10 %, preferiblemente de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 5 % y, más preferiblemente, de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 4 %, en peso de la composición total.

Catalizador del blanqueador

La composición de la presente memoria contiene un catalizador del blanqueador que contiene un metal. El catalizador del blanqueador que contiene metal es un catalizador del blanqueador que contiene manganeso.

Los catalizadores del blanqueador preferidos para su uso en la presente invención incluyen el triazaciclononano de manganeso y complejos relacionados (US-A-4246612, US-A-5227084); y, bispiridilamina de Mn y complejos relacionados (US-A-5114611). Una descripción completa de los catalizadores del blanqueador de manganeso adecuados para su uso en la presente memoria se puede encontrar en el documento WO 99/06521, página 34, línea 26 a página 40, línea 16.

En la composición de la invención se usan catalizadores del blanqueador de manganeso. Los catalizadores en combinación con la polialquilenimina proporcionan los mejores resultados en términos de retiradas de manchas blanqueables. Un catalizador especialmente preferido para usar en la presente memoria es un complejo de manganeso dinuclear que tiene la fórmula general:



en donde Mn es manganeso que puede estar, individualmente, en el III o IV estado de oxidación; cada x representa una especie de coordinación o de unión con puente seleccionada del grupo que consiste en H2O, O22-, O2-, OH-, HO2-, SH-, S2-, >SO, Cl-, N3-, SCN-, RCOO-, NH2- y NR3, en donde R es H, alquilo o arilo (opcionalmente sustituido); L es un ligando que consiste en una molécula orgánica que contiene un número de átomos de nitrógeno que se coordina mediante todos o algunos de sus átomos de nitrógeno a los centros de manganeso; z indica la carga del complejo y es un número entero que puede ser positivo o negativo; Y es un contraión monovalente o multivalente, que da lugar a neutralidad de carga, la cual depende de la carga z del complejo; y q = z/[carga Y].

Los complejos de manganeso preferidos son aquellos en donde x es CH_3COO^- o O^2, o mezclas de los mismos, con máxima preferencia en donde el manganeso está en el IV estado de oxidación y x es O^{2-}. Los ligandos preferidos son los que se coordinan mediante tres átomos de nitrógeno a uno de los centros de manganeso, siendo preferiblemente de naturaleza macrocíclica. Son especialmente preferidos los siguientes ligandos:

(1) 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me-TACN); y
(2) 1,2,4,7-tetrametol-1,4,7-triazaciclononano, (Me-Me TACN).

El tipo de contraión Y para la neutralidad de carga no es decisivo para la actividad del complejo y se puede seleccionar, por ejemplo, de cualquiera de los siguientes contraiones: cloruro; sulfato; nitrato; sulfato de metilo; aniones tensioactivos, tales como los alquilsulfatos de cadena larga, alquilsulfonatos, alquilbencenosulfonatos, tosilato, trifluorometilsulfonato, perclorato (ClO_4^-), BPh_4^-, y PF_6^-', aunque algunos contraiones son más preferidos que otros por razones de propiedad y seguridad del producto.

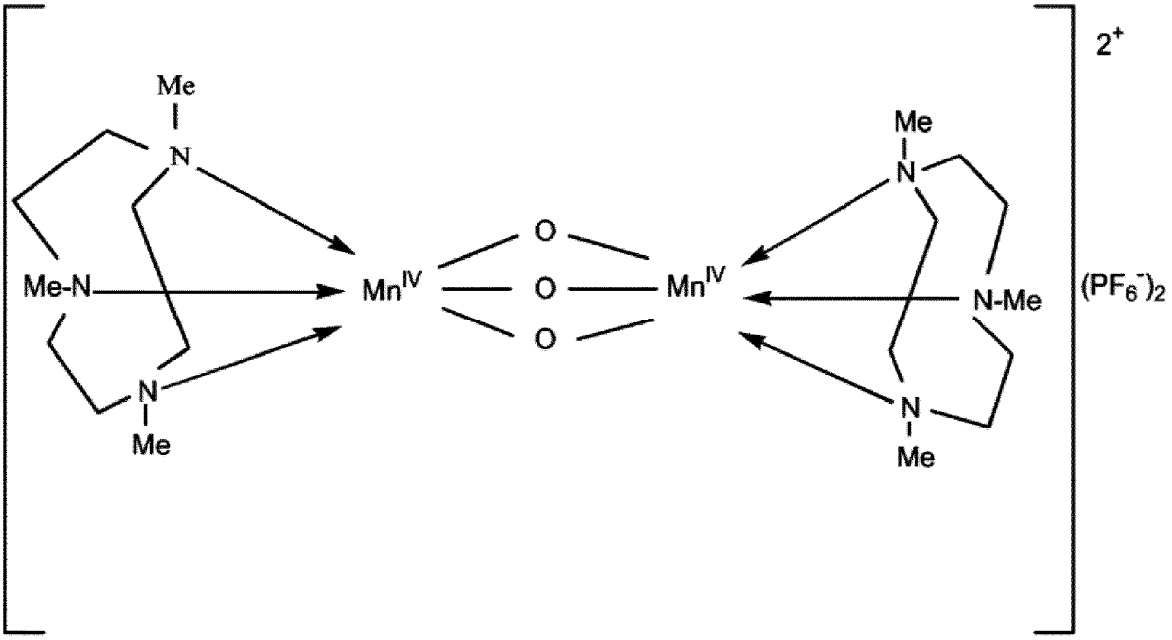
Por consiguiente, los complejos de manganeso preferidos útiles en la presente invención son:

(I) $[(Me\text{-}TACN)Mn^{IV}(Âμ\text{-}0)_3Mn^{IV}(Me\text{-}TACN)]^{2+}(PF_6^-)_2$
(II) $[(Me\text{-}MeTACN)Mn^{IV}(Âμ\text{-}0)_3Mn^{IV}(Me\text{-}MeTACN)]^{2+}(PF_6^-)_2$
(III) $[(Me\text{-}TACN)Mn^{III}(Âμ\text{-}0)(Âμ\text{-}OAc)_2Mn^{III}(Me\text{-}TACN)]^{2+}(PF_6^-)_2$
(IV) $[(Me\text{-}MeTACN)Mn^{III}(Âμ\text{-}0)(Âμ\text{-}OAc)_2Mn^{III}(Me\text{-}MeTACN)]^{2+}(PF_6^-)_2$

que en adelante se pueden abreviar como:

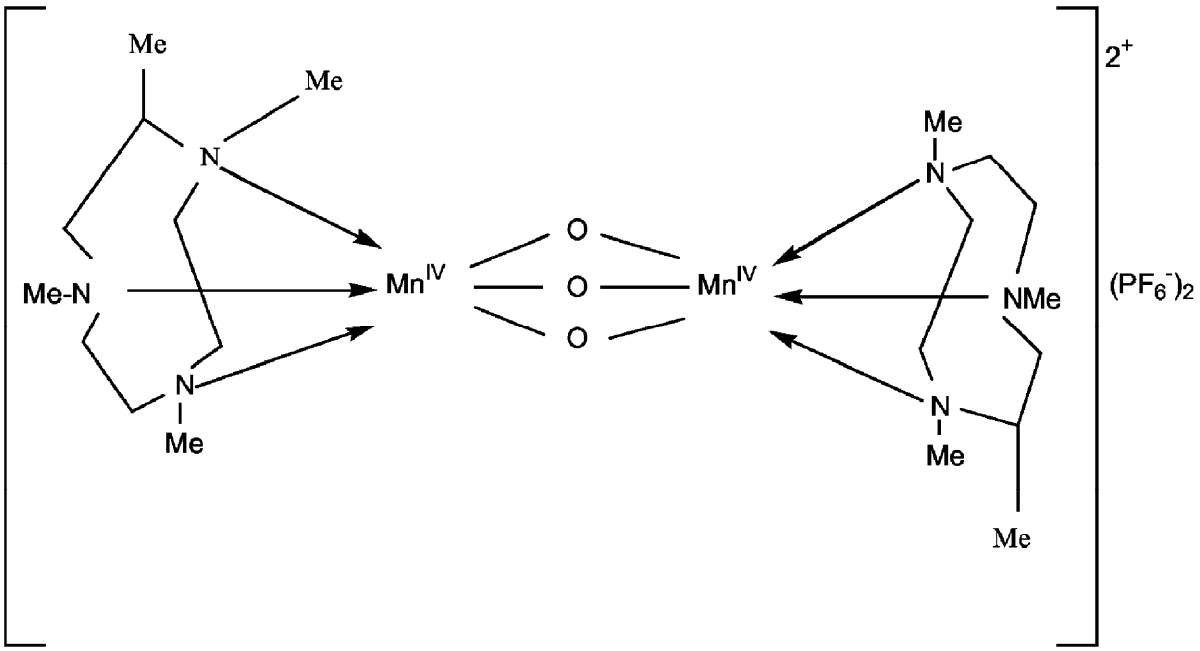
(I) $[Mn^{IV}{}_2(Âμ\text{-}0)_3(Me\text{-}TACN)_2]\ (PF_6)_2$
(II) $[Mn^{IV}{}_2(Âμ\text{-}0)_3(Me\text{-}MeTACN)_2]\ (PF_6)_2$
(III) $[Mn^{III}{}_2(Âμ\text{-}0)\ (Âμ\text{-}OAc)_2(Me\text{-}TACN)_2]\ (PF_6)_2$
(IV) $[Mn^{III}{}_2(Âμ\text{-}0)\ (Âμ\text{-}OAc)_2(Me\text{-}TACN)_2](PF_6)_2$

La estructura de I se indica a continuación:



abreviada como $[Mn^{IV}{}_2(Âμ\text{-}0)_3(Me\text{-}TACN)_2]\ (PF_6)_2$.

La estructura de II se indica a continuación:



abreviada como $[Mn^{IV}_2(Âμ\text{-}0)_3(Me\text{-}MeTACN)_2]\ (PF_6)_2$

Obsérvese que los complejos de manganeso se describen también en EP-A-0458397 y EP-A-0458398 como catalizadores del blanqueador y de oxidación inusualmente eficaces. En la siguiente descripción de la invención se denominarán simplemente "catalizador".

Los catalizadores del blanqueador incluidos en las composiciones de la invención están en un nivel preferido de aproximadamente el 0,001 % a aproximadamente el 10 %, preferiblemente de aproximadamente el 0,05 % a aproximadamente el 2 % en peso de la composición total.

Composición detergente para lavavajillas

La composición detergente puede comprender además de la polialquilenimina alcoxilada y del sistema blanqueador, uno o más componentes activos de detergente que se pueden seleccionar de tensioactivos, enzimas, coadyuvantes de secado, agentes para el cuidado de los metales, etc.

Tensioactivo

Los tensioactivos adecuados para su uso en la presente memoria incluyen tensioactivos no iónicos; preferiblemente, las composiciones están exentas de otros tensioactivos. Tradicionalmente, los tensioactivos no iónicos se han utilizado en lavavajillas con fines de modificación de superficie, en particular para el descolgamiento para evitar la formación de películas y cercos, y para mejorar el brillo. Se ha descubierto que los tensioactivos no iónicos pueden también ayudar a evitar la redeposición de la suciedad.

Preferiblemente, la composición de la invención comprende un tensioactivo no iónico o un sistema de tensioactivo no iónico, más preferiblemente el tensioactivo no iónico o un sistema de tensioactivo no iónico tiene una temperatura de inversión de fase, medida a una concentración de 1 % en agua destilada, entre 40 y 70 ºC, preferiblemente entre 45 y 65 ºC. Por un "sistema de tensioactivo no iónico" se entiende en la presente memoria una mezcla de uno o más tensioactivos no iónicos. Son preferidos para su uso en la presente memoria los sistemas de tensioactivos no iónicos. Parece que presentan propiedades de limpieza y acabado mejoradas, y una mejor estabilidad en el producto que los tensioactivos no iónicos individuales.

La temperatura de inversión de fase es la temperatura por debajo de la cual un tensioactivo, o una mezcla de los mismos, se reparte preferiblemente en la fase acuosa como micelas hinchadas de aceite, y por encima de la cual se reparte preferiblemente en la fase oleosa como micelas inversas hinchadas de agua. La temperatura de inversión de fase se puede determinar visualmente identificando la temperatura a la que aparece la turbidez.

La temperatura de inversión de fase de un tensioactivo o sistema no iónico puede determinarse del siguiente modo: se prepara una solución que contiene 1 % del tensioactivo o mezcla correspondiente en peso de la solución en agua destilada. La solución se agita suavemente antes del análisis de la temperatura de inversión de fase para garantizar que el proceso se lleva a cabo en equilibrio químico. La temperatura de inversión de fase se toma en un baño termostático sumergiendo las soluciones en tubos de ensayo de vidrio precintados de 75 mm. Para garantizar la ausencia de escapes, el tubo de ensayo se pesa antes y después de la medida de la temperatura de inversión de fase. La temperatura aumenta gradualmente a una velocidad inferior a 1 ºC por minuto, hasta que la temperatura alcanza unos pocos grados por debajo de la temperatura de inversión de fase previamente estimada. La temperatura de inversión de fase se determina visualmente en el primer indicio de turbidez.

Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen: i) tensioactivos no iónicos etoxilados, preparados por reacción de un monohidroxialcanol o alquilfenol con de 6 a 20 átomos de carbono con preferiblemente al menos 12 moles especialmente preferido al menos 16 moles, y aún más preferido al menos 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol o alquilfenol; ii) tensioactivos de alcohol alcoxilado que tienen de 6 a 20 átomos de carbono y al menos un grupo etoxilo y un grupo propoxilo. Para su uso en la presente memoria se prefieren las mezclas de tensioactivos i) y ii).

Otros tensioactivos no iónicos adecuados son los polialcoholes oxialquilados terminalmente protegidos con grupos epoxi representados por la fórmula:

$$R1O[CH2CH(CH3)O]x[CH2CH2O]y[CH2CH(OH)R2] \qquad (I)$$

en donde R1 es un radical hidrocarburo alifático lineal o ramificado que tiene de 4 a 18 átomos de carbono; R2 es un radical hidrocarburo alifático lineal o ramificado que tiene de 2 a 26 átomos de carbono; x es un número entero con un valor medio de 0,5 a 1,5 y más preferiblemente de aproximadamente 1; e y es un número entero con un valor de al menos 15, más preferiblemente de al menos 20.

Preferiblemente, el tensioactivo de fórmula I, tiene al menos aproximadamente 10 átomos de carbono en la unidad epóxido terminal [CH2CH(OH)R2]. Los tensioactivos de fórmula I adecuados, según la presente invención, son los tensioactivos no iónicos poli-TERGENT® SLF-18B de Olin Corporation, como los descritos, por ejemplo, en la solicitud WO 94/22800, presentada el 13 de octubre de 1994 por Olin Corporation.

Los tensioactivos a base de óxidos de amina útiles en la presente invención incluyen compuestos lineales y ramificados que tienen la fórmula:

O-

|

R3(OR4)xN+(R5)2

en donde R3 se selecciona de un grupo alquilo, hidroxialquilo, acilamidopropilo y alquilfenilo, o mezclas de los mismos, que contiene de 8 a 26 átomos de carbono, preferiblemente de 8 a 18 átomos de carbono; R4 es un grupo alquileno o hidroxialquileno que contiene de 2 a 3 átomos de carbono, preferiblemente 2 átomos de carbono, o mezclas de los mismos; x es de 0 a 5, preferiblemente de 0 a 3; y cada R5 es un grupo alquilo o hidroxialquilo que contiene de 1 a 3, preferiblemente de 1 a 2 átomos de carbono, o un grupo poli(óxido de etileno) que contiene de 1 a 3, preferiblemente 1, grupos óxido de etileno. Los grupos R5 pueden estar unidos entre sí, por ejemplo mediante un átomo de oxígeno o de nitrógeno, para formar una estructura de anillo.

Estos tensioactivos de tipo óxido de amina incluyen en particular óxidos de alquil C10-C18 dimetilamina y óxidos de alcoxi C8-C18 etil dihidroxietilamina. Ejemplos de estos materiales incluyen el óxido de dimetiloctilamina, el óxido de dietildecilamina, el óxido de bis-(2-hidroxietil)dodecilamina, el óxido de dimetildodecilamina, el óxido de dipropiltetradecilamina, el óxido de metiletilhexadecilamina, el óxido de dodecilamidopropil dimetilamina, el óxido de cetil dimetilamina, el óxido de estearil dimetilamina, el óxido de sebo-dimetilamina y el óxido de dimetil-2-hidroxioctadecilamina. Se prefieren el óxido de alquil C10-C18 dimetilamina, y el óxido de acilamidoalquil C10-18 dimetilamina.

Los tensioactivos pueden estar presentes en cantidades del 0 % al 15 % en peso, preferiblemente del 0,1 % al 10 % y, con máxima preferencia, del 0,25 % al 8 % en peso de la composición total.

Enzimas

Para facilitar la referencia, se va a utilizar en la presente memoria la siguiente nomenclatura para describir las variantes enzimáticas: Aminoácido(s) original(es):posición (posiciones) del (de los) aminoácido(s) sustituido(s). Se utilizan códigos IUPAC de enzima estándar de una letra para los aminoácidos.

Proteasas

Las proteasas adecuadas incluyen metaloproteasas y serina proteasas, incluidas serina proteasas neutras o alcalinas, tales como subtilisinas (EC 3.4.21.62), así como mutantes química o genéticamente modificadas de las mismas. Las proteasas adecuadas incluyen subtilisinas (EC 3.4.21.62), incluidas las derivadas de Bacillus, tales como Bacillus lentus, B. alkalophilus, B. subtilis, B. amyloliquefaciens, Bacillus pumilus y Bacillus gibsonii.

Las proteasas especialmente preferidas para el detergente de la invención son polipéptidos que demuestran al menos un 90 %, preferiblemente al menos 95 %, más preferiblemente al menos 98 %, aún más preferiblemente al menos 99 % y especialmente el 100 % de identidad con la enzima natural procedente de *Bacillus lentus*, comprendiendo mutaciones en una o más, preferiblemente en dos o más y, más preferiblemente, en tres o más de las siguientes posiciones, usando el sistema de numeración de la BPN, y las abreviaturas de aminoácidos mostradas en WO00/37627, que se incorporan como referencia en la presente memoria: V68A, N87S, S99D, S99SD, S99A, S101G, S101M, S103A, V104N/I, G118V, G118R, S128L, P129Q, S130A, Y167A, R170S, A194P, V205I y/o M222S.

Con máxima preferencia, la proteasa se selecciona del grupo que comprende las mutaciones siguientes (sistema de numeración BPN) frente a cualquiera de PB92 natural (Id. de sec. n.º: 2 en el documento WO 08/010925) o la subtilisina 309 natural (secuencia según la cadena principal de PB92, excepto que comprende una variación natural de N87S).

(i) G118V + S128L + P129Q + S130A
(ii) S101M + G118V + S128L + P129Q + S130A
(iii) N76D + N87R + G118R + S128L + P129Q + S130A + S188D + N248R
(iv) N76D + N87R + G118R + S128L + P129Q + S130A + S188D + V244R
(v) N76D + N87R + G118R + S128L + P129Q + S130A
(vi) V68A + N87S + S101G + V104N

Enzimas proteasa comerciales adecuadas incluyen las comercializadas con los nombres comerciales Savinase®, Polarzyme®, Kannase®, Ovozyme®, Everlase® y Esperase® por Novozymes A/S (Dinamarca), las comercializadas con los nombres comerciales Properase®, Purafect®, Purafect Prime®, Purafect Ox®, FN3®, FN4®, Excellase®, Ultimase® y Purafect OXP® por Genencor International, las comercializadas con los nombres comerciales Opticlean® y Optimase® por Solvay Enzymes, las comercializadas por Henkel/ Kemira, especialmente BLAP.

Los niveles preferidos de proteasa en el producto de la invención incluyen de aproximadamente 0,1 mg a aproximadamente 10 mg, más preferiblemente de aproximadamente 0,5 mg a aproximadamente 5 mg y especialmente de aproximadamente 1 mg a aproximadamente 4 mg de proteasa activa por gramo de producto.

Amilasas

La enzima preferida para su uso en la presente memoria incluye alfa-amilasas, incluidas las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes modificados química o genéticamente (variantes). Una alfa-amilasa alcalina preferida se deriva de una cepa de Bacillus, como Bacillus licheniformis, Bacillus amyloliquefaciens, Bacillus stearothermophilus, Bacillus subtilis, u otro Bacillus sp., tal como Bacillus sp. NCIB 12289, NCIB 12512, NCIB 12513, DSM 9375 (USP 7.153.818) DSM 12368, DSMZ n.° 12649, KSM AP1378 (WO 97/00324), KSM K36 o KSM K38 (EP 1.022.334). Las amilasas preferidas incluyen:
(a) las variantes descritas en US-5.856.164 y WO99/23211, WO 96/23873, WO00/60060 y WO 06/002643, especialmente las variantes con una o más sustituciones en las siguientes posiciones con respecto de la enzima AA560 indicada como Id. de sec. n.° 12 en WO 06/002643:
9, 26, 30, 33, 82, 37, 106, 118, 128, 133, 149, 150, 160, 178, 182, 186, 193, 195, 202, 214, 231, 256, 257, 258, 269, 270, 272, 283, 295, 296, 298, 299, 303, 304, 305, 311, 314, 315, 318, 319, 320, 323, 339, 345, 361, 378, 383, 419, 421, 437, 441, 444, 445, 446, 447, 450, 458, 461, 471, 482, 484, preferiblemente que también contienen las deleciones de D183* y G184*.
(b) variantes que muestran al menos un 95 % de identidad con la enzima natural procedente de *Bacillus* sp. 707 (Id. de sec. n.°: 7 en el documento US-6.093.562), especialmente las que comprenden una o más de las siguientes mutaciones M202, M208, S255, R172, y/o M261. Preferiblemente, dicha amilasa comprende una de las mutaciones M202L o M202.

Las alfa-amilasas adecuadas comerciales incluyen DURAMYL®, LIQUEZYME®, TERMAMYL®, TERMAMYL ULTRA®, NATALASE®, SUPRAMYL®, STAINZYME®, STAINZYME PLUS®, POWERASE®, FUNGAMYL® y BAN® (Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dinamarca), KEMZYM® AT 9000 Biozym Biotech Trading GmbH Wehlistrasse 27b A-1200 Viena Austria, RAPIDASE®, PURASTAR®, ENZYSIZE®, OPTISIZE HT PLUS® y PURASTAR OXAM® (Genencor International Inc., Palo Alto, California) y KAM® (Kao, 14-10 Nihonbashi Kayabacho, 1-chome, Chuo-ku Tokyo 103-8210, Japón). Las amilasas especialmente preferidas para su uso en la presente memoria incluyen NATALASE®, STAINZYME®, STAINZYME PLUS®, POWERASE® y mezclas de las mismas.

Encimas adicionales

Las enzimas adicionales adecuadas para usar en el producto de la invención pueden comprender una o más enzimas seleccionadas del grupo que comprende hemicelulasas, celulasas, celobiosa dehidrogenasas, peroxidasas, proteasas, xilanasas, lipasas, fosfolipasas, esterasas, cutinasas, pectinasas, mananasas, pectato liasas, queratinasas, reductasas, oxidasas, fenoloxidasas, lipoxigenasas, ligninasas, pululanasas, tannasas, pentosanasas, malanasas, β-glucanasas, arabinosidasas, hialuronidasa, condroitinasa, lacasa, amilasas, y mezclas de las mismas.

Celulasas

El producto de la invención comprende preferiblemente otras enzimas además de la proteasa y/o amilasa. Las enzimas celulasas son enzimas adicionales preferidas, especialmente las endoglucanasas procedentes de microorganismos que presentan actividad endo-beta-1,4-glucanasa (E.C. 3.2.1.4). Las celulasas preferidas comerciales para su uso en la presente memoria son Celluzyme®, Celluclean®, Whitezyme® (Novozymes A/S) y Puradax HA® y Puradax® (Genencor International).

Preferiblemente, el producto de la invención comprende al menos 0,01 mg de amilasa activa por gramo de composición, preferiblemente de aproximadamente 0,05 mg a aproximadamente 10 mg, más preferiblemente de aproximadamente 0,1 mg a aproximadamente 6 mg, especialmente de aproximadamente 0,2 mg a aproximadamente 4 mg de amilasa por gramo de composición.

Preferiblemente, la proteasa y/o amilasa del producto de la invención están en forma de granulados, los granulados comprenden menos del 29 % de material eflorescente en peso del granulado o el material eflorescente y la enzima activa (proteasa y/o amilasa) están en una relación de peso inferior a 4:1.

Aditivo reforzante de la detergencia

Los aditivos reforzantes de la detergencia para su uso en la presente memoria incluyen aditivos reforzantes de la detergencia de tipo fosfato y aditivos reforzantes de la detergencia de tipo sin fosfato, preferiblemente el aditivo reforzante de la detergencia es un aditivo reforzante de la detergencia de tipo sin fosfato. Si están presentes, los aditivos reforzantes de la detergencia se usan en un nivel de 5 % a 60 %, preferiblemente de 10 % a 50 % en peso de la composición. En algunas realizaciones, la composición comprende una mezcla de aditivos de fosfato y no fosfato.

Aditivos reforzantes de la detergencia de tipo fosfato

Los aditivos reforzantes de la detergencia de tipo fosfato preferidos incluyen monofosfatos, difosfatos, tri-polifosfatos o polifosfatos oligoméricos. Se prefieren las sales de metal alcalino de dichos compuestos, en particular las sales de sodio. Un aditivo reforzante de la detergencia especialmente preferido es el tripolifosfato de sodio (STPP).

Aditivos reforzantes de la detergencia de tipo sin fosfato

Los agentes reforzantes de la detergencia de tipo no fosfato preferidos incluyen agentes reforzantes de la detergencia aminocarboxílicos tales como MGDA (ácido metil -glicin-diacético), GLDA (ácido glutámico-N,N-diacético), ácido iminodisuccínico (IDS), carboximetil inulina y las sales y derivados de los mismos. El MGDA (sales y derivados del mismo) es especialmente preferido en la presente memoria, siendo preferida la sal de trisodio del mismo y siendo especialmente preferida una sal de sodio/potasio para obtener las propiedades favorables de higroscopicidad y de disolución rápida cuando está en forma de partículas.

Otros aditivos reforzantes de la detergencia incluyen: por ejemplo, ácido aspártico-ácido N-monoacético (ASMA), ácido aspártico-ácido N,N-ácido diacético (ASDA), ácido aspártico-ácido N-monopropiónico (ASMP), ácido iminodisuccínico (IDA), ácido N-(2-sulfometil)aspártico (SMAS), ácido N-(2-sulfoetil)aspártico (SEAS), ácido N-(2-sulfometil)glutámico (SMGL), ácido N-(2- sulfoetil)glutámico (SEGL), IDS (ácido iminodiacético) y las sales y derivados de los mismos tales como el ácido N-metiliminodiacético (MIDA), ácido alfa-alanina-N,N-diacético (alfa-ALDA), ácido serina-N,N-diacético (SEDA), ácido isoserin-N,N-diacético (ISDA), ácido fenilalanin-N,N-diacético (PHDA), ácido antranílico- ácido N,N-diacético (ANDA), ácido sulfanílico-ácido N,N-diacético (SLDA), ácido taurindiacético (TUDA) y ácido sulfometil-N,N-diacético (SMDA) y las sales de metal alcalino y derivados de los mismos.

Además de los aditivos reforzantes de la detergencia aminocarboxílicos, la composición puede comprender carbonato y/o citrato.

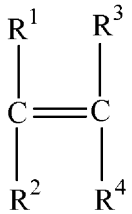
Preferiblemente, los aditivos reforzantes de la detergencia están presentes en una cantidad de hasta el 70 %, más preferiblemente de hasta el 45 %, aún más preferiblemente de hasta el 40 % y, especialmente, de hasta el 35 % en peso de la composición. En realizaciones preferidas, la composición contiene 20 % en peso de la composición o menos de aditivos reforzantes de la detergencia de tipo fosfato, más preferiblemente 10 % en peso de la composición o menos, con máxima preferencia están prácticamente exentos de aditivos reforzantes de la detergencia de tipo fosfato.

Polímero

El polímero, si está presente, se usa en cualquier cantidad adecuada de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 30 %, preferiblemente del 0,5 % a aproximadamente el 20 %, más preferiblemente del 1 % al 10 % en peso de la composición. Los polímeros sulfonados/carboxilados son especialmente adecuados para la composición de la invención.

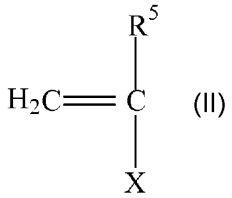
Los polímeros sulfonados/carboxilados adecuados descritos en la presente memoria pueden tener un peso molecular promedio en peso inferior o igual a aproximadamente 100.000 Da, o inferior o igual a aproximadamente 75.000 Da, o inferior o igual a aproximadamente 50.000 Da, o de aproximadamente 5000 Da a aproximadamente 50.000 Da, preferiblemente de aproximadamente 3000 Da a aproximadamente 45.000 Da.

Como se ha indicado en la presente memoria, los polímeros sulfonados/carboxilados pueden comprender (a) al menos una unidad estructural derivada de, al menos, un monómero de ácido carboxílico que tiene la fórmula general (I):



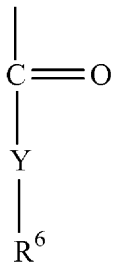
(I)

en donde R^1 a R^4 son independientemente hidrógeno, metilo, grupo ácido carboxílico o CH_2COOH y en donde los grupos ácido carboxílico pueden estar neutralizados (b) de forma opcional, una o más unidades estructurales derivadas de al menos un monómero no iónico que tiene la fórmula general (II):



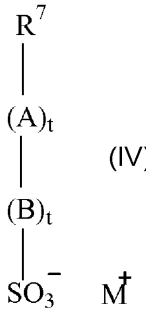
(II)

en donde R^5 es hidrógeno, alquilo de C_1 a C_6, o hidroxialquilo de C_1 a C_6, y X es aromático (siendo R^5 hidrógeno o metilo cuando X es aromático) o X es de la fórmula general (III):



(III)

en donde R^6 es (independientemente de R^5) hidrógeno, alquilo C_1 a C_6 o hidroxialquilo C_1 a C_6 e Y es O o N; y al menos una unidad estructural derivada de al menos un monómero de ácido sulfónico que tiene la fórmula general (IV):



(IV)

en donde R7 es un grupo que comprende al menos un enlace sp2, A es O, N, P, S o un enlace tipo éster o amido, B es un grupo aromático monocíclico o policíclico o un grupo alifático, cada t es, independientemente entre sí, 0 o 1 y M+ es un catión. En un aspecto, R7 es un alqueno C2 a C6. En otro aspecto, R7 es eteno, buteno o propeno.

Los monómeros de ácido carboxílico preferidos incluyen uno o más de los siguientes: ácido acrílico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido metacrílico, o ésteres etoxilados de ácido acrílico, siendo más preferidos los ácidos acrílico y metacrílico. Los monómeros sulfonados preferidos incluyen uno o más de los siguientes: (met)alilsulfonato de sodio, sulfonato de vinilo, fenil(met)alilétersulfonato de sodio, o ácido 2-acrilamido-metilpropanosulfónico. Los monómeros no iónicos preferidos incluyen uno o más de los siguientes: (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de t-butilo, metil(met)acrilamida, etil(met)acrilamida, t-butil(met)acrilamida, estireno, o α-metilestireno.

Preferiblemente, el polímero comprende los siguientes niveles de monómeros: de aproximadamente 40 a aproximadamente 90 %, preferiblemente de aproximadamente 60 a aproximadamente 90 % en peso del polímero de uno o más monómeros de ácido carboxílico; de aproximadamente 5 % a aproximadamente 50 %, preferiblemente de aproximadamente 10 % a aproximadamente 40 % en peso del polímero de uno o más monómeros de ácido sulfónico; y opcionalmente de aproximadamente 1 % a aproximadamente 30 %, preferiblemente de aproximadamente 2 % a aproximadamente 20 % en peso del polímero de uno o más monómeros no iónicos. Un polímero especialmente preferido comprende de aproximadamente 70 % a aproximadamente 80 % en peso del polímero de, al menos, un monómero de ácido carboxílico y de aproximadamente 20 % a aproximadamente 30 % en peso del polímero de, al menos, un monómero de ácido sulfónico.

El ácido carboxílico es preferiblemente ácido (met)acrílico. El monómero de ácido sulfónico es preferiblemente uno de las siguientes: ácido 2-acrilamidometil-1-propanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico,

ácido 3-metacrilamido-2-hidroxipropanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometilacrilamida, sulfometilmetacrilamida y sales solubles en agua de los mismos. El monómero de ácido sulfónico insaturado es con máxima preferencia ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico (AMPS).

Los polímeros comerciales preferidos incluyen: Alcosperse 240, Aquatreat AR 540 y Aquatreat MPS comercializados por Alco Chemical; Acumer 3100, Acumer 2000, Acusol 587G y Acusol 588G comercializados por Rohm & Haas; Goodrich K-798, K-775 y K-797 comercializados por BF Goodrich; y ACP 1042 comercializado por ISP technologies Inc. Los polímeros especialmente preferidos son Acusol 587G y Acusol 588G comercializados por Rohm & Haas.

En los polímeros, todos o alguno de los grupos ácido carboxílico o ácido sulfónico pueden estar presentes en forma neutralizada, es decir, el átomo de hidrógeno ácido del grupo ácido carboxílico y/o sulfónico en alguno o en todos los grupos ácidos puede estar sustituido con iones de metal, preferiblemente iones de metales alcalinos y, en particular, con iones de sodio.

Otro polímero orgánico adecuado para su uso en la presente memoria incluye un polímero que comprende una cadena principal de ácido acrílico y cadenas laterales alcoxiladas, teniendo dicho polímero un peso molecular de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 20.000, y teniendo dicho polímero de aproximadamente un 20 % en peso a aproximadamente un 50 % en peso de un óxido de alquileno. El polímero deberá tener un peso molecular de aproximadamente 2000 a aproximadamente 20.000, o de aproximadamente 3000 a aproximadamente 15.000, o de aproximadamente 5000 a aproximadamente 13.000. El componente óxido de alquileno (AO) del polímero es por lo general óxido de propileno (PO) u óxido de etileno (EO) y por lo general comprenden de aproximadamente 20 % en peso a aproximadamente 50 % en peso, o de aproximadamente 30 % en peso a aproximadamente 45 % en peso, o de aproximadamente 30 % en peso a aproximadamente 40 % en peso del polímero. Las cadenas alcoxiladas secundarias de los polímeros solubles en agua pueden comprender de aproximadamente 10 a aproximadamente 55 unidades de AO, o de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 unidades de AO, o de aproximadamente 25 a 50 unidades de AO. Los polímeros, preferiblemente solubles en agua, pueden configurarse al azar, en bloque, como injerto, u otras configuraciones conocidas. Los métodos para conformar polímeros de ácido acrílico alcoxilado se han descrito en US-3.880.765.

Otros polímeros adecuados para su uso en la presente memoria incluyen homopolímeros y copolímeros de ácidos policarboxílicos y sus sales parcialmente o totalmente neutralizadas, ácidos policarboxílicos monoméricos y ácidos hidroxicarboxílicos y sus sales. Las sales preferidas de los compuestos anteriormente mencionados son las sales de amonio y/o metal alcalino, es decir, las sales de litio, sodio y potasio, y son especialmente preferidas las sales de sodio.

Los ácidos policarboxílicos adecuados son ácidos carboxílicos acíclicos, alicíclicos, heterocíclicos y aromáticos, en cuyo caso contienen al menos dos grupos carboxilo que en cada caso están separados entre sí, preferiblemente por no más de dos átomos de carbono. Los policarboxilatos que comprenden dos grupos carboxilo incluyen, por ejemplo, sales solubles en agua de, ácido malónico, ácido (etilendioxi) diacético, ácido maleico, ácido diglicólico, ácido tartárico, ácido tartrónico y ácido fumárico. Los policarboxilatos que contienen tres grupos carboxilo incluyen, por ejemplo, citrato hidrosoluble. Correspondientemente, un ácido hidroxicarboxílico adecuado es, por ejemplo, el ácido cítrico. Otro ácido policarboxílico adecuado es el homopolímero del ácido acrílico. Otros aditivos reforzantes de la detergencia adecuados se han descrito en WO 95/01416, a cuyo contenido se hace referencia expresa en la presente memoria.

Otros polímeros orgánicos adecuados para su uso en la presente memoria incluyen derivados del poliácido aspártico (PAS) como se describe en WO 2009/095645 A1.

Agentes para el cuidado de los metales

Los agentes para el cuidado de los metales pueden evitar o reducir el deslustre, la corrosión u oxidación de los metales, incluidos aluminio, acero inoxidable y metales no ferrosos, tales como plata y cobre. Preferiblemente, la composición de la invención comprende de 0,1 % a 5 %, más preferiblemente de 0,2 % a 4 % y especialmente de 0,3 % a 3 % en peso de la composición total de un agente para el cuidado de los metales, preferiblemente el agente para el cuidado de los metales es una sal de cinc.

Forma de dosis unitaria

Preferiblemente, la composición de la invención es un producto en dosis unitaria. Los productos en forma de dosis unitaria incluyen pastillas, cápsulas, saquitos, bolsas, compartimentos formados mediante moldeo por inyección, etc. Son preferidas para su uso en la presente memoria las pastillas y las formas en dosis unitaria envueltas en una película soluble en agua (incluidos pastillas envueltas, cápsulas, saquitos, bolsas) y recipientes moldeados por inyección. La forma de dosis unitaria de la invención es preferiblemente un envase multicompartimental soluble en agua. Preferiblemente, la polialquilenimina y el blanqueador se colocan en diferentes compartimentos, lo que contribuye a la estabilidad del producto.

Un envase multicompartimental se forma mediante una pluralidad de materiales de envoltura solubles en agua que conforman una pluralidad de compartimentos, uno de los compartimentos contendría la composición de la invención, otro compartimento puede contener una composición líquida, la composición líquida puede ser acuosa (es decir comprende más de 10 % de agua en peso de la composición líquida) y el compartimento puede fabricarse con un material soluble en agua templada. En algunas realizaciones, el compartimento que comprende la composición de la invención está fabricado con un material soluble en agua fría. Esto permite la separación y la liberación controlada de diferentes ingredientes. En otras realizaciones, todos los compartimentos están hechos de material soluble en agua templada.

Los envases preferidos comprenden al menos dos compartimentos cara-a-cara superpuestos (es decir, apilados) sobre otro compartimento, las bolsas son especialmente preferidas. Esta disposición contribuye a la compacidad, robustez y resistencia del envase, de forma adicional, minimiza la cantidad de material soluble en agua necesario. Solo se necesitan tres trozos de material para formar tres compartimentos. La resistencia del envase también permite el uso de películas muy delgadas sin comprometer la integridad física del envase. El envase también es muy fácil de usar porque los compartimentos no necesitan plegarse para usarse en los dispensadores automáticos de geometría fija. Al menos dos de los compartimentos del envase contienen dos composiciones diferentes. Por “composiciones diferentes” se entiende en la presente memoria composiciones que se diferencian en al menos un ingrediente.

Preferiblemente, al menos uno de los compartimentos contiene una composición sólida, preferiblemente en forma de polvo y otro compartimento contiene una composición líquida acuosa, estando las composiciones preferiblemente en una relación de peso de sólido a líquido de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 1:20, más preferiblemente de aproximadamente 18:1 a aproximadamente 2:1 y, aún más preferiblemente, de aproximadamente 15:1 a aproximadamente 5:1. Este tipo de envase es muy versátil porque puede albergar composiciones que tienen un amplio espectro de valores de la relación sólido:líquido. Se ha descubierto que son especialmente preferidas las bolsas que tienen una elevada relación sólido:líquido porque muchos de los ingredientes detergentes son más adecuados para usarse en forma sólida, preferiblemente en forma de polvo. La relación sólido:líquido definida en la presente memoria se refiere a la relación entre el peso de todas las composiciones sólidas y el peso de todas las composiciones líquidas del envase.

Preferiblemente, la relación de peso sólido:líquido es de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 18:1, más preferiblemente de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 15:1. Estas relaciones en peso son adecuadas en casos en los que la mayoría de los ingredientes del detergente están en forma líquida.

Preferiblemente, los dos compartimentos cara-a-cara contienen composiciones líquidas, que pueden ser iguales pero preferiblemente son diferentes y otro compartimento contiene una composición sólida, preferiblemente en forma de polvo, más preferiblemente un polvo densificado. La composición sólida contribuye a la resistencia y fortaleza del envase.

Por razones de encaje en el dispensador, especialmente en un lavavajillas, los productos en forma de dosis unitaria de la presente memoria tienen una base cuadrada o rectangular y una altura de aproximadamente 1 cm a aproximadamente 5 cm, más preferiblemente de aproximadamente 1 cm a aproximadamente 4 cm. Preferiblemente el peso de la composición sólida es de aproximadamente 5 gramos a aproximadamente 20 gramos, más preferiblemente de aproximadamente 10 gramos a aproximadamente 15 gramos y el peso de las composiciones líquidas es de aproximadamente 0,5 gramos a aproximadamente 4 gramos, más preferiblemente de aproximadamente 0,8 gramos a aproximadamente 3 gramos.

En realizaciones preferidas, al menos dos de las películas que forman diferentes compartimentos tienen diferente solubilidad, en las mismas condiciones, liberando el contenido de las composiciones que rodean parcial o totalmente en diferentes momentos.

La liberación controlada de los ingredientes de una bolsa multicompartimental se puede conseguir modificando el espesor de la película y/o la solubilidad del material pelicular. La solubilidad del material en forma de película puede ser retardada mediante, por ejemplo, la reticulación de la película como se describe en WO 02/102.955 en las páginas 17 y 18. Otras películas solubles en agua diseñadas para ser liberadas en el aclarado se describen en US- 4.765.916 y US-4.972.017. Los recubrimientos cerúleos (consultar WO 95/29982) de películas pueden ayudar a la liberación durante el aclarado. Los medios de liberación controlados por el pH se han descrito en WO 04/111178, en particular los polisacáridos amino-acetilados con un grado de acetilación selectivo.

Otros medios de obtener una liberación retardada mediante bolsas multicompartimentales con diferentes compartimentos, en donde los compartimentos están hechos de películas que tienen diferente solubilidad se enseñan en WO 02/08380.

Dispositivo de suministro autodosificador

Las composiciones de la invención son muy útiles para la dosificación de elementos para usar en un dispositivo de autodosificación. Los elementos de dosificación que comprenden la composición de la presente invención pueden colocarse en un cartucho de suministro como el que se describe en WO 2007/052004 y WO

2007/0833141. Los elementos de dosificación pueden tener una forma alargada y estar dispuestos en una disposición en serie formando un cartucho de suministro que es la recarga de un dispositivo dispensador autodosificador, como se describe en WO 2007/051989. El cartucho de suministro debe colocarse en un dispositivo de suministro autodosificador, como se describe en WO 2008/053191.

Abreviaturas utilizadas en el ejemplo

En el ejemplo, las identificaciones abreviadas de los componentes tienen los siguientes significados:

Percarbonato	:	Percarbonato de sodio de fórmula nominal $2Na_2CO_3.3H_2O_2$
TAED	:	Tetraacetiletilen-diamina
Catalizador de cobalto	:	Nitrato de pentamina acetatocobalto (III)
MnTACN	:	1,4,7-trimetil 1,4,7-triazaciclononano
Carbonato de sodio	:	Carbonato sódico anhidro
Acusol 588	:	Polímero sulfonado suministrado por Rohm & Hass
Tensioactivo NI	:	Tensioactivo no iónico
BTA	:	Benzotriazol
HEDP	:	ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico
MGDA	:	ácido metilglicidindiacético
DPG	:	Dipropilenglicol

En los siguientes ejemplos los niveles se expresan en gramos.

Ejemplos

Las composiciones tabuladas a continuación (expresadas en gramos) se han introducido en un envase soluble en agua de dos compartimentos que tiene un primer compartimento que comprende una composición sólida (en forma de polvo) y un compartimento líquido que comprende la composición líquida. La película soluble en agua usada es la película Monosol M8630 suministrada por Monosol.

Polvo	A (referencia)	B (referencia)	C (referencia)	D
Percarbonato	1,41	1,41	1,41	1,41
TAED	0,32	0,32	0,32	0,32
Catalizador de cobalto	0,0013	0,0013	-	-
Mn TACN	-	-	0,0013	0,0013
Carbonato de sodio	7,17	7,17	7,17	7,17
Sulfato sódico	2,5	2,5	2,5	2,5
Amilasa	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013
Proteasa	0,013	0,013	0,013	0,013
Acusol 588	1,20	1,20	1,20	1,20
Tensioactivo NI	0,10	0,10	0,10	0,10
BTA	0,0080	0,0080	0,0080	0,0080
HEDP	0,10	0,10	0,10	0,10
MGDA	2,20	2,20	2,20	2,20
Parte superior líquida				
Tensioactivo NI	1,17	1,17	1,17	1,17
DPG	0,44	0,44	0,44	0,44
Óxido de amina	0,05	0,05	0,05	0,05
Glicerina	0,08	0,08	0,08	0,08
PEI600 EO7 PO1 90 % Quat	-	0,25	-	0,25

Las composiciones ilustradas se utilizaron para lavar tazas manchadas con té en un lavavajillas Miele G1022SC, utilizando el programa de 50 °C (llenado en frío). Se utilizó agua dura (0,34-0,36 g/L (20-21 gpg)). Las tazas se lavaron en presencia de 50 g de la suciedad especificada a continuación. La suciedad se añade al fondo del lavavajillas en el lavado principal. El detergente se añade al lavado principal tras la apertura del compartimento dispensador.

Las tazas se evalúan utilizando una escala de puntuación 1-10 en donde 1 = taza muy manchada; 10 = taza completamente limpia. Como se puede ver en la tabla siguiente, la retirada de suciedad lograda por la composición que comprende la polietilenimina de la invención es mucho mejor que la lograda con composiciones exentas de polietilenimina.

La suciedad se prepara según la siguiente receta:

Ingredientes	
Aceite vegetal	1580 g +/-1 g
Aceite vegetal (en recipiente aparte)	315 g +/-1 g
Margarina	315 g +/-1 g
Manteca de cerdo	315 g +/-1 g
Huevos	790 g +/-1 g
Nata	470 g +/-1 g
Leche	315 g +/-1 g
Copos de patata	110 g +/-1 g
Gránulos de jugo de carne	85 g +/-1 g
Harina de maíz	30 g +/-1 g
Polvo de queso	30 g +/-1 g
Ácido benzoico	15 g +/-1 g
Ketchup	315 g +/-1 g
Mostaza inglesa	315 g +/-1 g
Total	5000 g

Preparación de suciedad

1. Mezclar los huevos y una parte principal del aceite vegetal y mezclar con el mezclador manual.
2. Añadir la mostaza y el ketchup mezclándolos bien.
3. Fundir la manteca de cerdo, una parte pequeña del aceite y margarina y, a continuación, dejar enfriar a aprox. 40 °C y añadir la mezcla y mezclar bien.
4. Añadir nata y leche.
5. Machacar la masa para formar un polvo con un mortero. Añadir los ingredientes sólidos en polvo y mezclar todo para obtener una pasta fina.

Composición	A	B	C	D
Puntuación	3,8	7,3	7,3	10

A continuación se indican ejemplos adicionales según la presente invención.

Polvo	E (referencia)	F (referencia)	G	H
Percarbonato	1,41	1,41	1,41	1,41
TAED	0,32	0,32	0,32	0,32
Catalizador de cobalto	0,0013	0,0013	-	-
Mn TACN	-	-	0,0013	0,0013
Carbonato de sodio	7,17	7,17	7,17	7,17
Sulfato sódico	2,5	2,5	2,5	2,5
Amilasa	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013
Proteasa	0,013	0,013	0,013	0,013
Acusol 588	1,20	1,20	1,20	1,20
Tensioactivo NI	0,10	0,10	0,10	0,10
BTA	0,0080	0,0080	0,0080	0,0080
HEDP	0,10	0,10	0,10	0,10
MGDA	2,20	2,20	2,20	2,20
PEI600 EO7 PO1 90 % Quat			0,25	
PEI600 EO7 (sin PO) 75 % Quat	0,25			
Parte superior líquida				
Tensioactivo NI	1,17	1,17	1,17	1,17

DPG	0,44	0,44	0,44	0,44
Óxido de amina	0,05	0,05	0,05	0,05
Glicerina	0,08	0,08	0,08	0,08
PEI600 EO7 PO1 90 % Quat	-	-	-	
PEI600 EO7 (sin PO) 75 % Quat		0,25		0,25

Las composiciones E-H proporcionan también una excelente retirada de manchas.

A continuación se indican ejemplos adicionales.

Composición	I	J	K	L
Puntuación	5,6	10	5,2	8,9

Polvo	I	J	K	L
Percarbonato	1,625	1,625	1,625	1,625
TAED	1	1	0	1
Catalizador de cobalto	0,001	0,001	0,002	0,002
Carbonato de sodio	6,82	6,82	6,82	6,82
Sulfato sódico	2,8	2,8	2,8	2,8
Amilasa	0,0026	0,0026	0,0026	0,0026
Proteasa	0,01	0,01	0,01	0,01
Acusol 588	1,20	1,20	1,20	1,20
HEDP	0,10	0,10	0,10	0,10
MGDA	2,2	2,2	2,2	2,2
Parte superior líquida				
Tensioactivo NI	1,17	1,17	1,17	1,17
DPG	0,44	0,44	0,44	0,44
Óxido de amina	0,05	0,05	0,05	0,05
Glicerina	0,08	0,08	0,08	0,08
PEI600 EO7 75 % Quat	-	0,5	0,25	0,25

Las dimensiones y valores descritos en la presente memoria no deben entenderse como estrictamente limitados a los valores numéricos exactos indicados, sino que, salvo que se indique lo contrario, debe considerarse que cada dimensión significa tanto el valor indicado como un intervalo funcionalmente equivalente en torno a ese valor. Por ejemplo, una dimensión descrita como “40 mm” se refiere a “aproximadamente 40 mm”.

REIVINDICACIONES

1. Una composición detergente para lavavajillas que comprende:

a) una polialquilenimina alcoxilada, comprendiendo dicha polialquilenimina alcoxilada una cadena principal de polialquilenimina, cadenas alcoxi y grupos de cuaternización en donde la polialquilenimina alcoxilada tiene un grado de cuaternización del 40 % al 98 % y en donde:

i) la cadena principal de polialquilenimina representa del 1 % al 40 % en peso de la polialquilenimina alcoxilada;
ii) las cadenas alcoxi representan del 60 % al 99 % en peso de la polialquilenimina alcoxilada; y

b) un sistema blanqueador que comprende blanqueador y un potenciador del blanqueador, en donde el potenciador del blanqueador comprende un catalizador del blanqueador y un activador del blanqueador en donde el catalizador del blanqueador es un catalizador del blanqueador de metal y el metal es manganeso.

2. Una composición según la reivindicación 1 en donde las cadenas alcoxi se seleccionan de cadenas polioxietileno que tienen un promedio de 1 a 50 unidades etoxi, cadenas polioxipropileno que tienen un promedio de 0 a 30 unidades propoxi y mezclas de las mismas.

3. Una composición según la reivindicación anterior en donde las cadenas alcoxi se seleccionan de cadenas polioxietileno que tienen un promedio de 1 a 10 unidades etoxi, cadenas polioxipropileno que tienen un promedio de 0 a 10 unidades propoxi y mezclas de las mismas.

4. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la polialquilenimina alcoxilada se obtiene de alcoxilación seguida de cuaternización de una polialquilenimina que tiene un peso molecular promedio en peso de 100 a 60.000 g/mol.

5. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el blanqueador se selecciona del grupo que consiste en blanqueador inorgánico, blanqueador orgánico y mezclas de los mismos.

6. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el activador del blanqueador se selecciona del grupo que consiste en TAED, NOBS, DOBA y mezclas de los mismos.

7. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la composición comprende un tensioactivo no iónico y está preferiblemente exenta de tensioactivos aniónicos y catiónicos.

8. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la composición está exenta de aditivo reforzante de la detergencia de tipo fosfato.

9. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la composición comprende un polímero sulfonado.

10. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la composición está en forma de dosis unitaria.

11. Un método de limpieza de utensilios de cocina/vajilla, cubertería y cristalería en un lavavajillas que comprende la etapa de someter los utensilios de cocina/vajilla, cubertería y cristalería a una solución de lavado que comprende una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

12. Uso de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para la retirada de manchas blanqueables en lavavajillas.