

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 001**

51 Int. Cl.:

C11D 1/00	(2006.01)
C11D 1/44	(2006.01)
C11D 3/37	(2006.01)
C11D 3/30	(2006.01)
C11D 3/22	(2006.01)
C11D 3/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.03.2014 PCT/US2014/031939**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2014 WO14160820**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2014 E 14721685 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019 EP 2978830**

54 Título: **Composiciones de limpieza que contienen una polieteramina**

30 Prioridad:

28.03.2013 US 201361806231 P
07.06.2013 US 201361832231 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.10.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HULSKOTTER, FRANK;
SCIALLA, STEFANO;
LOUGHNANE, BRIAN JOSEPH;
WAUN, AMY EICHSTADT;
EBERT, SOPHIA;
LUDOLPH, BJOERN;
WIGBERS, CHRISTOF y
MAAS, STEFFEN

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 728 001 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de limpieza que contienen una polieteramina

5 Campo técnico

La presente invención se refiere, generalmente, a composiciones de limpieza y, más específicamente, a composiciones de limpieza que contienen una polieteramina que es adecuada para la eliminación de manchas de los materiales manchados.

10 Antecedentes

Debido a la creciente popularidad de los tejidos de fácil cuidado hechos de fibras sintéticas, así como los costes de energía cada vez mayores y preocupación creciente por el medio ambiente de los usuarios de detergentes, los lavados en agua templada y caliente antiguamente populares han sido relegados a segundo plano por el lavado de tejidos en agua fría (30 °C y temperaturas menores). Muchos detergentes comerciales para lavado de ropa se anuncian incluso como adecuados para lavar tejidos a 15 °C o incluso 9 °C. Para conseguir resultados de lavado satisfactorios a tan bajas temperaturas, resultados comparables a los obtenidos con lavados con agua caliente, las exigencias referidas a los detergentes para temperaturas bajas son especialmente elevadas.

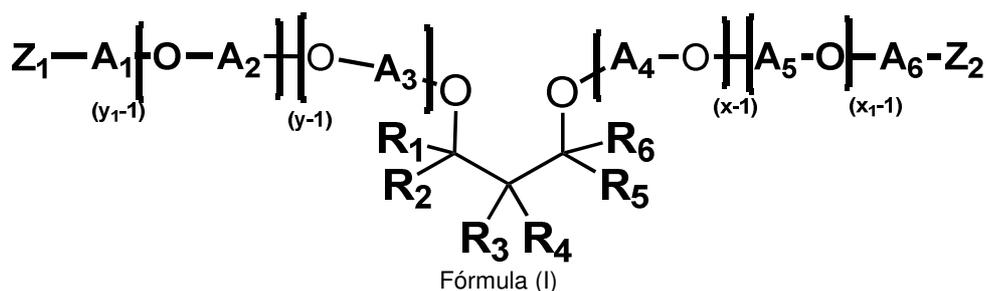
Se conoce la inclusión de determinados aditivos en las composiciones detergentes para mejorar la capacidad detergente de los tensioactivos convencionales para mejorar la eliminación de manchas de grasa a temperaturas de 30 °C e inferiores. Por ejemplo, se conocen detergentes para lavado de ropa que contienen un compuesto de amina alifática, además de al menos un tensioactivo aniónico y/o no iónico sintético. También se conoce el uso de alcoxiopropilaminas lineales y modificadas con alquilo (secundarias) en detergentes para lavado de ropa para mejorar la limpieza a bajas temperaturas. Sin embargo, estos detergentes para lavado de ropa conocidos no pueden lograr una limpieza satisfactoria a temperaturas frías.

Además, también se conoce el uso de polioxialquilenaminas primarias lineales (por ejemplo, Jeffamine® D-230) para estabilizar fragancias en detergentes para lavado de ropa y proporcionar un aroma más duradero. Además, se conoce el uso de aminas primarias de alto peso molecular (peso molecular de al menos aproximadamente 1.000), ramificadas, trifuncionales, (por ejemplo, la polieteramina Jeffamine® T-5000) para suprimir las jabonaduras en detergentes líquidos, por ejemplo como se describe en WO2001/76729. De forma adicional, se conoce una mezcla de eteraminas que contiene una monoéter diamina (por ejemplo, al menos 10 % en peso de la mezcla de eteraminas), métodos para su producción y su uso como agente de curado o como materia prima en la síntesis de polímeros. US-6.146.427 se refiere a un método para eliminar grasa y aceite de tejidos utilizando composiciones detergentes que contienen aminas polialcoxiladas y tensioactivo no iónico. Finalmente, se conoce el uso de compuestos derivados de la reacción de las diaminas o poliaminas con óxidos de alquileo y compuestos derivados de la reacción de poliéteres terminados en amina con compuestos con funcionalidad epoxi para suprimir las jabonaduras.

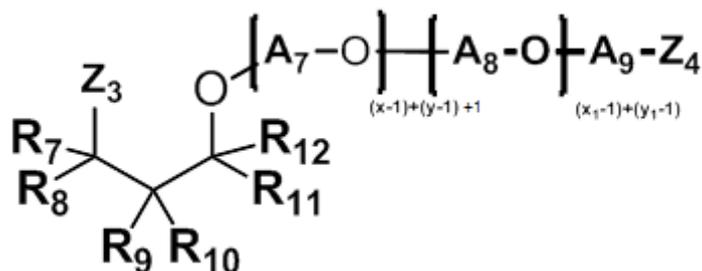
Existe una necesidad continua de un aditivo detergente que pueda mejorar la capacidad limpiadora a bajas temperaturas de lavado, por ejemplo, a 30 °C o incluso inferiores, sin interferir de modo alguno con la producción y la calidad de los detergentes para lavado de ropa. Más específicamente, existe una necesidad de un aditivo detergente que pueda mejorar la limpieza de la grasa en agua fría, sin afectar negativamente a la limpieza de material en forma de partículas. Sorprendentemente, se ha descubierto que las composiciones de limpieza de la invención proporcionan una mayor eliminación de grasa (especialmente en agua fría). Estos compuestos de polieteramina proporcionan una eliminación de grasa sorprendentemente eficaz.

Resumen

50 La presente invención intenta resolver una más de las necesidades proporcionando, en un aspecto de la invención, una composición de limpieza (en formas de líquido, polvo, dosis unitaria, bolsa, o pastilla) que comprende de aproximadamente 1 % a aproximadamente 70 % en peso de un sistema tensioactivo y de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 10 % en peso de una polieteramina de fórmula (I), fórmula (II), o una mezcla del mismo:



55

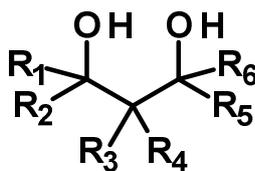


Fórmula (II)

5 donde cada uno de R₁-R₁₂ se selecciona, independientemente entre sí, de H, alquilo, cicloalquilo, arilo, alquilarilo, o arilalquilo, donde al menos uno de R₁-R₆ y al menos uno de R₇-R₁₂ es diferente de H, cada uno de A₁-A₉ se selecciona, independientemente entre sí, de alquilenos lineales o ramificados que tienen de 2 a 18 átomos de carbono, cada uno de Z₁-Z₄ se selecciona, independientemente entre sí, de OH o NH₂, donde al menos uno de Z₁-Z₂ y al menos uno de Z₃-Z₄ es NH₂, donde la suma de x+y está en el intervalo de aproximadamente 2 a 8, en donde x ≥ 1 e y ≥ 1, y la suma de x₁ + y₁ está en el intervalo de aproximadamente 2 a 8, en donde x₁ ≥ 1 e y₁ ≥ 1. Las composiciones de limpieza pueden también comprender uno o más aditivos de limpieza adicionales.

La polieteramina se puede obtener:

15 a) haciendo reaccionar un 1,3-diol de fórmula (III) con un óxido de alquileo C2-C18 para formar un 1,3-diol alcoxilado, en donde la relación molar entre el 1,3-diol y el óxido de alquileo C2-C18 está en el intervalo de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 1:10,



(III)

20 donde R₁-R₆ se seleccionan, independientemente entre sí, de H, alquilo, cicloalquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo, donde al menos uno de R₁-R₆ es diferente de H;

25 b) aminando el 1,3-diol alcoxilado con amoníaco.

La presente invención se refiere además a métodos de pretratamiento o de tratamiento de un tejido manchado. Dichos métodos incluyen el pretratamiento de material manchado que comprende poner en contacto el material manchado con las composiciones de limpieza de la invención.

30 Descripción detallada

A partir de la siguiente descripción, que incluye ejemplos de realizaciones específicas previstas para proporcionar una amplia representación de la invención, resultarán evidentes características y ventajas de las diversas realizaciones de la presente invención. Al experto en la técnica le resultarán evidentes diversas modificaciones a partir de esta descripción y de la práctica de la invención. No se pretende limitar el alcance a las formas particulares descritas.

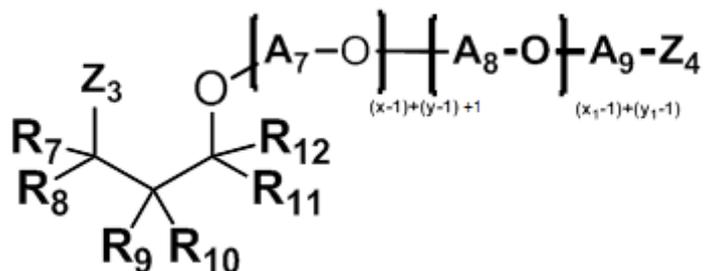
Como se usa en la presente memoria, se entiende que los artículos que incluyen “el/la”, “un” y “uno/una”, cuando se usan en una reivindicación o en la memoria descriptiva, significan uno o más de lo que se reivindica o se describe.

40 Como se usa en la presente memoria, los términos “incluyen,” “incluye” e “incluidos” deben entenderse como no limitativos.

Como se usa en la presente memoria, los términos “sustancialmente exento”, “sustancialmente exento de” significa que el material indicado está presente en la cantidad mínima absoluta no añadida de forma intencionada a la composición para formar parte suya o, preferiblemente, no está presente a niveles analíticamente detectables. Está previsto que incluyan composiciones en las que el material indicado está presente solamente como impureza en uno o más materiales incluidos de forma deliberada.

50 Como se usa en la presente memoria, “el material manchado” se usa de forma no específica y puede referirse a cualquier tipo de material flexible consistente en una red de fibras naturales o artificiales, incluidas fibras

En algunos aspectos, la polieteramina está representada por la estructura de la fórmula (II):



Fórmula (II)

5

10

15

donde cada uno de R₇-R₁₂ se selecciona, independientemente entre sí, de H, alquilo, cicloalquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo, donde al menos uno de R₇-R₁₂ es diferente de H, de forma típica al menos uno de R₇-R₁₂ es un grupo alquilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, cada uno de A₇-A₉ se selecciona, independientemente entre sí, de alquilenos lineales o ramificados que tienen de 2 a 18 átomos de carbono, de forma típica de 2 a 10 átomos de carbono, de forma más típica de 2 a 5 átomo de carbono, cada uno de Z₃-Z₄ se selecciona, independientemente entre sí, de OH o NH₂, donde al menos uno de Z₃-Z₄ es NH₂, de forma típica cada uno de Z₃ y Z₄ es NH₂, donde la suma de x+y está en el intervalo de aproximadamente 2 o aproximadamente 3 a aproximadamente 8 o de aproximadamente 2 a aproximadamente 4, donde x ≥ 1 e y ≥ 1, y la suma de x₁ + y₁ está en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 4, donde x₁ ≥ 1 e y₁ ≥ 1.

20

25

En algunos aspectos, en la polieteramina de fórmula (II), cada uno de A₇-A₉ se selecciona, independientemente entre sí, de etileno, propileno, o butileno, de forma típica cada uno de A₇-A₉ es propileno. En determinados aspectos, en la polieteramina de fórmula (II), cada uno de R₇, R₈, R₁₁, y R₁₂ es H y cada uno de R₉ y R₁₀ se selecciona, independientemente entre sí, de alquilo o arilo C₁-C₁₆, de forma típica, cada uno de R₇, R₈, R₁₁, y R₁₂ es H y cada uno de R₉ y R₁₀ se selecciona, independientemente entre sí, de un grupo butilo, un grupo etilo, un grupo metilo, un grupo propilo, o un grupo fenilo. En algunos aspectos, en la polieteramina de fórmula (II), R₉ es un grupo etilo, cada uno de R₇, R₈, R₁₁, y R₁₂ es H, y R₁₀ es un grupo butilo. En algunos aspectos, en la polieteramina de Fórmula (I), cada uno de R₇ y R₈ es H y cada uno de R₉, R₁₀, R₁₁, y R₁₂ se selecciona, independientemente entre sí, de un grupo etilo, un grupo metilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo fenilo, o H.

30

En alguno aspectos x, x₁, y, e/o y₁ son, independientemente entre sí, igual a 3 o superior, lo que significa que la polieteramina de fórmula (I) puede tener más de un grupo [A₂-O], más de un grupo [A₃-O], más de un grupo [A₄-O], y/o más de un grupo [A₅-O]. En algunos aspectos, A₂ se selecciona de etileno, propileno, butileno o mezclas de los mismos. En algunos aspectos, A₃ se selecciona de etileno, propileno, butileno o mezclas de los mismos. En algunos aspectos, A₄ se selecciona de etileno, propileno, butileno o mezclas de los mismos. En algunos aspectos, A₅ se selecciona de etileno, propileno, butileno o mezclas de los mismos.

35

De forma similar, la polieteramina de fórmula (II) puede tener más de un grupo [A₇-O] y/o más de un grupo [A₈-O] grupo. En algunos aspectos, A₇ se selecciona de etileno, propileno, butileno o mezclas de los mismos. En algunos aspectos, A₈ se selecciona de etileno, propileno, butileno o mezclas de los mismos.

40

45

En algunos aspectos, [A₂-O] se selecciona de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o una mezcla de los mismos. En algunos aspectos, [A₃-O] se selecciona de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o una mezcla de los mismos. En algunos aspectos, [A₄-O] se selecciona de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o una mezcla de los mismos. En algunos aspectos, [A₅-O] se selecciona de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o una mezcla de los mismos. En algunos aspectos, [A₇-O] se selecciona de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o una mezcla de los mismos. En algunos aspectos, [A₈-O] se selecciona de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o una mezcla de los mismos.

50

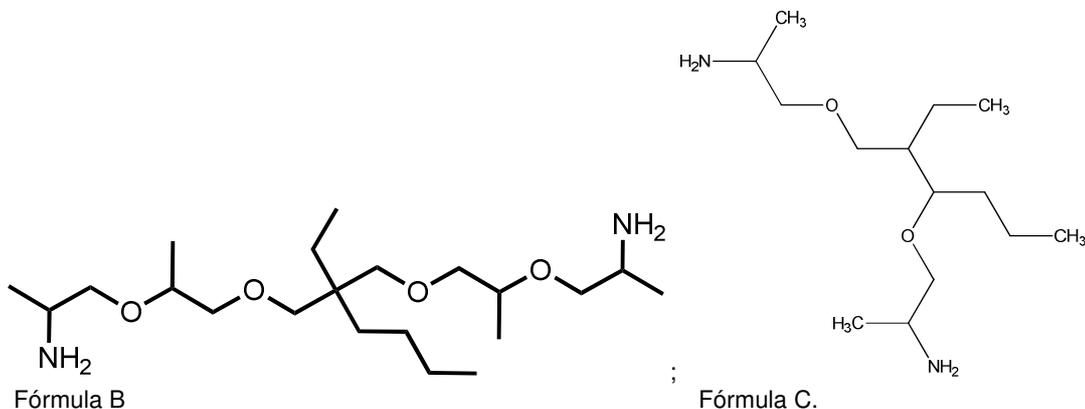
Cuando A₂, A₃, A₄ y/o A₅ son mezclas de etileno, propileno y/o butilenos, el alcoxilato resultante puede tener una estructura en bloques o una estructura aleatoria. Cuando A₇, y/o A₈ son mezclas de etileno, propileno y/o butilenos, el alcoxilato resultante puede tener una estructura en bloques o una estructura aleatoria.

55

Para una ilustración no limitativa, cuando x = 7 en la polieteramina según la fórmula (I), entonces la polieteramina comprende seis grupos [A₄-O]. Si un A₄ comprende una mezcla de grupos etileno y grupos propileno, entonces la polieteramina resultante podría comprender una mezcla de grupos etoxi (EO) y grupos propoxi (PO). Estos grupos pueden estar dispuestos en una estructura aleatoria (p. ej., EO-EO-PO-EO-PO-PO) o una estructura a modo de bloques (EO-EO-EO-PO-PO-PO). En este ejemplo ilustrativo, hay un número igual de diferentes grupos alcoxi (en este caso, tres EO y tres PO), pero también puede haber números diferentes de cada grupo alcoxi (por ejemplo, cinco EO y un PO). Además, cuando la polieteramina comprende grupos alcoxi en una estructura a modo de

bloques, la polieteramina puede comprender dos bloques, como se muestra en el ejemplo ilustrativo (donde los tres grupos EO forman un solo bloque y los tres grupos PO forman otro bloque), o la polieteramina puede comprender más de dos bloques. La descripción anterior también se aplica a las polieteraminas según la fórmula (II).

- 5 En determinados aspectos, la polieteramina se selecciona del grupo que consiste en la fórmula B, la fórmula C, y mezclas de las mismas:



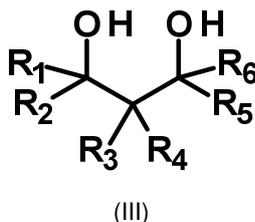
- 10 En algunos aspectos, la polieteramina comprende una mezcla del compuesto de fórmula (I) y el compuesto de fórmula (II).

De forma típica, la polieteramina de fórmula (I) o fórmula (II) tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 290 a aproximadamente 1.000 gramos/mol, de forma típica, de aproximadamente 300 a aproximadamente 700 gramos/mol, de forma aún más típica, de aproximadamente 300 a aproximadamente 450 gramos/mol. La masa molecular de un polímero difiere de las moléculas típicas en que las reacciones de polimerización producen una distribución de pesos moleculares, que se resume en el peso molecular promedio en peso. Los polímeros de polieteramina de la invención se distribuyen así en un intervalo de pesos moleculares. Las diferencias en los pesos moleculares son principalmente atribuibles a diferencias en el número de unidades monoméricas que se unen durante la síntesis. Con respecto a los polímeros de polieteramina de la invención, las unidades monoméricas son los óxidos de alquileo que reaccionan con los 1,3-dioles de fórmula (III) para formar 1,3-dioles alcoxilados, que a continuación se aminan para formar los polímeros de polieteramina resultantes. Los polímeros de polieteramina resultantes se caracterizan por la secuencia de unidades óxido de alquileo. La reacción de alcoxilación da lugar a una distribución de secuencias de óxido de alquileo y, por consiguiente, una distribución de pesos moleculares. La reacción de alcoxilación también produce monómero de óxido de alquileo sin reaccionar ("monómeros no reaccionados") que no reaccionan durante la reacción y permanecen en la composición.

En algunos aspectos, la polieteramina comprende una mezcla de polieteramina que comprende al menos 90 %, en peso de la mezcla de polieteramina, de la polieteramina de fórmula (I), la polieteramina de fórmula (II), o una mezcla de las mismas. En algunos aspectos, la polieteramina comprende una mezcla de polieteramina que comprende al menos 95 %, en peso de la mezcla de polieteramina, de la polieteramina de fórmula (I), la polieteramina de fórmula (II), o una mezcla de las mismas.

La polieteramina de fórmula (I) y/o la polieteramina de fórmula (II) se pueden obtener:

- a) haciendo reaccionar un 1,3-diol de fórmula (III) con un óxido de alquileo C₂-C₁₈ para formar un 1,3-diol alcoxilado, en donde la relación molar entre el 1,3-diol y el óxido de alquileo C₂-C₁₈ está en el intervalo de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 1:10,



donde R₁-R₆ se seleccionan, independientemente entre sí, de H, alquilo, cicloalquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo, donde al menos uno de R₁-R₆ es diferente de H;

- b) aminando el 1,3-diol alcoxilado con amoniaco.

En algunos aspectos, la relación molar entre el 1,3-diol y el óxido de alquileo C_2-C_{18} está en el intervalo de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 1:8, de forma más típica en el intervalo de aproximadamente 1:4 a aproximadamente 1:6. En determinados aspectos, el óxido de alquileo C_2-C_{18} se selecciona de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o una mezcla de los mismos. En otros aspectos, el óxido de alquileo C_2-C_{18} es óxido de propileno.

En algunos aspectos, el 1,3-diol de fórmula (III), R_1 , R_2 , R_5 , y R_6 son H y R_3 y R_4 son alquilo o arilo C_{1-16} . En otros aspectos, el 1,3-diol de fórmula (III) se selecciona de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-metil-2-propil-1,3-propanodiol, 2-metil-2-fenil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, o una mezcla de los mismos.

Etapa a): Alcoxilación

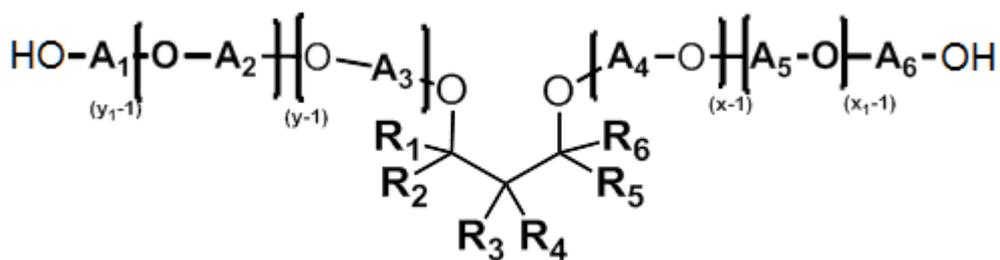
Los 1,3-dioles de fórmula III se sintetizan como se ha descrito en WO10026030, WO10026066, WO09138387, WO09153193, y WO10010075. Los 1,3-dioles adecuados incluyen 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-pentil-2-propil-1,3-propanodiol, 2-(2-metil)butil-2-propil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-propanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2-metil-2-propil-1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2-fenil-2-metil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dibutil-1,3-propanodiol, 2,2-di(2-metilpropil)-1,3-propanodiol, 2-isopropil-2-metil-1,3-propanodiol, o una mezcla de los mismos. En algunos aspectos, el 1,3-diol se selecciona de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-metil-2-propil-1,3-propanodiol, 2-metil-2-fenil-1,3-propanodiol, o una mezcla de los mismos. Los 1,3-dioles usados típicamente son 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-metil-2-propil-1,3-propanodiol, 2-metil-2-fenil-1,3-propanodiol.

Un 1,3-diol alcoxilado se puede obtener haciendo reaccionar un 1,3-diol de fórmula III con un óxido de alquileo, según cualquiera de los numerosos procedimientos generales de alcoxilación conocidos en la técnica. Los óxidos de alquileo adecuados incluyen óxidos de alquileo C_2-C_{18} , tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de penteno, óxido de hexeno, óxido de deceno, óxido de dodeceno, o una mezcla de los mismos. En algunos aspectos, el óxido de alquileo C_2-C_{18} se selecciona de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o una mezcla de los mismos. Un 1,3-diol se puede hacer reaccionar con un único óxido de alquileo o con combinaciones de dos o más óxidos de alquileo diferentes. Cuando se usan dos o más óxidos de alquileo diferentes, el polímero resultante se puede obtener como una estructura en bloques o como una estructura aleatoria.

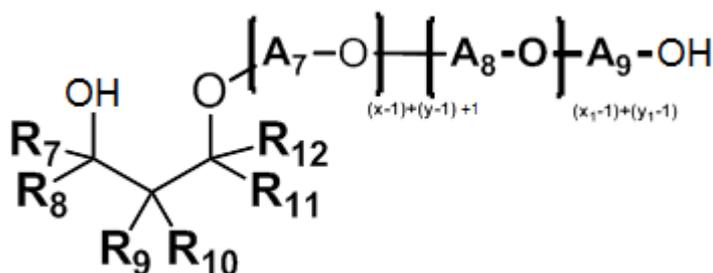
Típicamente, la relación molar entre 1,3-diol y óxido de alquileo C_2-C_{18} a la que se realiza la reacción de alcoxilación está en el intervalo de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 1:10, de forma más típica, de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 1:8 y, aún de forma más típica, de aproximadamente 1:4 a aproximadamente 1:6.

La reacción de alcoxilación se suele llevar a cabo, generalmente, en presencia de un catalizador en solución acuosa a una temperatura de reacción de aproximadamente $70\text{ }^\circ\text{C}$ a aproximadamente $200\text{ }^\circ\text{C}$ y, típicamente, de aproximadamente $80\text{ }^\circ\text{C}$ a aproximadamente $160\text{ }^\circ\text{C}$. La reacción se puede llevar a cabo a una presión de hasta aproximadamente 10 bar o hasta aproximadamente 8 bar. Los ejemplos de catalizadores adecuados incluyen catalizadores básicos, tales como los hidróxidos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos p. ej. hidróxido sódico, hidróxido de potasio e hidróxido de calcio, alcóxidos de metales alcalinos, en particular alcóxidos C_1-C_4 de sodio y potasio, p. ej. 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. En algunos aspectos, el catalizador es un hidróxido de metal alcalino, típicamente, hidróxido de potasio o hidróxido de sodio. Las cantidades de uso típicas para el catalizador son de aproximadamente 0,05 % a aproximadamente 10 % en peso, en particular de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 2 % en peso, basado en la cantidad total de 1,3-diol y óxido de alquileo. Durante la reacción de alcoxilación, pueden formarse determinadas impurezas (constituyentes del polímero no previstos), tales como residuos de catalizadores.

La alcoxilación con $x+y$ óxidos de alquileo C_2-C_{18} y/o x_1+y_1 óxidos de alquileo C_2-C_{18} produce estructuras como las que se representan mediante la fórmula IV y/o la fórmula V:



Fórmula (IV)

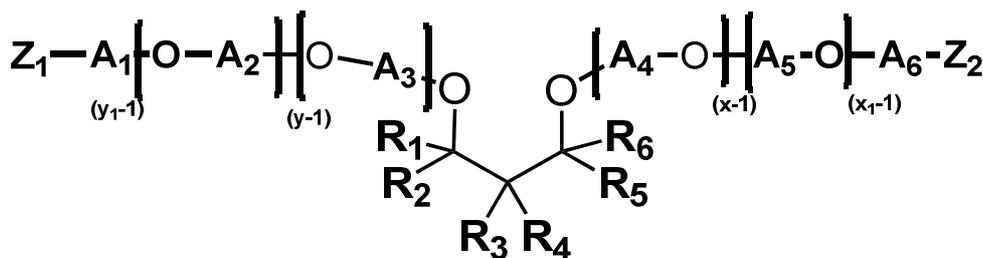


Fórmula (V)

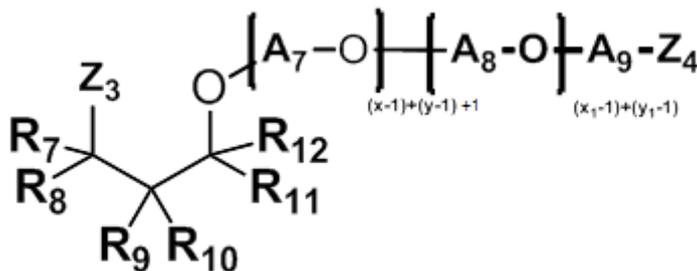
5 donde R_1 - R_{12} se seleccionan, independientemente entre sí, de H, alquilo, cicloalquilo, arilo, alquilarilo, o arilalquilo, donde al menos uno de R_1 - R_6 y al menos uno de R_7 - R_{12} es diferente de H, cada uno de A_1 - A_9 se selecciona, independientemente entre sí, de alquilenos lineales o ramificados que tienen de 2 a 18 átomos de carbono, de forma típica de 2 a 10 átomos de carbono, de forma más típica de 2 a 5 átomos de carbono, y la suma de $x+y$ está en el intervalo de aproximadamente 2 o aproximadamente 3 a aproximadamente 8, de forma más típica de aproximadamente 2 a aproximadamente 5, donde $x \geq 1$ e $y \geq 1$, y la suma de $x_1 + y_1$ está en el intervalo de aproximadamente 2 o aproximadamente 3, a aproximadamente 8, de forma más típica de aproximadamente 2 a aproximadamente 5, donde $x_1 \geq 1$ e $y_1 \geq 1$.

Etapa b): Aminación

La aminación de los 1,3-dioles alcoxilados produce estructuras representadas mediante la fórmula I o la fórmula II:



Fórmula I



Fórmula (II)

20 donde cada uno de R_1 - R_6 se selecciona, independientemente entre sí, de H, alquilo, cicloalquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo, donde al menos uno de R_1 - R_6 y al menos uno de R_7 - R_{12} es diferente de H, cada uno de A_1 - A_9 se selecciona, independientemente entre sí, de alquilenos lineales o ramificados que tienen de 2 a 18 átomos de carbono, de forma típica de 2 a 10 átomos de carbono, de forma más típica de 2 a 5 átomos de carbono, cada uno de Z_1 - Z_4 se selecciona, independientemente entre sí, de OH o NH_2 , donde al menos uno de Z_1 - Z_2 y al menos uno de Z_3 - Z_4 es NH_2 , donde la suma de $x+y$ está en el intervalo de aproximadamente 2 o aproximadamente 3 a aproximadamente 8 o de aproximadamente 2 a aproximadamente 5, donde $x \geq 1$ e $y \geq 1$, y la suma de $x_1 + y_1$ está en el intervalo de aproximadamente 2 o aproximadamente 3 a aproximadamente 8, de forma más típica de aproximadamente 2 a aproximadamente 5, donde $x_1 \geq 1$ e $y_1 \geq 1$.

25 Las polietereaminas según la fórmula I y/o la fórmula II se obtienen por aminación reductora de la mezcla de 1,3-diol alcoxilado (fórmula IV y fórmula V) con amoniaco en presencia de hidrógeno y un catalizador que contiene níquel. Los catalizadores adecuados se describen en WO 2011/067199A1, WO2011/067200A1, y EP0696572 B1. Los catalizadores preferidos son catalizadores soportados que contienen cobre, níquel y cobalto, donde el material catalíticamente activo del catalizador, antes de su reducción con hidrógeno, comprende compuestos de oxígeno de aluminio, cobre, níquel y cobalto y, en el intervalo de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 5,0 % en peso de compuestos de oxígeno, de estaño, calculado como SnO . Otros catalizadores adecuados son catalizadores soportados que contienen cobre, níquel y cobalto, donde el material catalíticamente activo del catalizador, antes de su reducción con hidrógeno, comprende compuestos de oxígeno de aluminio, cobre, níquel, cobalto y estaño, en el intervalo de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 5,0 % en

peso de compuestos de oxígeno, de itrio, lantano, cerio y/o hafnio, cada uno calculado como Y_2O_3 , La_2O_3 , Ce_2O_3 y Hf_2O_3 , respectivamente. Otro catalizador adecuado es un catalizador de circonio, cobre, y níquel, donde la composición catalíticamente activa comprende de aproximadamente 20 a aproximadamente 85 % en peso de compuestos de circonio que contienen oxígeno, calculado como ZrO_2 , de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 % en peso de compuestos de cobre que contienen oxígeno, calculado como CuO , de aproximadamente 30 a aproximadamente 70 % en peso de compuestos de níquel que contienen oxígeno, calculado como NiO , de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 % en peso de compuestos de aluminio y/o manganeso que contienen oxígeno, calculado como Al_2O_3 y MnO_2 respectivamente.

Para la etapa de aminación reductora, se pueden usar catalizadores soportados y no soportados. El catalizador soportado se obtiene, por ejemplo, mediante la deposición de los componentes metálicos de las composiciones catalizadoras sobre materiales de soporte conocidos por los expertos en la técnica, usando técnicas bien conocidas en la técnica, que incluyen, sin limitarse a, formas conocidas de alúmina, sílice, carbón activo, carbón, grafito, arcillas, mordenitas; y tamices moleculares, para proporcionar catalizadores soportados de igual forma. Cuando el catalizador está soportado, las partículas de soporte del catalizador pueden tener cualquier forma geométrica, por ejemplo, esferas, comprimidos o cilindros, en una versión regular o irregular. El proceso puede llevarse a cabo de forma continua o discontinua, p. ej., en un autoclave, reactor tubular, o reactor de lecho fijo. La alimentación del mismo puede ser ascendente o descendente, y se pueden emplear características de diseño en el reactor que optimicen el flujo pistón del reactor. El grado de aminación es de aproximadamente 50 % a aproximadamente 100 %, típicamente de aproximadamente 60 % a aproximadamente 100 %, y de forma más típica de aproximadamente 70 % a aproximadamente 100 %.

El grado de aminación se calcula a partir del valor de amina total (AZ) dividido por la suma del valor de las unidades acetilables totales (AC) y el valor de amina terciaria (terc. AZ) multiplicado por 100: $(Total\ AZ: (AC + terc.\ AZ)) \times 100$. El valor de amina total (AZ) se determina según la norma DIN 16945. El valor de las unidades acetilables totales (AC) se determina según la norma DIN 53240. Las aminas secundarias y terciarias se determinan según la norma ASTM D2074-07.

El valor de hidroxilo se calcula a partir de (valor de las unidades acetilables totales + valor de amina terciaria) - valor de amina total.

Las polieteteraminas de la invención son eficaces para eliminar manchas, especialmente grasa, de material manchado. Las composiciones de limpieza que contienen los polialquilenglicoles terminados en amina de la invención tampoco presentan los efectos negativos de limpieza que se aprecian con composiciones de limpieza que contienen amina convencionales en manchas blanqueables hidrófilas, tales como de café, té, vino o materiales en forma de partículas. De forma adicional, a diferencia de las composiciones de limpieza que contienen amina convencionales, los polialquilenglicoles terminados en amina de la invención no contribuyen a los efectos negativos de blancura en los tejidos blancos.

Las polieteteraminas útiles de la invención pueden utilizarse en forma de una solución, emulsión, gel o pasta basada en agua, que contiene agua, o exenta de agua, de la polieteteramina junto con un ácido tal como, por ejemplo, ácido cítrico, ácido láctico, ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, cloruro de hidrógeno, por ejemplo, cloruro de hidrógeno acuoso, ácido fosfórico o mezclas de los mismos. Alternativamente, el ácido puede estar representado por un tensioactivo, tal como ácido alquilbencensulfónico, ácido alquilsulfónico, monoalquil ésteres de ácido sulfúrico, monoalquiletoxi ésteres de ácido sulfúrico, ácidos grasos, ácidos alquil etoxi carboxílicos, y similares, o mezclas de los mismos. Cuando sea aplicable o medible, el pH preferido de la solución o emulsión varía de pH 3 a pH 11, o de pH 6 a pH 9,5, siendo aún más preferido de pH 7 a pH 8,5.

Otra ventaja adicional de las composiciones de limpieza que contienen las polieteteraminas de la invención es su capacidad para eliminar manchas de grasa en agua fría, por ejemplo, mediante pretratamiento de una mancha de grasa seguido de lavado con agua fría. Sin limitarse a la teoría, se cree que las soluciones de lavado con agua fría tienen el efecto de endurecer o solidificar la grasa, haciendo que la grasa sea más resistente a la eliminación, especialmente en el tejido. Las composiciones de limpieza que contienen las polieteteraminas de la invención son sorprendentemente eficaces cuando se usan como parte de un régimen de pretratamiento seguido de lavado de agua fría.

Sistema tensioactivo

Las composiciones limpiadoras comprenden un sistema tensioactivo en una cantidad suficiente como para proporcionar las propiedades de limpieza deseadas. en algunas realizaciones, la composición limpiadora comprende, en peso de la composición, de aproximadamente 1 % a aproximadamente 70 % de un sistema tensioactivo. En otras realizaciones, la composición de limpieza líquida comprende, en peso de la composición, de aproximadamente 2 % a aproximadamente 60 % del sistema tensioactivo. En realizaciones adicionales, la composición limpiadora comprende, en peso de la composición, de aproximadamente 5 % a aproximadamente 30 % del sistema tensioactivo. El sistema tensioactivo puede comprender un tensioactivo detergente seleccionado de tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos de ion híbrido, tensioactivos anfóteros, tensioactivos anfólicos, y mezclas de los mismos. Las personas normalmente expertas en la técnica entenderán que un tensioactivo detergente abarca cualquier tensioactivo o mezcla de tensioactivos que proporcionan limpieza, eliminan las manchas, o tienen ventajas de lavado sobre el material manchado.

Tensioactivos aniónicos

En algunos ejemplos, el sistema tensioactivo de la composición limpiadora puede comprender de aproximadamente 1 % a aproximadamente 70 % en peso del sistema tensioactivo, de uno o más tensioactivos aniónicos. En otros ejemplos, el sistema tensioactivo de la composición limpiadora puede comprender de aproximadamente 2 % a aproximadamente 60 % en peso del sistema tensioactivo, de uno o más tensioactivos aniónicos. En ejemplos adicionales, el sistema tensioactivo de la composición limpiadora puede comprender de aproximadamente 5 % a aproximadamente 30 %, en peso del sistema tensioactivo, de uno o más tensioactivos aniónicos. En otros ejemplos, el sistema tensioactivo puede consistir esencialmente en, o incluso consistir en uno o más tensioactivos aniónicos.

Los ejemplos no limitativos específicos de tensioactivos aniónicos adecuados incluyen cualquier tensioactivo aniónico convencional, lo que puede incluir un tensioactivo detergente de tipo sulfato, p. ej., materiales de tipo alquilsulfato alcoxilados y/o no alcoxilados, y/o tensioactivos detergentes, p. ej., alquilbencenosulfonatos.

Los materiales de tipo alquilsulfato alcoxilados comprenden tensioactivos de tipo alquilsulfato etoxilado, también conocidos como alquiléter sulfatos o alquilsulfatos polietoxilados. Ejemplos de alquilsulfatos etoxilados incluyen sales solubles en agua, especialmente sales de metal alcalino, amonio y alquilamonio, de productos de reacción de azufre orgánico que tienen en su estructura molecular un grupo alquilo que contiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 30 átomos de carbono y un ácido sulfónico y sus sales. (Incluida en el término "alquilo" está la porción alquilo de los grupos acilo. En algunos ejemplos, el grupo alquilo contiene de aproximadamente 15 átomos de carbono a aproximadamente 30 átomos de carbono. En otros ejemplos, el tensioactivo de tipo alquiléter sulfato puede ser una mezcla de alquiléter sulfatos, teniendo dicha mezcla una longitud de cadena de carbono promedio (media aritmética) dentro del intervalo de aproximadamente 12 a 30 átomos de carbono y, en algunos ejemplos, una longitud de cadena de carbono promedio de aproximadamente 25 átomos de carbono y un grado de etoxilación promedio (media aritmética) de aproximadamente 1 mol a 4 moles de óxido de etileno y, en algunos ejemplos, un grado de etoxilación promedio (media aritmética) de 1,8 moles de óxido de etileno. En otros ejemplos, el tensioactivo de tipo alquiléter sulfato puede tener una longitud de cadena de carbono entre aproximadamente 10 átomos de carbono a aproximadamente 18 átomos de carbono y un grado de etoxilación de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 moles de óxido de etileno.

Los alquilsulfatos no etoxilados también se pueden añadir a las composiciones limpiadoras descritas y utilizarse como un componente tensioactivo aniónico. Son ejemplos de tensioactivos de alquilsulfato no alcoxilados, por ejemplo, no etoxilados, los producidos mediante la sulfatación de alcoholes grasos superiores C_8-C_{20} . En algunos ejemplos, los tensioactivos de tipo alquilsulfato primario tienen la fórmula general: $ROSO_3-M^+$, en donde R es de forma típica un grupo hidrocarbilo C_8-C_{20} lineal, que puede ser de cadena lineal o ramificada, y M es un catión de solubilización en agua. En algunos ejemplos, R es un alquilo $C_{10}-C_{15}$ y M es metal alcalino. En algunos ejemplos, R es un alquilo $C_{12}-C_{14}$ y M es sodio.

Otros tensioactivos aniónicos útiles pueden incluir las sales de metal alcalino de alquilbencenosulfonatos, en las que el grupo alquilo contiene de aproximadamente 9 a aproximadamente 15 átomos de carbono, en configuración de cadena lineal o ramificada, p. ej., los del tipo descrito en las patentes 2.220.099 y US-2.477.383. En algunos ejemplos, el grupo alquilo es lineal. Dichos alquilbencenosulfonatos lineales se conocen como "LAS". En otros ejemplos, el alquilbenceno sulfonato puede tener un número promedio de átomos de carbono en el grupo alquilo de aproximadamente 11 a 14. En un ejemplo específico, los alquilbenceno sulfonatos de cadena lineal pueden tener un número promedio de átomos de carbono en el grupo alquilo de aproximadamente 11,8 átomos de carbono, lo que se puede abreviar como $C_{11,8}$ LAS. Dichos tensioactivos y su preparación se describen por ejemplo en los documentos US-2.220.099 y US-2.477.383.

Otros tensioactivos aniónicos útiles en la presente memoria son las sales solubles en agua de: sulfonatos de parafina y alcanosulfonatos secundarios que contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 24 (y, en algunos ejemplos, de aproximadamente 12 a 18) átomos de carbono; alquil gliceril éter sulfonatos, especialmente los éteres de alcoholes C_{8-18} (por ejemplo, los derivados de sebo y aceite de coco). También son útiles las mezclas de los alquilbencenosulfonatos con los sulfonatos de parafina anteriormente descritos, alcanosulfonatos secundarios y alquil gliceril éter sulfonatos. Además, los tensioactivos aniónicos útiles en la presente invención se pueden encontrar en la patente US-4.285.841, concedida a Barrat y col. el 25 de agosto de 1981, y en la patente US-3.919.678, concedida a Laughlin y col. el 30 de diciembre de 1975.

Tensioactivos no iónicos

El sistema tensioactivo de la composición limpiadora puede comprender un tensioactivo no iónico. En algunos ejemplos, el sistema tensioactivo comprende hasta aproximadamente 25 % en peso del sistema tensioactivo, de uno o más tensioactivos no iónicos, p. ej., como un cotensioactivo. En algunos ejemplos, las composiciones de limpieza comprenden de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 15 % en peso del sistema tensioactivo, de uno o más tensioactivos no iónicos. En otros ejemplos, las composiciones limpiadoras comprenden de aproximadamente 0,3 % a aproximadamente 10 %, en peso del sistema tensioactivo, de uno o más tensioactivos no iónicos.

Los tensioactivos no iónicos adecuados útiles en la presente memoria pueden comprender cualquier tensioactivo no iónico convencional. Estos pueden incluir, p. ej., alcoholes grasos alcoxilados y tensioactivos de óxido de amina. En

algunos ejemplos, las composiciones limpiadoras pueden contener un tensioactivo no iónico etoxilado. Estos materiales se describen en la patente US-4.285.841, concedida a Barrat y col. el 25 de agosto de 1981. El tensioactivo no iónico se puede seleccionar de los alcoholes etoxilados y los alquilfenoles etoxilados de fórmula $R(OC_2H_4)_nOH$, en donde R se selecciona del grupo que consiste en radicales hidrocarburo alifáticos que contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 15 átomos de carbono y radicales alquilfenilo en los que los grupos alquilo contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 12 átomos de carbono, y el valor promedio de n es de aproximadamente 5 a aproximadamente 15. Dichos tensioactivos se describen en más detalle en la patente US-4.284.532, concedida a Leikhim y col. el 18 de agosto de 1981. En un ejemplo, el tensioactivo no iónico se selecciona de alcoholes etoxilados que tienen un promedio de aproximadamente 24 átomos de carbono en el alcohol y un grado de etoxilación promedio de aproximadamente 9 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

Otros ejemplos no limitativos de tensioactivos no iónicos útiles en la presente invención incluyen: alquiletoxilatos C_{12} - C_{18} , tales como tensioactivos no iónicos NEODOL® de Shell; alcoxilatos de alquilfenol C_6 - C_{12} en donde las unidades alcoxilato son una mezcla de unidades etilenoxi y propilenoxi; productos de condensación de alcohol C_{12} - C_{18} y alquilfenol C_6 - C_{12} con polímeros de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno tales como, por ejemplo, Pluronic® de BASF; alcoholes ramificados, BA, de cadena media C_{14} - C_{22} como se describe en la patente US-6.150.322; alquilalcoxilatos C_{14} - C_{22} ramificados de cadena media, BAE_x, en donde x es de 1 a 30, según se describe en US-6.153.577, US-6.020.303 y US-6.093.856; alquilpolisacáridos, según se describe en US-4.565.647, concedida a Llenado el 26 de enero de 1986; específicamente alquilpoliglucósidos, según se describe en US-4.483.780 y en US-4.483.779; polihidroxiamidas de ácido graso según se describe en las patentes US-5.332.528, WO 92/06162, WO 93/19146, WO 93/19038 y WO 94/09099; y tensioactivos de tipo alcohol poli(oxialquilado) terminalmente protegido con grupos éter, según se describe en US-6.482.994 y en WO 01/42408.

Combinaciones de tensioactivo aniónico/tensioactivo no iónico

El sistema tensioactivo puede comprender combinaciones de materiales tensioactivos aniónicos y no iónicos. En algunos ejemplos, la relación de peso de tensioactivo aniónico a tensioactivo no iónico puede ser de al menos aproximadamente 2:1. En otros ejemplos, la relación de peso de tensioactivo aniónico a tensioactivo no iónico es al menos aproximadamente 5:1. En otros ejemplos, la relación de peso de tensioactivo aniónico a tensioactivo no iónico es al menos aproximadamente 10:1.

Tensioactivos catiónicos

El sistema tensioactivo puede comprender un tensioactivo catiónico. En algunos aspectos, el sistema tensioactivo comprende de aproximadamente 0 % aproximadamente 7 %, o de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 5 %, o de aproximadamente 1 % a aproximadamente 4 % en peso del sistema tensioactivo, de un tensioactivo catiónico, p. ej., como un cotensioactivo. En algunos aspectos las composiciones limpiadoras de la invención están prácticamente exentas de tensioactivos catiónicos y de tensioactivos que se vuelven catiónicos a un pH inferior a 7, o a un pH inferior a 6. Los ejemplos no limitativos de tensioactivos catiónicos incluyen: los tensioactivos de amonio cuaternario que pueden tener hasta 26 átomos de carbono incluyen: los tensioactivos de amonio cuaternario alcoxilato (AQA) según se describe en US-6.136.769; dimetil-hidroxiethylamonio cuaternario, como se describe en US-6.004.922; cloruro de dimetil hidroxiethyl lauril amonio; tensioactivos catiónicos de tipo poliamida, como se describe en WO 98/35002, WO 98/35003, WO 98/35004, WO 98/35005 y WO 98/35006; tensioactivos catiónicos de tipo éster, como se describe en US-4.228.042, US-4.239.660, US-4.260.529 y US-6.022.844; y tensioactivos de tipo amino, como se describe en US-6.221.825 y WO-00/47708, en particular la amido propildimetil amina (APA).

Tensioactivos de ion híbrido

Ejemplos de tensioactivos de ion híbrido incluyen: derivados de aminas secundarias y terciarias, derivados de aminas secundarias y terciarias heterocíclicas, o derivados de compuestos de amonio cuaternario, fosfonio cuaternario o sulfonio terciario. Para ejemplos de tensioactivos de iones híbridos véase la patente US-3.929.678, de la línea 38 de la columna 19 hasta la línea 48 de la columna 22; betaínas, incluidas alquildimetilbetaína y cocodimetilamidopropilbetaína, óxidos de amina de C_8 a C_{18} (por ejemplo de C_{12} a C_{18}) (por ejemplo, óxido de dimetilamina C_{12-14}) y sulfobetainas e hidroxibetaínas, tales como N-alquil-N,N-dimetilamino-1-propanosulfonato donde el grupo alquilo puede ser de C_8 a C_{18} , y en determinadas realizaciones de C_{10} a C_{14} .

Tensioactivos anfólicicos

Los ejemplos no limitativos específicos de tensioactivos anfólicicos incluyen: derivados alifáticos de aminas secundarias o terciarias, o derivados alifáticos de aminas secundarias o terciarias heterocíclicas en los que el radical alifático puede ser una cadena lineal o ramificada. Uno de los sustituyentes alifáticos puede contener al menos aproximadamente 8 átomos de carbono, de forma típica de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono, y al menos uno contiene un grupo aniónico hidrosoluble, p. ej., carboxi, sulfonato o sulfato. Véase la patente US-3.929.678 en la columna 19, líneas 18-35, para ejemplos adecuados de tensioactivos anfólicicos.

Tensioactivos anfóteros

Ejemplos de tensioactivos anfóteros incluyen: derivados alifáticos de aminas secundarias o terciarias, o derivados alifáticos de aminas secundarias o terciarias heterocíclicas en los que el radical alifático puede ser una cadena lineal o ramificada. Uno de los sustituyentes alifáticos contiene al menos aproximadamente 8 átomos de carbono, de forma típica de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono, y al menos uno contiene un grupo aniónico hidrosoluble, p. ej., carboxilo, sulfonato o sulfato. Ejemplos de compuestos comprendidos en esta definición son 3-(dodecilamino)propionato de sodio, 3-(dodecilamino)propano-1-sulfonato de sodio, 2-(dodecilamino)etilsulfato de sodio, 2-(dimetilamino)octadecanoato de sodio, 3-(N-carboximetildodecilamino)propano-1-sulfonato disódico, octadecil-iminodiacetato disódico, 1-carboximetil-2-undecilimidazol de sodio, y N,N-bis(2-hidroxietyl)-2-sulfato-3-dodecoxipropilamina de sodio. Véase la patente US-3.929.678, concedida a Laughlin y col. el 30 de diciembre de 1975, columna 19, líneas 18-35 para obtener ejemplos de tensioactivos anfóteros.

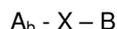
En un aspecto, el sistema tensioactivo comprende un tensioactivo aniónico y, como tensioactivo auxiliar, un tensioactivo no iónico, por ejemplo, un alquiletoxilato C₁₂-C₁₈. En otro aspecto, el sistema tensioactivo comprende alquil benceno sulfonatos (LAS) C₁₀-C₁₅ y, como tensioactivo auxiliar, un tensioactivo aniónico, por ejemplo, alquil alcoxisulfatos C₁₀-C₁₈ (AE_xS), donde x es de 1-30. En otro aspecto, el sistema tensioactivo comprende un tensioactivo aniónico y, como contensioactivo, un tensioactivo catiónico, por ejemplo, cloruro de dimetil hidroxietil lauril amonio.

Tensioactivos ramificados

Los tensioactivos deterivos ramificados adecuados incluyen tensioactivos ramificados aniónicos seleccionados de tensioactivos de sulfato ramificados o tensioactivos de sulfonato ramificados, por ejemplo, sulfato de alquilo ramificado, sulfato de alquilo alcoxilado ramificado, y sulfonatos de alquil benceno ramificado, que comprende uno o más alquilos ramificados aleatorios, por ejemplo, grupos alquilo C₁₋₄, de forma típica, grupos metilo y/o etilo.

En algunos aspectos, el tensioactivo deterivo ramificado es un tensioactivo deterivo ramificado a mitad de la cadena, de forma típica, un tensioactivo deterivo aniónico ramificado a mitad de la cadena, por ejemplo, un sulfato de alquilo ramificado a mitad de la cadena y/o un sulfonato de alquilbenceno ramificado a mitad de la cadena. En algunos aspectos, el tensioactivo deterivo es un sulfato de alquilo ramificado a mitad de la cadena. En algunos aspectos, las ramificaciones de cadena media son grupos alquilo C₁₋₄, de forma típica, grupos metilo y/o etilo.

En algunos aspectos, el tensioactivo ramificado comprende un compuesto tensioactivo ramificado a mitad de la cadena, de la cadena alquilica larga de la fórmula:



donde:

(a) A_b es un resto alquilo ramificado de cadena media de C₉ a C₂₂ hidrófobo (carbonos totales en el resto), de forma típica de aproximadamente C₁₂ a aproximadamente C₁₈, que tiene: (1) una cadena de átomos de carbono lineales más larga unida al resto - X - B en un intervalo de 8 a 21 átomos de carbono; (2) uno o más restos alquilo C₁-C₃ que se ramifican desde esta cadena de átomos de carbono lineal más larga; (3) al menos uno de los restos alquilo que se ramifican está unido directamente a un átomo de carbono de la cadena de átomos de carbono lineal más larga en una posición en el intervalo del átomo de carbono en posición 2 (recuento desde el carbono n.º 1 que se une al resto -X- B) al átomo de carbono en la posición ω - 2 (el carbono terminal menos 2 carbonos, es decir, el tercer carbono desde el extremo de la cadena de átomos de carbono lineal más larga); y (4) la composición tensioactiva tiene un número total promedio de átomos de carbono en el resto A_b-X en la fórmula anterior en el intervalo de más de 14,5 a aproximadamente 17,5 (de forma típica, de aproximadamente 15 a aproximadamente 17);

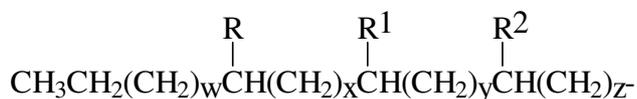
b) es un resto hidrófilo seleccionado de sulfatos, sulfonatos, óxidos de amina, polioxialquileno, (tal como polioxietileno y polioxipropileno), sulfatos alcoxilados, restos polihidroxi, ésteres de fosfato, glicerol sulfonatos, poligluconatos, ésteres de polifosfato, fosfonatos, sulfosuccinatos, sulfosuccinatos, carboxilatos polialcoxilados, glucamidas, taurinatos, sarcosinatos, glicinatos, isetionatos, dialcanolamidas, monoalcanolamidas, monoalcanolamida sulfatos, diglicolamidas, diglicolamida sulfatos, ésteres de glicerol, sulfatos de éster de glicerol, éteres de glicerol, sulfatos de éter de glicerol, éteres de poliglicerol, sulfatos de éter de poliglicerol, ésteres de sorbitan, ésteres de sorbitán polialcoxilados, amonioalcanosulfonatos, amidopropil betaínas, quats alquilados, quats alquilados/polihidroxi alquilados, oxipropil quats alquilados/polihidroxi alquilados, imidazolininas, 2-il-succinatos, ésteres de alquilo sulfonados, y ácidos grasos sulfonados (debe señalarse que más de un resto hidrófobo puede unirse a B, por ejemplo, como en (A_b-X)_z-B para dar quats de dimetilo); y

(c) X se selecciona de -CH₂- y -C(O)-.

Generalmente, en la anterior fórmula, el resto A_b no tiene ningún átomo de carbono sustituido cuaternario (es decir, 4 átomos de carbono directamente unidos a un átomo de carbono). Dependiendo de qué resto hidrófilo (B)

se seleccione, el tensioactivo resultante puede ser aniónico, no iónico, catiónico, de ion híbrido, anfótero, o anfóterico. En algunos aspectos, B es sulfatos y el tensioactivo resultante es aniónico.

5 En algunos aspectos el tensioactivo ramificado comprende un compuesto tensioactivo ramificado a mitad de cadena de cadena alquílica más larga de la fórmula anterior en donde el resto A_b es un resto alquilo primario ramificado que tiene la fórmula:



10 en donde el número total de átomos de carbono en el resto alquilo primario ramificado de esta fórmula (incluidas las ramificaciones R, R¹, y R²) es de 13 a 19; R, R¹ y R² se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo C1-C3 (de forma típica metilo), siempre que R, R¹ y R² no sean todos hidrógeno y, cuando z es 0, por lo menos R o R¹ no es hidrógeno; w es un número entero de 0 a 13; x es un número entero de 0 a 13; y es un número entero de 0 a 13; z es un número entero de 0 a 13; y w + x + y + z es de 7 a 13.

15 En determinados aspectos el tensioactivo ramificado comprende un compuesto tensioactivo ramificado a mitad de cadena de cadena alquílica más larga de la fórmula anterior en donde el resto A_b es un resto alquilo primario ramificado que tiene la fórmula seleccionada de:



25 o mezclas de los mismos; en donde a, b, d, y e son números enteros, a+b es de 10 a 16, d+e es de 8 a 14 y en donde además

cuando a + b = 10, a es un número entero de 2 a 9 y b es un número entero de 1 a 8;

30 cuando a + b = 11, a es un número entero de 2 a 10 y b es un número entero de 1 a 9;

cuando a + b = 12, a es un número entero de 2 a 11 y b es un número entero de 1 a 10;

cuando a + b = 13, a es un número entero de 2 a 12 y b es un número entero de 1 a 11;

35 cuando a + b = 14, a es un número entero de 2 a 13 y b es un número entero de 1 a 12;

cuando a + b = 15, a es un número entero de 2 a 14 y b es un número entero de 1 a 13;

40 cuando a + b = 16, a es un número entero de 2 a 15 y b es un número entero de 1 a 14;

cuando d + e = 8, d es un número entero de 2 a 7 y e es un número entero de 1 a 6;

cuando d + e = 9, d es un número entero de 2 a 8 y e es un número entero de 1 a 7;

45 cuando d + e = 10, d es un número entero de 2 a 9 y e es un número entero de 1 a 8;

cuando d + e = 11, d es un número entero de 2 a 10 y e es un número entero de 1 a 9;

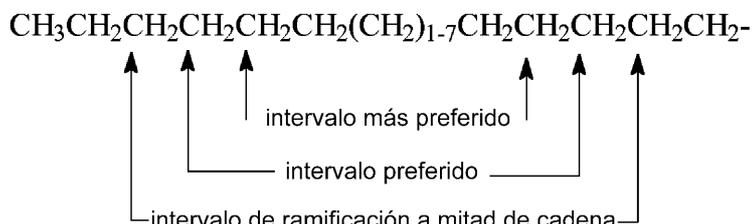
50 cuando d + e = 12, d es un número entero de 2 a 11 y e es un número entero de 1 a 10;

cuando d + e = 13, d es un número entero de 2 a 12 y e es un número entero de 1 a 11;

cuando d + e = 14, d es un número entero de 2 a 13 y e es un número entero de 1 a 12.

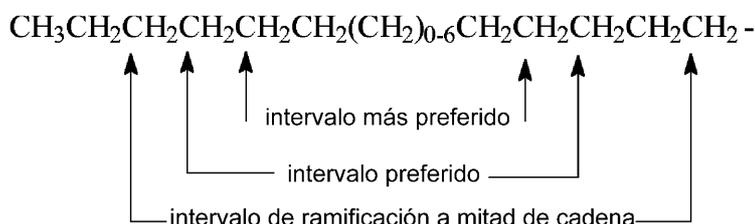
55 En los compuestos tensioactivos ramificados a mitad de cadena descritos anteriormente, se prefieren determinados puntos de ramificación (por ejemplo, la localización a lo largo de la cadena de los restos R, R¹ y/o R² en la fórmula anterior) respecto a otros puntos de ramificación a lo largo de la cadena principal del tensioactivo. La fórmula siguiente ilustra el intervalo de ramificación de cadena media (es decir, donde se

producen puntos de ramificación), el intervalo de ramificación de cadena media preferido y el intervalo de ramificación de cadena media más preferido para los restos alquilo A^b mono-metil ramificados.



5 Debe señalarse que para los tensioactivos mono-metil sustituidos estos intervalos excluyen los dos átomos de carbono terminales de la cadena y el átomo de carbono inmediatamente adyacente al grupo -X-B.

10 La fórmula siguiente ilustra el intervalo de ramificación de cadena media, el intervalo de ramificación de cadena media preferido y el intervalo de ramificación de cadena media más preferido para los restos alquilo A^b dimetil sustituidos.



15 Se describen los tensioactivos ramificados adecuados adicionales en US-6008181, US-6060443, US-6020303, US-6153577, US-6093856, US-6015781, US-6133222, US-6326348, US-6482789, US-6677289, US-6903059, US-6660711, US-6335312, y WO 9918929. Otros tensioactivos ramificados adecuados incluyen aquellos descritos en WO9738956, WO9738957, y WO0102451.

20 En algunos aspectos, el tensioactivo aniónico ramificado comprende un alquilbenceno sulfonato modificado ramificado (MLAS), según se describe en WO 99/05243, WO 99/05242, WO 99/05244, WO 99/05082, WO 99/05084, WO 99/05241, WO 99/07656, WO 00/23549, y WO 00/23548.

25 En algunos aspectos, el tensioactivo aniónico ramificado comprende un tensioactivo basado en alcohol C12/13 que comprende un metilo ramificado aleatoriamente distribuido a lo largo de la cadena hidrófoba, p. ej., Safol®, Marlipal® comercializados por Sasol.

30 Otros tensioactivos deterivos aniónicos ramificados adecuados incluyen tensioactivos derivados de alcoholes ramificados en la posición 2 del alquilo, tales como los comercializados con los nombres comerciales Isalchem®123, Isalchem®125, Isalchem®145, Isalchem®167, que se derivan del proceso oxo. Debido al proceso oxo, la ramificación se sitúa en la posición 2-alquilo. Estos alcoholes ramificados en la posición 2-alquilo están, de forma típica, en el intervalo de C11 a C14/C15 de longitud y comprenden isómeros estructurales que están ramificados en la posición 2-alquilo. Estos alcoholes y tensioactivos ramificados se describen en US-20110033413.

35 Otros tensioactivos ramificados adecuados incluyen aquellos descritos en US-6037313 (P&G), WO9521233 (P&G), US-3480556 (Atlantic Richfield), US-6683224 (Cognis), US-20030225304A1 (Kao), US-2004236158A1 (R&H), US-6818700 (Atofina), US-2004154640 (Smith y col.), EP-1280746 (Shell), EP-1025839 (L'Oreal), US-6765119 (BASF), EP-1080084 (Dow), US-6723867 (Cognis), EP-1401792A1 (Shell), EP-1401797A2 (Degussa AG), US-2004048766 (Raths y col.), US-6596675 (L'Oreal), EP-1136471 (Kao), EP-961765 (Albemarle), US-6580009 (BASF), US-2003105352 (Dado y col.), US-6573345 (Cryovac), DE-10155520 (BASF), US-6534691 (du Pont), US-6407279 (ExxonMobil), US-5831134 (Peroxid-Chemie), US-5811617 (Amoco), US-5463143 (Shell), US-5304675 (Mobil), US-5227544 (BASF), US-5446213A (MITSUBISHI KASEI CORPORATION), EP-1230200A2 (BASF), EP-1159237B1 (BASF), US-20040006250A1 (NONE), EP-1230200B1 (BASF), WO2004014826A1 (SHELL), US-6703535B2 (CHEVRON), EP-1140741B1 (BASF), WO2003095402A1 (OXENO), US-6765106B2 (SHELL), US-20040167355A1 (NONE), US-6700027B1 (CHEVRON), US-20040242946A1 (NONE), WO2005037751A2 (SHELL), 45 WO2005037752A1 (SHELL), US-6906230B1 (BASF), WO2005037747A2 (SHELL) OIL COMPANY.

50 Los tensioactivos deterivos aniónicos ramificados adecuados adicionales incluyen derivados de tensioactivos de alcoholes detergentes polirramificados basados en isoprenoides como se describe en US-2010/0137649. Los tensioactivos basados en isoprenoides y derivados de isoprenoides se describen también en el libro titulado "Comprehensive Natural Products Chemistry: Isoprenoids Including Carotenoids and Steroids (Vol. two)", Barton and Nakanishi, © 1999, Elsevier Science Ltd y se incluyen en la estructura E.

Otros tensioactivos deteritivos aniónicos ramificados adecuados incluyen aquellos derivados de anteiso-alcoholes e iso-alcoholes. Dichos tensioactivos se describen en el documento WO2012009525.

5 Los tensioactivos deteritivos aniónicos ramificados adecuados adicionales incluyen aquellos descritos en los documentos de solicitud de patente US-2011/0171155A1 y US-2011/0166370A1.

10 los tensioactivos aniónicos ramificados adecuados incluyen también tensioactivos basados en alcoholes Guerbet. Los alcoholes Guerbet son alcoholes monofuncionales primarios ramificados que tienen dos cadenas de átomos de carbono lineales con el punto de ramificación lejos de la posición del segundo átomo de carbono. Los alcoholes Guerbet se describen químicamente como 2-aquil-1 alcanoles. Los alcoholes Guerbet tienen generalmente de 12 átomos de carbono a 36 átomos de carbono. Los alcoholes Guerbet se pueden representar mediante la siguiente fórmula: (R1)(R2)CHCH₂OH, donde R1 es un grupo alquilo lineal, R2 es un grupo alquilo lineal, la suma de los átomos de carbono en R1 y R2 es 10 a 34 y R1 y R2 están presentes. Los alcoholes Guerbet son comercializados por Sasol como alcoholes Isofol® y por Cognis como Guerbetol.

15 El sistema tensioactivo descrito en la presente memoria puede comprender cualquiera de los tensioactivos ramificados descritos anteriormente de forma individual o el sistema tensioactivo puede comprender una mezcla de los tensioactivos ramificados descritos anteriormente. Además, cada uno de los tensioactivos ramificados descritos anteriormente pueden incluir un contenido de base biológica. En algunos aspectos, el tensioactivo ramificado tiene un contenido con base biológica de al menos aproximadamente 50 %, al menos aproximadamente 60 %, al menos aproximadamente 70 %, al menos aproximadamente 80 %, al menos aproximadamente 90 %, al menos aproximadamente 95 %, al menos aproximadamente 97 %, o aproximadamente 100 %.

Aditivos adyuvantes de limpieza

25 Las composiciones limpiadoras de la invención también pueden contener aditivos adyuvantes de limpieza. Los aditivos adyuvantes de limpieza adecuados incluyen aditivos reforzantes de la detergencia, estructurantes o espesantes, agentes para eliminar la suciedad de tipo arcillosa/agentes antirredeposición, agentes poliméricos para liberar la suciedad, agentes poliméricos dispersantes, agentes poliméricos limpiadores de la grasa, enzimas, sistemas estabilizadores de enzimas, compuestos blanqueadores, agentes blanqueantes, activadores del blanqueador, catalizadores del blanqueador, abrillantadores, tintes, agentes de matizado, agentes inhibidores de la transferencia de colorante, agentes quelantes, supresores de las jabonaduras, suavizantes, y perfumes.

Enzimas

35 Las composiciones de limpieza descritas en la presente memoria pueden comprender una o más enzimas que proporcionan capacidad limpiadora y/o ventajas de cuidado de tejidos. Los ejemplos de enzimas adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, hemicelulasas, peroxidasas, proteasas, celulasas, xilanasas, lipasas, fosfolipasas, esterases, cutinasas, pectinasas, mananasas, pectato liasas, queratinasas, reductasas, oxidasas, fenoloxidasas, lipoxigenasas, ligninasas, pululaninas, tannasas, pentosanasas, malanasas, β-glucanasas, arabinosidasas, hialuronidasa, condroitinasa, lacasa, y amilasas, o mezclas de los mismos. Una combinación típica es un cóctel enzimático que puede comprender, por ejemplo, una proteasa y lipasa en conjunción con amilasa. Cuando están presentes en un producto de consumo, las enzimas adicionales antes mencionadas, pueden estar presentes a niveles de aproximadamente un 0,00001 % a aproximadamente un 2 %, de aproximadamente un 0,0001 % a aproximadamente un 1 % o incluso de aproximadamente un 0,001 % a aproximadamente un 0,5 % de la proteína enzimática por peso del producto de consumo.

50 En un aspecto, las enzimas preferidas incluirían una proteasa. Las proteasas adecuadas incluyen metaloproteasas y serina proteasas, incluidas serina proteasas neutras o alcalinas, tales como subtilisinas (EC 3.4.21.62). Las proteasas adecuadas incluyen las de origen animal, vegetal o microbiano. En un aspecto, dicha proteasa adecuada puede ser de origen microbiano. Las proteasas adecuadas incluyen mutantes modificados química o genéticamente de las proteasas adecuadas anteriormente mencionadas. En un aspecto, la proteasa adecuada puede ser una serina proteasa, tal como una proteasa alcalina microbiana y/o una proteasa de tipo tripsina. Los ejemplos de proteasas neutras o alcalinas adecuadas incluyen:

55 (a) 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 descritas en los documentos US-6.312.936 B1, US-5.679.630, US-4.760.025, US-7.262.042 y WO09/021867.

60 (b) proteasas de tipo tripsina o de tipo quimiotripsina, tales como tripsina (por ejemplo, de origen porcino o bovino) incluidas la proteasa de Fusarium descrita en el documento WO 89/06270 y las proteasas de quimiotripsina derivadas de Cellumonas descritas en los documentos WO 05/052161 y WO 05/052146.

(c) metaloproteasas, incluidas las derivadas de Bacillus amyloliquefaciens descritas en el documento WO 07/044993A2.

65 Las proteasas preferidas incluyen las derivadas de Bacillus gibsonii o Bacillus lentus.

Las enzimas proteasas comerciales adecuadas incluyen las comercializadas con los nombres comerciales Alcalase®, Savinase®, Primase®, Durazym®, Polarzyme®, Kannase®, Liquezyme®, Liquezyme Ultra®, Savinase Ultra®, Ovozyme®, Neutrase®, Everlase® y Esperase® por Novozymes A/S (Dinamarca), las comercializadas con los nombres comerciales Maxatase®, Maxacal®, Maxapem®, Properase®, Purafect®, Purafect Prime®, Purafect Ox®, FN3®, FN4®, Excellase® 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 (secuencia mostrada en la figura 29 de US-5.352.604 con las siguientes mutaciones S99D + S101 R + S103A + V104I + G159S, denominada de aquí en adelante BLAP), BLAP R (BLAP con S3T + V4I + V199M + V205I + L217D), BLAP X (BLAP con S3T + V4I + V205I) y BLAP F49 (BLAP con S3T + V4I + A194P + V199M + V205I + L217D) - todas de Henkel/Kemira; y KAP (subtilisina de Bacillus alkalophilus con mutaciones A230V + S256G + S259N) de Kao.

Las alfa-amilasas adecuadas incluyen 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.º 12649, KSM AP1378 (WO 97/00324), KSM K36 o KSM K38 (EP 1.022.334). Las amilasas preferidas incluyen:

(a) las variantes descritas en los documentos WO 94/02597, WO 94/18314, WO96/23874 y WO 97/43424, especialmente las variantes con sustituciones en una o más de las siguientes posiciones respecto de la enzima enumerada como Id. de sec. n.º 2 en el documento WO 96/23874: 15, 23, 105, 106, 124, 128, 133, 154, 156, 181, 188, 190, 197, 202, 208, 209, 243, 264, 304, 305, 391, 408 y 444.

(b) las variantes descritas en USP 5.856.164 y WO99/23211, WO96/23873, WO00/60060 y WO06/002643, especialmente las variantes con una o más sustituciones en las siguientes posiciones respecto de la enzima AA560 listada como Id. de sec. n.º 12 en WO06/002643:

26, 30, 33, 82, 37, 106, 118, 128, 133, 149, 150, 160, 178, 182, 186, 193, 203, 214, 231, 256, 257, 258, 269, 270, 272, 283, 295, 296, 298, 299, 303, 304, 305, 311, 314, 315, 318, 319, 339, 345, 361, 378, 383, 419, 421, 437, 441, 444, 445, 446, 447, 450, 461, 471, 482, 484, preferiblemente que contienen también las delecciones de D183* y G184*.

(c) las variantes que presentan al menos 90 % de identidad con la Id. de sec. n.º 4 en WO06/002643, la enzima natural procedente de Bacillus SP722, especialmente las variantes con delecciones en las posiciones 183 y 184 y las variantes descritas en WO 00/60060.

(d) las variantes que muestran al menos 95 % de identidad con la enzima de tipo silvestre procedente de Bacillus sp.707 (Id. de sec. n.º: 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 o más de M202L, M202V, M202S, M202T, M202I, M202Q, M202W, S255N y/o R172Q. Son especialmente preferidas aquellas que comprenden las mutaciones M202L o M202T.

(e) las variantes descritas en WO 09/149130, preferiblemente las que presentan al menos 90 % de identidad con la Id. de sec. n.º 1 o Id. de sec. n.º 2 en WO 09/149130, la enzima natural de Geobacillus Stearothermophilus o una versión truncada de la misma.

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

En un aspecto, dichas enzimas se pueden seleccionar del grupo que consiste en: lipasas, incluidas "lipasas de primer ciclo", tales como las descritas en las patentes US-6.939.702 B1 y US PA 2009/0217464. En un aspecto, la lipasa es una lipasa de primer lavado, preferiblemente una variante de la lipasa natural procedente de Thermomyces lanuginosus que comprende una o más de las mutaciones T231R y N233R. La secuencia natural tiene los 269 aminoácidos (aminoácidos 23 – 291) del número de registro Swissprot Swiss-Prot O59952 (derivada de Thermomyces lanuginosus (Humicola lanuginosa)). Las lipasas preferidas incluirían las comercializadas con los nombres comerciales Lipex® y Lipolox®.

En un aspecto, otras enzimas preferidas incluyen endoglucanasas derivadas de microorganismos con actividad endo-beta-1,4-glucanasa (E.C. 3.2.1.4), incluido un polipéptido bacteriano endógeno para un miembro del género Bacillus que tiene una secuencia con una identidad de al menos 90 %, 94 %, 97 % e incluso del 99 % con la secuencia de aminoácidos Id. de sec. n.º 2 en 7.141.403B2) y mezclas de los mismos. Las endoglucanasas adecuadas se comercializan con los nombres comerciales Celluclean® y Whitezyme® (Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dinamarca (Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dinamarca).

Otras enzimas preferidas incluyen las pectato liasas comercializadas con los nombres comerciales Pectawash®, Pectaway®, Xpect® y mananasas comercializadas con los nombres comerciales Mannaway® (todas de Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dinamarca), y Purabrite® (Genencor International Inc., Palo Alto, California).

5 Sistema estabilizador de enzimas

Las composiciones que contienen enzimas preferidas de la presente invención pueden comprender de forma opcional, de aproximadamente 0,001 % a aproximadamente 10 %, en algunos ejemplos de aproximadamente 0,005 % a aproximadamente 8 %, y en otros ejemplos de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 6 %, en peso de la composición de un sistema estabilizador de enzimas. El sistema estabilizador de enzimas puede ser cualquier sistema estabilizante que sea compatible con la enzima detergente. Semejante sistema puede ser proporcionado, inherentemente, por otras sustancias activas de la formulación, o se puede añadir por separado, p. ej., por el formulador o por un fabricante de enzimas detergentes preparadas. Dichos sistemas estabilizadores pueden, por ejemplo, comprender ion calcio, ácido bórico, propilenglicol, ácidos carboxílicos de cadena corta, ácidos bóricos, secuestrantes blanqueantes clorados y mezclas de los mismos, y están diseñados para afrontar diferentes problemas de estabilización dependiendo del tipo y la forma física de la composición limpiadora. Véase la patente US-4.537.706 para una revisión de los estabilizantes de borato.

20 Aditivos reforzantes de la detergencia

Las composiciones limpiadoras de la presente invención pueden de forma opcional comprender un aditivo reforzante de la detergencia. Las composiciones limpiadoras reforzantes de la detergencia comprenden, de forma típica, al menos aproximadamente 1 % de aditivo reforzante de la detergencia, con respecto al peso total de la composición. Las composiciones limpiadoras líquidas pueden comprender hasta aproximadamente 10 % de aditivo reforzante de la detergencia, y, en algunos ejemplos, hasta aproximadamente 8 % de aditivo reforzante de la detergencia, del peso total de la composición. Las composiciones limpiadoras granulares pueden comprender hasta aproximadamente 30 % de aditivo reforzante de la detergencia, y, en algunos ejemplos, hasta aproximadamente 5 % de aditivo reforzante de la detergencia, en peso de la composición.

Los aditivos reforzantes de la detergencia seleccionados de aluminosilicatos y silicatos ayudan a controlar la dureza mineral en un agua de lavado, especialmente, calcio y/o magnesio, o ayudar en la eliminación de la suciedad en forma de partículas de superficies. Los aditivos reforzantes de la detergencia adecuados se seleccionan del grupo que consiste en fosfatos polifosfatos, especialmente las sales de sodio de los mismos; carbonatos, bicarbonatos, sesquicarbonatos, y minerales de carbonato diferentes del carbonato o sesquicarbonato de sodio; mono carboxilatos, dicarboxilatos, tricarboxilatos y tetracarboxilatos orgánicos, especialmente los carboxilatos no tensioactivos solubles en agua en forma de sal ácida, de sodio, potasio o de alcanolammonio, así como carboxilatos oligoméricos o los carboxilatos poliméricos de peso molecular bajo solubles en agua, incluidos tipos alifáticos y aromáticos; y ácido fítico. Estos se pueden complementar con boratos, p. ej., como tamponadores de pH, o con sulfatos, especialmente el sulfato sódico y cualquier otra carga o vehículo que pueda ser importante para diseñar composiciones limpiadoras estables conteniendo tensioactivo y/o aditivo reforzante de la detergencia. Otros aditivos reforzantes de la detergencia se pueden seleccionar de aditivos reforzantes de la detergencia de policarboxilatos, por ejemplo copolímeros de ácido acrílico, copolímeros de ácido acrílico y ácido maleico, y copolímeros de ácido acrílico y/o ácido maleico y otros monómeros etilénicos adecuados con varios tipos de funcionalidades adicionales. También son adecuados para su uso como aditivos reforzantes de la detergencia en la presente memoria los materiales de intercambio iónico cristalinos sintéticos o hidratos de los mismos que tienen una estructura de cadena y una composición representada por la siguiente forma general de anhídrido: $x(M_2O) \cdot ySiO_2 \cdot zM'O$ en donde M' es Na y/o K, M' es Ca y/o Mg; y/x es 0,5 a 2,0; y z/x es 0,005 a 1,0 como se enseñó en la patente US-5.427.711.

Estructurantes / Espesantes

50 i. Derivado de di-bencilideno poliol acetal

La composición detergente fluida puede comprender de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 1 % en peso de derivado de dibencilideno poliol acetal (DBPA), o de aproximadamente 0,05 % a aproximadamente 0,8 % o de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 0,6 %, o incluso de aproximadamente 0,3 % a aproximadamente 0,5 %. Los ejemplos no limitativos de moléculas DBPA adecuadas se describen en US-61/167604. En un aspecto, el derivado de DBPA puede comprender un derivado de dibencilideno sorbitol acetal (DBS). Dicho derivado de DBS puede seleccionarse del grupo que consiste en: 1,3:2,4-dibencilideno sorbitol; 1,3:2,4-di(p-metilbencilideno) sorbitol; 1,3:2,4-di(p-clorobencilideno) sorbitol; 1,3:2,4-di(2,4-dimetildibencilideno) sorbitol; 1,3:2,4-di(p-etilbencilideno) sorbitol; y 1,3:2,4-di(3,4-dimetildibencilideno) sorbitol o mezclas de los mismos. Estos y otros derivados de DBS adecuados se describen en US-6.102.999, línea 43 de la columna 2 a línea 65 de la columna 3.

ii. Celulosa bacteriana

La composición detergente fluida puede comprender además de aproximadamente 0,005 % a aproximadamente 1 % en peso de una red de celulosa bacteriana. La expresión "celulosa bacteriana" abarca cualquier tipo de celulosa producida mediante fermentación de una bacteria del género *Acetobacter* tal como CELLULON® de

CPKelco U.S. e incluye los materiales denominados popularmente celulosa microfibrilada, celulosa bacteriana reticulada, y similares. Algunos ejemplos de celulosas bacterianas adecuadas se pueden encontrar en US-6.967.027; US-5.207.826; US-4.487.634; US-4.373.702; US-4.863.565 y US-2007/0027108. En un aspecto, dichas fibras tienen dimensiones de la sección transversal de 1,6 nm a 3,2 nm por 5,8 nm a 133 nm. De forma adicional, las fibras de celulosa bacteriana tienen una longitud de la microfibra promedio de al menos aproximadamente 100 nm, o de aproximadamente 100 a aproximadamente 1500 nm. En un aspecto, las microfibras de celulosa bacteriana tienen una relación dimensional, que significa la longitud de la microfibra promedio dividida por la anchura de la microfibra de la sección transversal más amplia, o de aproximadamente 100:1 a aproximadamente 400:1 o incluso de aproximadamente 200:1 a aproximadamente 300:1.

iii. Celulosa bacteriana recubierta

En un aspecto, la celulosa bacteriana está al menos parcialmente recubierta con un espesante polimérico. La celulosa bacteriana al menos parcialmente recubierta puede prepararse según los métodos descritos en los párrafos 8 a 19 de US-2007/0027108. En un aspecto, la celulosa bacteriana al menos parcialmente recubierta comprende de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 5 % o incluso de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 3 % en peso de celulosa bacteriana; y de aproximadamente 10 % a aproximadamente 90 % peso del espesante polimérico. La celulosa bacteriana adecuada puede incluir la celulosa bacteriana descrita anteriormente y los espesantes poliméricos adecuados incluyen: carboximetilcelulosa, hidroximetilcelulosa catiónica, y mezclas de los mismos.

iv. Fibras de celulosa derivadas de celulosa no bacteriana

En un aspecto, la composición puede comprender además de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5 % en peso de la composición de una fibra celulósica. Dicha fibra celulósica puede extraerse de vegetales, frutos o madera. Son ejemplos comercialmente disponibles Avicel® de FMC, Citri-Fi de Fiberstar o Betafib de Cosun.

v. Materiales hidroxilfuncionales cristalinos no poliméricos

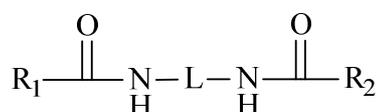
En un aspecto, la composición puede comprender además de aproximadamente 0,01 % a 1 % en peso de la composición de un estructurante hidroxilfuncional cristalino no polimérico. Dichos estructurantes hidroxilfuncionales cristalinos no poliméricos generalmente pueden comprender un glicérido cristalizante que puede estar pre-emulsionado para coadyuvar la dispersión en la composición detergente fluida final. En un aspecto, los glicéridos cristalizables pueden incluir aceite de ricino hidrogenado o "HCO", o derivados de los mismos, siempre que puedan cristalizar en la composición detergente líquida.

vi. Agentes estructurantes poliméricos

Las composiciones detergentes fluidas de la presente invención pueden comprender de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 5 % en peso de un estructurante polimérico de procedencia natural y/o sintético. Los ejemplos de estructurantes poliméricos de procedencia natural para su uso en la presente invención incluyen: hidroxietilcelulosa modificada de forma hidrófoba, carboximetilcelulosa, derivados de polisacáridos y mezclas de los mismos. Los derivados de polisacáridos adecuados incluyen: pectina, alginato, arabinogalactano (goma arábica), carragenato, goma gellan, goma xantano, goma guar y mezclas de los mismos. Los ejemplos de estructurantes poliméricos sintéticos para su uso en la presente invención incluyen: policarboxilatos, poliácridatos, uretanos etoxilados modificados de forma hidrófoba, polioles no iónicos modificados de forma hidrófoba y mezclas de los mismos. En un aspecto, dicho polímero de policarboxilato puede ser un poliácridato, polimetacrilato o mezclas de los mismos. En otro aspecto, el poliácridato es un copolímero de ácido monocarbónico o dicarbónico insaturado y un éster de alquilo C₁-C₃₀ del ácido (met)acrílico. Dichos copolímeros se encuentran disponibles en Noveon inc con el nombre comercial Carbopol Aqua 30.

vii. Gelificantes diamido

En un aspecto, el sistema estructurante externo puede comprender un gelificante diamido que tiene un peso molecular de aproximadamente 150 g/mol a aproximadamente 1500 g/mol, o incluso de aproximadamente 500 g/mol a aproximadamente 900 g/mol. Los gelificantes diamido comprenden al menos dos átomos de nitrógeno, en donde al menos dos de dichos átomos de nitrógeno forman grupos de sustitución funcionales amido. En un aspecto, los grupos amido son diferentes. En otro aspecto, los grupos funcionales amido son iguales. Los gelificantes diamido tienen la siguiente fórmula:



en donde:

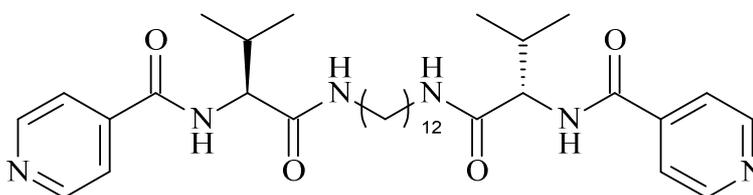
5 R_1 y R_2 es un grupo terminal funcional amino, o incluso un grupo terminal funcional amido, en un aspecto R_1 y R_2 pueden comprender un grupo regulable por pH, en donde el gelificante de amido regulable por pH puede tener un pKa de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 o incluso de aproximadamente 2 a aproximadamente 10. En un aspecto, el grupo regulable por pH puede comprender una piridina. En un aspecto, R_1 , y R_2 pueden ser diferentes. En otro aspecto, pueden ser iguales.

10 L es un resto enlazador con un peso molecular de 14 a 500 g/mol. En un aspecto, L puede comprender una cadena de átomos de carbono que comprende entre 2 y 20 átomos de carbono. En otro aspecto, L puede comprender un grupo regulable por pH. En un aspecto, el grupo regulable por pH es una amina secundaria.

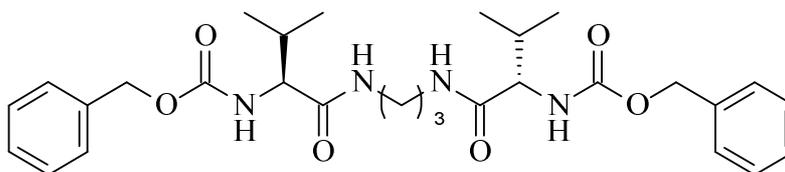
En un aspecto, al menos uno de R_1 , R_2 o L puede comprender un grupo regulable por pH.

Los ejemplos no limitativos de gelificantes diamido son:

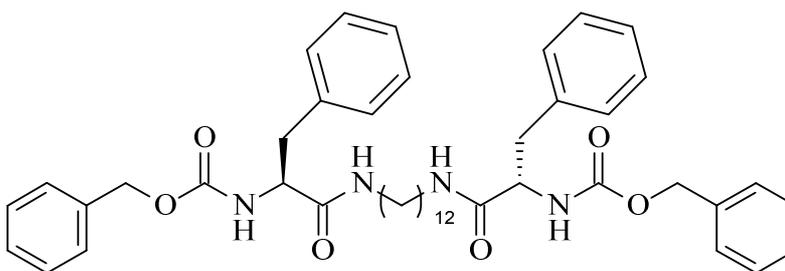
15 *N,N*-(2*S*,2'*S*)-1,1'-(dodecano-1,12-diilbis(azanodiil))bis(3-metil-1-oxobutano-2,1-diil)diisonicotinamida



20 (2*S*,2'*S*)-1,1'-(propano-1,3-diilbis(azanodiil))bis(3-metil-1-oxobutano-2,1-diil)dicarbamato de dibencilo



(2*S*,2'*S*)-1,1'-(dodecano-1,12-diilbis(azanodiil))bis(1-oxo-3-fenilpropano-2,1-diil)dicarbamato de dibencilo



25 Agentes dispersantes poliméricos

30 El producto de consumo puede comprender uno o más polímeros. Los ejemplos son carboximetilcelulosa, poli(vinilpirrolidona), poli(etilenglicol), poli(alcohol vinílico), poli(vinilpiridina-N-óxido), poli(vinilimidazol), policarboxilatos tales como poliacrilatos, copolímeros de ácido maleico/acrílico y copolímeros de metacrilato de laurilo/ácido acrílico.

35 El producto de consumo puede comprender uno o más polímeros limpiadores anfífilos tales como el compuesto que tiene la siguiente estructura general: bis((C₂H₅O)(C₂H₄O)_n)(CH₃)-N⁺-C_xH_{2x}-N⁺-(CH₃)-bis((C₂H₅O)(C₂H₄O)_n), en donde n = de 20 a 30, y x = de 3 a 8, o variantes sulfatadas o sulfonadas del mismo.

40 El producto de consumo puede comprender polímeros anfífilos alcoxilados para limpiar grasa que tienen propiedades hidrófilas e hidrófobas equilibradas, de manera que extraigan las partículas de grasa de los tejidos y las superficies. Realizaciones específicas de los polímeros limpiadores de grasa anfífilos alcoxilados de la presente invención comprenden una estructura de núcleo y una pluralidad de grupos alcoxilados unidos a dicha estructura de núcleo. Estos pueden comprender polialquileniminas alcoxiladas, preferiblemente que tienen un bloque de óxido de polietileno interno y un bloque de óxido de polipropileno externo.

Polímero de carboxilato - Los productos de consumo de la presente invención pueden incluir también uno o más polímeros de carboxilato tales como un copolímero aleatorio de maleato/acrilato o un homopolímero de poliacrilato. En un aspecto, en polímero de carboxilato es un homopolímero de poliacrilato que tiene un peso molecular de 4000 Da a 9000 Da, o de 6000 Da a 9000 Da.

Polímero para la liberación de la suciedad - Los productos de consumo de la presente invención pueden incluir también uno o más polímeros para la liberación de la suciedad que tienen la estructura que se define mediante una de las siguientes estructuras (I), (II) o (III):



en donde:

a, b y c son de 1 a 200;

d, e y f son de 1 a 50;

Ar es un fenileno sustituido en 1,4;

sAr es fenileno sustituido en 1,3, sustituido en la posición 5 con SO_3Me ;

Me es Li, K, Mg/2, Ca/2, Al/3, amonio, mono-, di-, tri-, o tetraalquilamonio en donde los grupos alquilo son alquilo C_1-C_{18} o hidroxialquilo C_2-C_{10} , o mezclas de los mismos;

R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 y R^6 se seleccionan independientemente de H o n-alquilo o iso-alquilo C_1-C_{18} ; y

R^7 es un grupo alquilo C_1-C_{18} lineal o ramificado, o un grupo alqueno C_2-C_{30} lineal o ramificado, o un grupo cicloalquilo con 5 a 9 átomos de carbono, o un grupo arilo de C_6-C_{30} , o un grupo arilalquilo de C_6-C_{30} .

Los polímeros para la liberación de la suciedad adecuados son los polímeros para la liberación de la suciedad de poliéster tales como los polímeros Repel-o-tex, incluidos Repel-o-tex SF, SF-2 y SRP6 suministrados por Rhodia. Otros polímeros de liberación de suciedad adecuados incluyen los polímeros Texcare, incluidos Texcare SRA100, SRA300, SRN100, SRN170, SRN240, SRN300 y SRN325 comercializados por Clariant. Otros polímeros para la liberación de la suciedad adecuados son los polímeros Marloquest tales como Marloquest SL suministrados por Sasol.

Polímero celulósico - Los productos de consumo de la presente invención pueden incluir también uno o más polímeros celulósicos incluidos los seleccionados de alquilcelulosa, alquil alcoxialquilcelulosa, carboxialquilcelulosa, alquil carboxialquilcelulosa. En un aspecto, los polímeros celulósicos se seleccionan del grupo que comprende carboximetilcelulosa, metilcelulosa, metil hidroxietilcelulosa, metil carboximetilcelulosa, y mezclas de los mismos. En un aspecto, la carboximetilcelulosa tiene un grado de sustitución de carboximetilo de 0,5 a 0,9 y un peso molecular de 100.000 Da a 300.000 Da.

Los ejemplos de agentes dispersantes poliméricos se encuentran en la patente US-3.308.067, solicitud de patente europea n.º 66915, EP-193.360, y EP-193.360.

Aminas adicionales

Se pueden usar aminas adicionales en las composiciones limpiadoras descritas en la presente memoria para eliminar la grasa y las partículas añadidas de los materiales manchados. Las composiciones limpiadoras descritas en la presente memoria pueden comprender de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 10 %, en algunos ejemplos de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 4 %, y en otros ejemplos de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 2 %, en peso de la composición limpiadora de aminas adicionales. Los ejemplos no limitativos de aminas adicionales pueden incluir, aunque no de forma limitativa, poliaminas, oligoaminas, triaminas, diaminas, pentaminas, tetraaminas, o combinaciones de las mismas. Los ejemplos específicos de aminas adicionales adecuadas incluyen tetraetilenpentamina, trietilentetraamina, dietilentriamina, o una mezcla de las mismas

Los policarboxilatos alcoxilados también pueden utilizarse en las composiciones de limpieza de la presente memoria para proporcionar eliminación de grasa. Dichos materiales se describen en WO 91/08281 y WO 90/01815. Químicamente, estos materiales comprenden poliacrilatos que tienen una cadena lateral etoxi por cada 7-8 unidades acrilato. Las cadenas laterales tienen la fórmula $-(CH_2CH_2O)_m (CH_2)_nCH_3$ en donde m es 2-3 y n es 6-12. Las cadenas secundarias están unidas mediante éster a una "estructura principal" de poliacrilato para proporcionar una

estructura de tipo polímero “comb”. El peso molecular puede variar, pero puede estar comprendido en el intervalo de aproximadamente 2000 a aproximadamente 50.000. Las composiciones de limpieza descritas en la presente memoria pueden comprender de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 10 %, y en algunos ejemplos de aproximadamente 0,25 % a aproximadamente 5 %, y en otros ejemplos de aproximadamente 0,3 % a aproximadamente 2 %, en peso de la composición de limpieza, de policarboxilatos alcoxilados.

Compuestos blanqueantes, agentes blanqueantes, activadores del blanqueador, y catalizadores del blanqueador

Las composiciones limpiadoras descritas en la presente memoria pueden contener agentes blanqueantes o composiciones blanqueadoras que contienen un agente blanqueante y uno o más activadores del blanqueador. Los agentes blanqueantes pueden estar presentes a niveles de aproximadamente 1 % a aproximadamente 30 %, y en algunos ejemplos de aproximadamente 5 % a aproximadamente 20 %, en peso total de la composición. Si están presentes, la cantidad de activador del blanqueador puede ser de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 60 %, de forma más típica de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 40 %, de la composición blanqueadora que comprende el agente blanqueante más el activador del blanqueador.

Los ejemplos de agentes blanqueantes incluyen blanqueadores de oxígeno, blanqueadores de perborato, blanqueadores de ácido percarboxílico, y las sales de los mismos, blanqueadores de peróxigeno, blanqueadores de persulfato, blanqueadores de percarbonato, y mezclas de los mismos. Se describen ejemplos de agentes blanqueantes en la patente US-4.483.781, solicitud de patente con número de serie US-740.446, solicitud de patente europea 0.133.354, patente US-4.412.934, y la patente US-4.634.551.

Los ejemplos de activadores del blanqueador (p. ej., activadores de acil lactama) se describen en las patentes US-4.915.854; US-4.412.934; US-4.634.551; US-4.634.551; y US-4.966.723.

En algunos ejemplos, las composiciones limpiadoras pueden incluir también un catalizador del blanqueador con un metal de transición. En otros ejemplos, el catalizador del blanqueador con un metal de transición se puede encapsular. El catalizador del blanqueador con un metal de transición puede comprender un ion metálico de transición seleccionado del grupo que consiste en Mn(II), Mn(III), Mn(IV), Mn(V), Fe(II), Fe(III), Fe(IV), Co(I), Co(II), Co(III), Ni(I), Ni(II), Ni(III), Cu(I), Cu(II), Cu(III), Cr(II), Cr(III), Cr(IV), Cr(V), Cr(VI), V(III), V(IV), V(V), Mo(IV), Mo(V), Mo(VI), W(IV), W(V), W(VI), Pd(II), Ru(II), Ru(III) y Ru(IV). El catalizador de blanqueador con un metal de transición puede comprender un ligando, tal como un ligando macropolíclico, o un ligando macropolíclico unido por puente cruzado. El ion de metal de transición se puede coordinar con el ligando. El ligando puede comprender al menos cuatro átomos donantes, al menos dos de los cuales son átomos donantes que forman una cabeza de puente. Los catalizadores del blanqueador con un metal de transición adecuados se describen en los documentos US-5.580.485, US-4.430.243; US-4.728.455; US-5.246.621; US-5.244.594; US-5.284.944; US-5.194.416; US-5.246.612; US-5.256.779; US-5.280.117; US-5.274.147; US-5.153.161; US-5.227.084; US-5.114.606; US-5.114.611, EP-549.271 A1; EP-544.490 A1; EP-549.272 A1; y EP-544.440 A2. Otro catalizador del blanqueador con metal de transición adecuado es un catalizador basado en manganeso, como se describe en US-5.576.282. Los catalizadores del blanqueador de cobalto adecuados se describen, por ejemplo, en US-5.597.936 y en US-5.595.967. Estos catalizadores de tipo cobalto se preparan fácilmente mediante procedimientos conocidos como los descritos, por ejemplo, en las patentes US-5.597.936 y US-5.595.967. Un catalizador de blanqueador de metal de transición adecuado es un complejo de metal de transición tales como las bispidonas descritas en WO 05/042532 A1.

Agentes blanqueantes distintos de los agentes blanqueantes oxigenados también son conocidos por la técnica y pueden utilizarse en las composiciones limpiadoras. Incluyen, por ejemplo, agentes blanqueantes fotoactivados tales como el cinc sulfonado y/o ftalocianinas de aluminio descritos en la patente US-4.033.718 o perácidos orgánicos preformados tales como ácido peroxicarboxílico o una sal del mismo, o ácido peroxisulfónico o una sal del mismo. Un perácido orgánico adecuado es el ácido ftaloimidoperoxicaiproico. Si se utilizan, las composiciones limpiadoras descritas en la presente memoria contendrán de forma típica de aproximadamente 0,025 % a aproximadamente 1,25 %, en peso, de la composición, de dichos blanqueadores, y en algunos ejemplos, de ftalocianina de cinc sulfonada.

Abrillantadores

Se puede incorporar a las composiciones abrillantadores ópticos u otro agente abrillantador o blanqueante a niveles, de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 1,2 %, en peso de la composición en la presente memoria. Los abrillantadores ópticos comerciales, que se pueden utilizar en la presente memoria, se pueden clasificar en subgrupos, que incluyen, aunque no de forma limitativa, derivados de estilbeno, pirazolina, cumarina, ácido carboxílico, metinocianinas, dibenzotiofeno-5,5-dióxido, azoles, heterociclos con anillos de 5 y 6 miembros y otros agentes variados. Ejemplos de tales abrillantadores se describen en “The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents”, M. Zahradnik, John Wiley & Sons, Nueva York (1982). Los ejemplos específicos no limitativos de abrillantadores ópticos útiles en las presentes composiciones son los identificados en la patente US-4.790.856, y en la patente US-3.646.015.

Agentes de matizado de tejidos

La composición puede comprender un agente de matizado de tejidos (denominados a veces agentes tonalizadores, azulantes o blanqueadores). De forma típica el agente de matizado proporciona al tejido un tono azul o violeta. Los

agentes de matizado se pueden utilizar solos o combinados para crear un determinado matiz y/o para proporcionar tonalidades a diferentes tipos de tejido. Esto puede proporcionarse, por ejemplo, mezclando un tinte rojo y un tinte verde-azulado para obtener una tonalidad azul o violeta. Los agentes de matizado se pueden seleccionar de cualquier clase química conocida de tinte, incluidos, aunque no de forma limitativa, acridina, antraquinona (incluidas quinonas policíclicas), azina, azo (p. ej., monoazo, disazo, trisazo, tetrakisazo, poliazos), incluido azo premetalizado, benzodifurano y benzodifuranona, carotenoide, cumarina, cianina, diazahemicianina, difenilmetano, formazano, hemicianina, indigoides, metano, naftalimidias, naftoquinona, nitro y nitroso, oxazina, ftalocianina, pirazoles, estilbeno, estilro, triarilmetano, trifenilmetano, xantenos y mezclas de los mismos.

Los agentes de matizado de tejidos incluyen tintes, conjugados de tinte-arcilla y pigmentos orgánicos e inorgánicos. Los tintes adecuados incluyen pequeñas moléculas de tinte y moléculas poliméricas. Tintes en forma de moléculas pequeñas adecuados incluyen tintes en forma de moléculas pequeñas seleccionados del grupo que consiste en tintes pertenecientes a las clasificaciones Colour Index (índice de color) Direct, Basic, Reactive o Reactive hidrolizado, Solvent o Disperse, por ejemplo, clasificados como Blue, Violet, Red, Green o Black y que proporcionan la tonalidad deseada solos o combinados. En otro aspecto, los tintes en forma de moléculas pequeñas adecuados incluyen tintes en forma de moléculas pequeñas seleccionados del grupo que consiste en los números del Colour Index de la sociedad de la industria del tinte y la coloración (Society of Dyers and Colourists de Bradford, Reino Unido) de tintes Direct Violet, tales como, 9, 35, 48, 51, 66 y 99, tintes Direct Blue, tales como, 1, 71, 80 y 279, Acid Red, tales como, 17, 73, 52, 88 y 150, tintes Acid Violet, tales como, 15, 17, 24, 43, 49 y 50, tintes Acid Blue, tales como, 15, 17, 25, 29, 40, 45, 75, 80, 83, 90 y 113, tintes Acid Black, tales como, 1, tintes Basic Violet, tales como, 1, 3, 4, 10 y 35, tintes Basic Blue, tales como, 3, 16, 22, 47, 66, 75 y 159, dispersos o en disolvente como los descritos en EP-1794275 o EP-1794276, o tintes como los descritos en US-7208459 B2 y mezclas de los mismos. En otro aspecto, los tintes de molécula pequeña adecuados incluyen tintes de molécula pequeña seleccionados del grupo que consiste en los C. I. números Acid Violet 17, Direct Blue 71, Direct Violet 51, Direct Blue 1, Acid Red 88, Acid Red 150, Acid Blue 29, Acid Blue 113 o mezclas de los mismos.

Los tintes poliméricos adecuados incluyen tintes poliméricos seleccionados del grupo que consiste en polímeros que contienen cromógenos covalentemente unidos, a veces denominados conjugados, (conjugados de tinte polimérico), por ejemplo, polímeros con cromógenos copolimerizados en la cadena principal del polímero y mezclas de los mismos. Tintes poliméricos incluyen los descritos en WO2011/98355, WO2011/47987, US-2012/090102, WO2010/145887, WO2006/055787 y WO2010/142503.

En otro aspecto, los tintes poliméricos adecuados incluyen tintes poliméricos seleccionados del grupo que consiste en colorantes con elevada afinidad por el tejido comercializados con el nombre Liquitint® (Milliken, Spartanburg, South Carolina, EE. UU.), conjugados de tinte polimérico formados a partir de, al menos, un colorante reactivo y un polímero seleccionado del grupo que consiste en un polímero que comprende un resto seleccionado del grupo que consiste en un resto hidroxilo, un resto amina primaria, un resto amina secundaria, un resto tiol y mezclas de los mismos. En otro aspecto adicional, los tintes poliméricos adecuados incluyen tintes poliméricos seleccionados del grupo que consiste en carboximetilcelulosa (CMC) Liquitint® Violet CT, covalentemente unida a un colorante reactivo blue (reactivo azul), reactivo violet (reactivo violeta) o reactivo red (reactivo rojo), tal como conjugado de CMC, conjugados con C.I. Reactive Blue 19, comercializado por Megazyme, Wicklow, Irlanda, con el nombre de producto AZO-CM-CELLULOSE, código de producto S-ACMC, colorantes poliméricos de trifenilmetano alcoxilado, colorantes poliméricos de tiofeno alcoxilado, y mezclas de los mismos.

Tintes matizadores preferidos incluyen los agentes de blanqueamiento encontrados en WO 08/87497 A1, WO2011/011799 y WO2012/054835. Agentes de matizado preferidos para usar en la presente invención pueden ser los tintes preferidos descritos en dichas referencias, incluidos los seleccionados de los Ejemplos 1-42 de la Tabla 5 de WO2011/011799. En US-8138222 se describen otros tintes preferidos. En WO2009/069077 se describen otros tintes preferidos.

Los conjugados de tinte-arcilla adecuados incluyen conjugados de tinte-arcilla seleccionados del grupo que comprende, al menos, un tinte catiónico/básico y una arcilla de tipo esmectita, y mezclas de los mismos. En otro aspecto, los conjugados de tinte-arcilla adecuados incluyen conjugados de tinte-arcilla seleccionados del grupo que consiste en un tinte catiónico/básico seleccionado del grupo que consiste en C.I. Basic Yellow, del 1 al 108, C.I. Basic Orange, del 1 al 69, C.I. Basic Red, del 1 al 118, C.I. Basic Violet, del 1 al 51, C.I. Basic Blue, del 1 al 164, C.I. Basic Green, del 1 al 14, C.I. Basic Brown, del 1 al 23; C.I. Basic Black, del 1 al 11; y una arcilla seleccionada del grupo que consiste en arcilla de tipo montmorillonita, arcilla de tipo hectorita, arcilla de tipo saponita y mezclas de los mismos. En otro aspecto adicional, los conjugados de arcilla-tinte adecuados incluyen conjugados de arcilla-tinte seleccionados del grupo que consiste en: conjugado de montmorillonita Basic Blue B7 C.I. 42595, conjugado de montmorillonita Basic Blue B9 C.I. 52015, conjugado de montmorillonita Basic Violet V3 C.I. 42555, conjugado de montmorillonita Basic Green G1 C.I. 42040, conjugado de montmorillonita Basic Red R1 C.I. 45160, conjugado de montmorillonita C.I. Basic Black 2, conjugado de hectorita Basic Blue B7 C.I. 42595, conjugado de hectorita Basic Blue B9 C.I. 52015, conjugado de hectorita Basic Violet V3 C.I. 42555, conjugado de hectorita Basic Green G1 C.I. 42040, conjugado de hectorita Basic Red R1 C.I. 45160, conjugado de hectorita C.I. Basic Black 2, conjugado de saponita Basic Blue B7 C.I. 42595, conjugado de saponita Basic Blue B9 C.I. 52015, conjugado de saponita Basic Violet V3 C.I. 42555, conjugado de saponita Basic Green G1 C.I. 42040, conjugado de saponita Basic Red R1 C.I. 45160, conjugado de saponita C.I. Basic Black 2 conjugado y mezclas de los mismos.

Los pigmentos adecuados incluyen pigmentos seleccionados del grupo que consiste en flavantrona, indantrona, indantrona clorada que contiene de 1 a 4 átomos de cloro, pirantrona, dicloropirantrona, monobromodichloropirantrona, dibromodichloropirantrona, tetrabromopirantrona, diimida del ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico, en donde los grupos imida pueden ser no sustituidos o sustituidos por alquilo C1-C3 o un radical fenilo o heterocíclico, y en donde los radicales fenilo y heterocíclicos pueden, de forma adicional, llevar sustituyentes que no confieran solubilidad en agua, amidas del ácido antrapirimidincarboxílico, violantrona, isoviolantrona, pigmentos de tipo dioxazina, ftalocianina de cobre, que puede contener hasta 2 átomos de cloro por molécula, ftalocianina de policloro-cobre o ftalocianina de polibromocloro-cobre que contiene hasta 14 átomos de bromo por molécula y mezclas de los mismos.

En otro aspecto, los pigmentos adecuados incluyen pigmentos seleccionados del grupo que consiste en Ultramarine Blue (nombre C.I. Pigment Blue 29), Ultramarine Violet (C.I. Pigment Violet 15) y mezclas de los mismos.

Los agentes de matizado de tejidos anteriormente mencionados pueden usarse en combinación (puede usarse cualquier mezcla de agentes de matizado de tejidos).

Agentes inhibidores de la transferencia de colorantes

Las composiciones limpiadoras de tejidos pueden incluir también uno o más materiales eficaces para inhibir la transferencia de tintes de un tejido a otro durante el proceso de limpieza. Generalmente, dichos agentes inhibidores de la transferencia de tintes incluyen polímeros de polivinilpirrolidona, polímeros de N-óxido de poliamina, copolímeros de N-vinilpirrolidona y N-vinilimidazol, ftalocianina de manganeso, peroxidases y mezclas de los mismos. Si se usan, estos agentes se pueden utilizar a una concentración de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 10 % en peso de la composición, en algunos ejemplos, de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 5 % en peso de la composición, y en otros ejemplos, de aproximadamente 0,05 % a aproximadamente 2 % en peso de la composición.

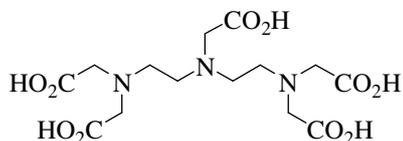
Agentes quelantes

Las composiciones de limpieza descritas en la presente memoria pueden contener también uno o más agentes quelantes de iones metálicos. Dichos agentes quelantes adecuados se puede seleccionar del grupo que consiste en fosfonatos, aminocarboxilatos, aminofosfonatos, agentes quelantes aromáticos polifuncionalmente sustituidos y mezclas de los mismos. Estos agentes quelantes pueden utilizarse a una concentración de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 15 % en peso de la composición de limpieza, en algunos ejemplos, de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 3,0 % en peso de las composiciones de limpieza.

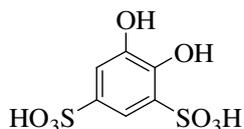
El experto en la técnica puede seleccionar el quelante o combinación de quelantes para proporcionar secuestro de metales pesados (por ejemplo, Fe) sin afectar negativamente la estabilidad enzimática por la unión excesiva de iones calcio. Los ejemplos no limitativos de quelantes para usar en la presente invención se encuentran en las patentes US-7445644, US-7585376 y la publicación US-2009/0176684A1.

Entre los ejemplos de quelantes útiles pueden incluir agentes quelantes de metales pesados, tales como el ácido dietilene-triaminapentaacético (DTPA) y/o un catecol incluido, aunque no de forma limitativa, Tiron. En realizaciones en las que se utiliza un sistema de quelante doble, los quelantes pueden ser DTPA y Tiron.

DTPA tiene la siguiente estructura molecular nuclear:



Tiron, también conocido como ácido 1,2-dihidroxibenzeno-3,5-disulfónico, es un miembro de la familia del catecol, y tiene la estructura molecular nuclear que se muestra a continuación:



También se pueden utilizar otros catecoles sulfonados. Además del ácido disulfónico, el término "tiron" también puede incluir sales de monosulfonato o disulfonato del ácido, tales como, por ejemplo, la sal de sulfonato de disodio, que comparte la misma estructura molecular nuclear con el ácido disulfónico.

Otros quelantes adecuados para su uso en la presente memoria pueden seleccionarse del grupo que consiste en aminocarboxilatos, aminofosfonatos, agentes quelantes aromáticos sustituidos polifuncionalmente, y mezclas de los mismos. Los quelantes pueden también incluir: HEDP (ácido hidroxietanodimetilfosfónico), MGDA (ácido metilglicinadiacético), y mezclas de los mismos. Otros agentes quelantes adecuados son los de la serie comercial DEQUEST, y quelantes de Monsanto, DuPont, y Nalco, Inc.

Los aminocarboxilatos útiles como agentes quelantes incluyen, aunque no de forma limitativa, etilenediamino-tetracetatos, N-(hidroxietil)etilenediamino-triacetatos, nitrilo-triacetatos, etilenediamino-tetrapropionatos, trietilenetetraamino-hexacetatos, dietilene-triamino-pentaacetatos, y etanoldiglicinas, sales de metal alcalino, amonio, y amonio sustituido de las mismas, y mezclas de los mismos. Los aminofosfonatos también son adecuados para usar como agentes quelantes en las composiciones de la invención cuando se permiten niveles bajos de fósforo total, e incluyen los etilendiamino tetraquis (metilfosfonatos). Preferiblemente, estos aminofosfonatos no contienen grupos alquilo o alquenilo con más de aproximadamente 6 átomos de carbono. Los agentes quelantes polifuncionalmente sustituidos pueden también utilizarse en las composiciones blanqueadoras. Véase la patente US-3.812.044, concedida el 21 de mayo de 1974 a Connor y col. Los compuestos de este tipo en forma ácida son los dihidroxidissulfobencenos tal como el 1,2-dihidroxi-3,5-disulfobenceno.

Un quelante biodegradable que se puede usar también en la presente memoria es disuccinato de etilendiamina ("EDDS"). En algunos ejemplos, pero por supuesto, sin limitarse a este ejemplo concreto, puede utilizarse el isómero [S,S] como se describe en la patente US-4.704.233. En otros ejemplos, se puede utilizar la sal trisódica de EDDA, aunque otras formas, tales como las sales de magnesio, también pueden ser útiles.

Supresores de las jabonaduras

Los compuestos para reducir o suprimir la formación de jabonaduras pueden incorporarse en las composiciones limpiadoras descritas en la presente memoria. La supresión de las jabonaduras puede ser de particular importancia en el denominado "proceso de limpieza a alta concentración" como se describe en las patentes US-4.489.455 y US-4.489.574, y en lavadoras de ropa de carga frontal.

Puede utilizarse una gran variedad de materiales como supresores de las jabonaduras y los supresores de las jabonaduras son bien conocidos por los expertos en la técnica. Véase, por ejemplo, la Encyclopedia of Chemical Technology de Kirk Othmer, 3ª edición, volumen 7, pgs. 430-447 (John Wiley y Sons, Inc., 1979). Los ejemplos de supresores de las jabonaduras incluyen ácidos grasos monocarboxílicos y sales solubles de los mismos, hidrocarburos de alto peso molecular tales como parafina, éster de ácidos grasos (por ejemplo, triglicéridos de ácido graso), ésteres de ácidos grasos de alcoholes monovalentes, cetonas C₁₈-C₄₀ alifáticas (por ejemplo, estearona), aminotriazinas N-alquiladas, hidrocarburos cerúleos que tienen preferiblemente un punto de fusión por debajo de aproximadamente 100 °C, supresores de las jabonaduras de silicona, y alcoholes secundarios. Los supresores de las jabonaduras se describen en las patentes US-2.954.347; US-4.265.779; US-4.265.779; US-3.455.839; US-3.933.672; US-4.652.392; US-4.978.471; US-4.983.316; US-5.288.431; US-4.639.489; US-4.749.740; y US-4.798.679; US-4.075.118; la solicitud de patente europea 89307851.9; EP-150.872; y DOS 2.124.526.

Las composiciones limpiadoras de la presente invención pueden comprender de 0 % a aproximadamente 10 % de la composición, de supresor de jabonaduras. Cuando se utilizan como supresores de las jabonaduras, los ácidos grasos monocarboxílicos, y las sales de los mismos, pueden estar presentes en cantidades de hasta aproximadamente 5 % en peso de la composición limpiadora, y en algunos ejemplos, de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 3 % en peso de la composición limpiadora. Los supresores de las jabonaduras de silicona se utilizan en cantidades de hasta aproximadamente un 2,0 % en peso de la composición limpiadora, aunque pueden utilizarse cantidades más elevadas. Los supresores de las jabonaduras de tipo monoestearil fosfato se pueden utilizar en cantidades que varían de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 2 %, en peso, de la composición limpiadora. Los supresores de jabonaduras hidrocarbonados pueden utilizarse en cantidades que varían de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 5,0 % en peso de la composición limpiadora, aunque pueden usarse mayores concentraciones. Los supresores de las jabonaduras de tipo alcoholes pueden utilizarse a una concentración de aproximadamente 0,2 % a aproximadamente 3 % en peso de las composiciones limpiadoras.

Reforzador de formación de las jabonaduras

Si se desea una alta formación de jabonaduras, dichos reforzadores de las jabonaduras como las alcanolamidas C₁₀-C₁₆ se pueden incorporar en las composiciones de limpieza a una concentración que varía desde aproximadamente 1 % a aproximadamente 10 % en peso de la composición de limpieza. Algunos ejemplos incluyen las monoetanolamidas y las dietanolamidas C₁₀-C₁₄. Si se desea, se puede añadir sales de magnesio y/o calcio solubles en agua tales como MgCl₂, MgSO₄, CaCl₂, CaSO₄, y similares, a un nivel de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 2 % en peso de la composición de limpieza, para proporcionar jabonaduras adicionales y potenciar la capacidad de eliminación de las grasas.

Suavizantes de tejidos

Varios suavizantes de tejidos de enjuagado rápido, incluidas las arcillas de esmectita impalpables, tales como US-4.062.647, así como otras arcillas suavizantes conocidas en la técnica, se pueden usar en niveles de

aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 10 % en peso de la composición, para proporcionar ventajas de suavizado de tejidos junto con la limpieza de tejidos. Los suavizantes de arcilla se pueden usar junto con los suavizantes de amina y catiónicos descritos en, por ejemplo, la US- 4.375.416, y la patente US- 4.291.071. Los suavizantes catiónicos también se pueden usar sin suavizantes de arcilla.

5 Encapsulados

La composición puede comprender un encapsulado. En algunos aspectos, el encapsulado comprende un núcleo, una envoltura que tiene una superficie interior y una superficie exterior, donde la envoltura encapsula el núcleo.

10 En determinados aspectos, el encapsulado comprende un núcleo y una envoltura, donde el núcleo comprende un material seleccionado de perfumes; abrillantadores; tintes; repelentes de insectos; siliconas; ceras; agentes saborizantes; vitaminas; agentes suavizantes de tejidos; agentes para el cuidado de la piel, p. ej., parafinas; enzimas; agentes antibacterianos; blanqueadores; estimulantes sensoriales; o mezclas de los mismos; y donde la envoltura comprende un material seleccionado de polietilenos; poliamidas; poli(alcoholes vinílicos), conteniendo de forma opcional otros comonomeros; poliestirenos; poliisoprenos; policarbonatos; poliésteres; poliacrilatos; poliolefinas; polisacáridos, p. ej., alquinato y/o quitosana; gelatina; goma laca; resinas epoxi; polímeros de vinilo; compuestos inorgánico insolubles en agua; silicona; aminoplastos, o mezclas de los mismos. En algunos aspectos, donde la envoltura comprende un aminoplasto, el aminoplasto comprende poliurea, poliuretano, y/o poliureauretano. La poliurea puede comprender polioximetilenurea y/o melamina formaldehído.

25 En algunos aspectos, el encapsulado comprende un núcleo, y el núcleo comprende un perfume. En determinados aspectos, el encapsulado comprende una envoltura, y la envoltura comprende melamina formaldehído y/o melamina formaldehído reticulada. En algunos aspectos, el encapsulado comprende un núcleo que comprende un perfume y una envoltura que comprende melamina formaldehído y/o melamina formaldehído reticulada

30 Los encapsulados adecuados pueden comprender un material de núcleo y una envoltura, donde la envoltura rodea al menos parcialmente el material de núcleo. Al menos 75 %, o al menos 85 %, o incluso al menos 90 % de los encapsulados pueden tener una resistencia a la fractura de aproximadamente 0,2 MPa a aproximadamente 10 MPa, de aproximadamente 0,4 MPa a aproximadamente 5 MPa, de aproximadamente 0,6 MPa a aproximadamente 3,5 MPa, o incluso de aproximadamente 0,7 MPa a aproximadamente 3 MPa; y un escape de agente beneficioso de 0 % a aproximadamente 30 %, de 0 % a aproximadamente 20 %, o incluso de 0 % a aproximadamente 5 %.

35 En algunos aspectos, al menos 75 %, 85 % o incluso 90 % de dichos encapsulados pueden tener un tamaño de partículas de aproximadamente 1 micrómetros a aproximadamente 80 micrómetros, de aproximadamente 5 micrómetros a 60 micrómetros, de aproximadamente 10 micrómetros a aproximadamente 50 micrómetros, o incluso de aproximadamente 15 micrómetros a aproximadamente 40 micrómetros.

40 En algunos aspectos, al menos 75 %, 85 % o incluso 90 % de dichos encapsulados pueden tener un espesor de pared de la partícula de aproximadamente 30 nm a aproximadamente 250 nm, de aproximadamente 80 nm a aproximadamente 180 nm, o incluso de aproximadamente 100 nm a aproximadamente 160 nm.

45 En algunos aspectos, el núcleo del encapsulado comprende un material seleccionado de una materia prima de perfume y/u de forma opcional un material seleccionado de aceite vegetal, que incluye aceites vegetales puros y/o mezclados incluidos aceite de ricino, aceite de coco, aceite de algodón, aceite de orujo de uva, colza, aceite de soja, aceite de maíz, aceite de palma, aceite de lino, aceite de cártamo, aceite de oliva, aceite de cacahuete, aceite de coco, aceite de almendra de palma, aceite de ricino, aceite de limón y mezclas de los mismos; ésteres de aceites vegetales, ésteres, incluidos adipato de dibutilo, ftalato de dibutilo, benciladipato de butilo, octiladipato de bencilo, fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo y mezclas de los mismos; hidrocarburos de cadena lineal o ramificada, incluidos aquellos hidrocarburos de cadena lineal o ramificada que tienen un punto de ebullición superior a aproximadamente 80 °C; terfenilos parcialmente hidrogenados, ftalatos de dialquilo, alquilbifenilo, incluido monoisopropilbifenilo, naftaleno alquilado, incluido dipropilnaftaleno, sustancias volátiles procedentes del petróleo incluidos queroseno, aceite mineral o mezclas de los mismos; disolventes aromáticos, incluidos benceno, tolueno o mezclas de los mismos; aceites de silicona; o mezclas de los mismos.

55 En algunos aspectos, la pared del encapsulado comprende una resina adecuada, tal como el producto de reacción de un aldehído y una amina. Los aldehídos adecuados incluyen formaldehído. Las aminas adecuadas incluyen melamina, urea, benzoguanamina, glicolurilo, o mezclas de los mismos. Las melaminas adecuadas incluyen metilol melamina, metilol melamina metilada, iminomelamina y mezclas de los mismos. Las ureas adecuadas incluyen dimetilol urea, dimetilol urea metilada, urea-resorcinol, o mezclas de los mismos.

60 En algunos aspectos, los eliminadores de formaldehído adecuados se pueden emplear con los encapsulados, por ejemplo, en una suspensión acuosa de cápsulas y/o se añaden a la composición antes, durante o después de añadir los encapsulados a dicha composición.

65 Las cápsulas adecuadas se describen en USPA 2008/0305982 A1; y/o de USPA 2009/0247449 A1. Alternativamente, las cápsulas adecuadas se pueden adquirir de Appleton Papers Inc. de Appleton, Wisconsin EE. UU.

Además, los materiales para fabricar los encapsulados anteriormente mencionados se pueden obtener de Solutia Inc. (St Louis, Missouri EE. UU.), Cytec Industries (West Paterson, New Jersey EE. UU.), Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri EE. UU.), CP Kelco Corp. de San Diego, California, EE. UU.; BASF AG de Ludwigshafen, Alemania; Rhodia Corp. de Cranbury, Nueva Jersey, EE. UU.; Hercules Corp. de Wilmington, Delaware, EE. UU.; Agrium Inc. de Calgary, Alberta, Canadá, ISP de New Jersey EE. UU., Akzo Nobel de Chicago, IL, EE. UU.; Stroeveer Shellac Bremen de Bremen, Alemania; Dow Chemical Company de Midland, MI, EE. UU.; Bayer AG de Leverkusen, Alemania; Sigma-Aldrich Corp., St. Louis, Missouri, EE. UU.

10 Perfumes

Los perfumes e ingredientes de perfumería se pueden usar en las composiciones limpiadoras descritas en la presente memoria. Los ejemplos no limitativos de perfumes e ingredientes de perfumería incluyen, aunque no de forma limitativa, aldehídos, cetonas, ésteres, y similares. Otros ejemplos incluyen diversos extractos y esencias naturales que pueden comprender mezclas complejas de ingredientes tales como aceite de naranja, aceite de limón, extracto de rosa, lavanda, almizcle, pachulí, esencia balsámica, aceite de madera de sándalo, aceite de pino, cedro y similares. Los perfumes acabados pueden comprender mezclas extremadamente complejas de estos ingredientes. Los perfumes acabados se pueden incluir a una concentración comprendida de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 2 % en peso de la composición limpiadora.

20 Cargas y vehículos

Las cargas y vehículos se pueden usar en las composiciones limpiadoras descritas en la presente memoria. Como se utiliza en la presente memoria, los términos “carga” y “vehículo” tienen el mismo significado, y se pueden utilizar de forma indistinta.

Las composiciones limpiadoras líquidas y otras formas de composiciones limpiadoras que incluyen un componente líquido (tal como composiciones limpiadoras en dosis unitaria que contienen líquido) pueden contener agua y otros disolventes como cargas o vehículos. Son adecuados alcoholes primarios o secundarios de bajo peso molecular como, por ejemplo, metanol, etanol, propanol o isopropanol. Los alcoholes monohidroxilados se pueden usar en algunos ejemplos para solubilizar tensioactivos, y también se pueden usar polioles tales como los que contienen de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono y de 2 a aproximadamente 6 grupo hidroxilo (p. ej., 1,3-propanodiol, etilenglicol, glicerina, y 1,2-propanodiol). También pueden utilizarse disolventes que contienen amina.

Las composiciones limpiadoras pueden contener de aproximadamente 5 % a aproximadamente 90 %, y en algunos ejemplos, de aproximadamente 10 % a aproximadamente 50 %, en peso de la composición, de dichos vehículos. Para líquidos de limpieza intensiva compactos o supercompactos u otras formas de composiciones limpiadoras, el uso de agua puede ser inferior a aproximadamente 40 % en peso de la composición, o inferior a aproximadamente 20 %, o inferior a aproximadamente 5 %, o inferior a aproximadamente 4 % de agua libre, o inferior a aproximadamente 3 % de agua libre o inferior a aproximadamente 2 % de agua libre, o prácticamente exento de agua libre (es decir, anhidro).

Para composiciones limpiadoras en forma de polvo o pastilla, o formas que incluyen un componente sólido o pulverulento (tales como una composición limpiadora en dosis unitaria que contiene polvo), las cargas adecuadas incluyen, aunque no de forma limitativa, sulfato sódico, cloruro sódico, arcilla, u otros ingredientes sólidos inertes. Las cargas también pueden incluir biomasa o biomasa decolorada. Las cargas en composiciones limpiadoras en forma granulada, de pastilla, u otras formas sólidas pueden comprender menos de aproximadamente 80 % en peso de la composición limpiadora, y en algunos ejemplos, menos de aproximadamente 50 % en peso de la composición limpiadora. Las composiciones limpiadoras de polvo compacto o supercompacto pueden comprender menos de aproximadamente 40 % de carga en peso de la composición limpiadora, o menos de aproximadamente 20 %, o menos de aproximadamente 10 %.

Para composiciones limpiadoras en forma de líquido o polvo tanto compactas como supercompactas, u otras formas, el nivel de carga líquida o sólida del producto se puede reducir, de forma que bien se puede suministrar la misma cantidad de sustancia química activa a la solución de lavado en comparación con las composiciones limpiadora no compactadas o, en algunos ejemplos, la composición limpiadora es más eficaz, de forma que se necesita suministrar menos sustancia química a la solución de lavado en comparación con las soluciones no compactadas. Por ejemplo, la solución de lavado se puede formar poniendo en contacto la composición de limpieza con agua en una cantidad tal que la concentración de la composición de limpieza en la solución de lavado sea de más de 0 g/l a 4 g/l. En algunos ejemplos, la concentración puede ser de aproximadamente 1 g/l a aproximadamente 3,5 g/l, o a aproximadamente 3,0 g/l, o a aproximadamente 2,5 g/l, o a aproximadamente 2,0 g/l, o a aproximadamente 1,5 g/l, o de aproximadamente 0 g/l a aproximadamente 1,0 g/l, o de aproximadamente 0 g/l a aproximadamente 0,5 g/l. No se pretende que estas dosis supongan una limitación, y se pueden usar otras dosis que serán evidentes para los expertos en la técnica.

Sistema tampón

Las composiciones limpiadoras descritas en la presente memoria se pueden formular de tal modo que, durante el uso en operaciones de limpieza acuosa, el agua de lavado tendrá un pH de entre aproximadamente 7,0 y

aproximadamente 12, y en algunos ejemplos, entre aproximadamente 7,0 y aproximadamente 11. Las técnicas para controlar el pH a niveles de uso recomendados incluyen el uso de reguladores, álcalis, o ácidos, etc. y son del conocimiento de los expertos en la técnica. Estas incluyen, aunque no de forma limitativa, el uso de carbonato sódico, ácido cítrico o citrato sódico, monoetanolamina u otras aminas, ácido bórico o boratos, y otros compuestos para ajustar el pH bien conocidos en la técnica.

Las composiciones limpiadoras de la presente memoria pueden comprender perfiles dinámicos del pH durante el lavado. Dichas composiciones limpiadoras pueden usar partículas de ácido cítrico recubiertas de cera junto con otros agentes de control del pH tales como (i) aproximadamente 3 minutos después del contacto con el agua, el pH de la solución de lavado es superior a 10; (ii) aproximadamente 10 minutos después del contacto con el agua, el pH de la solución de lavado es inferior a 9,5; (iii) aproximadamente 20 minutos después del contacto con el agua, el pH de la solución de lavado es inferior a 9,0; y (iv) de forma opcional, en donde el pH de equilibrio de la solución de lavado está en el intervalo de aproximadamente 7,0 a aproximadamente 8,5.

Otros ingredientes adyuvantes

Se puede usar una amplia variedad de otros ingredientes en las composiciones limpiadoras de la presente memoria, incluidos otros ingredientes activos, vehículos, hidrotropos, auxiliares de procesamiento, tintes o pigmentos, disolventes para formulaciones líquidas, y cargas sólidas o de otro tipo de líquidos, eritrosina, sílice coloidal, ceras, probióticos, surfactina, polímeros aminocelulósicos, ricinoleato de cinc, microcápsulas de perfume, ramnolípidos, soforolípidos, glicopéptidos, éster de metilsulfonato, éster de metiletoxilato, estólicas sulfatadas, tensioactivos escindibles, biopolímeros, siliconas, siliconas modificadas, aminosiliconas, auxiliares de deposición, goma de algarrobo, polímeros de hidroxietilcelulosa catiónica, guares catiónicos, hidrotropos (especialmente, sales de cumenosulfonato, sales de toluenosulfonato, sales de xilenosulfonatos, y sales de naftaleno), antioxidantes, BHT, perfumes o tintes encapsulados en PVA, agentes perlescentes, agentes efervescentes, sistemas de cambio de color, poliuretanos de silicona, opacantes, desintegrantes de comprimido, cargas de biomasa, siliconas de secado rápido, diestearato de glicol, polímeros de hidroxietilcelulosa, polímeros de celulosa modificados de forma hidrófoba o polímeros de hidroxietilcelulosa, perfume encapsulado en almidón, aceites emulsionados, antioxidantes de bisfenol, estructurantes microfibrosos de celulosa, properfumes, polímeros de estireno/acrilato, triazinas, jabones, superóxido dismutasa, inhibidores de benzofenona proteasa, TiO₂ funcionalizado, dibutilfosfato, cápsulas de sílice con perfume, y otros ingredientes auxiliares, ácido dietilentriaminapentaacético, Tiron (ácido 1,2-dihidroxibenceno-3,5-disulfónico), ácido hidroxietanodimetilfosfónico, ácido metilglicinadiacético, colina oxidasa, pectato liasa, azul de triarilmetano y tintes de basic violet, tintes de azul de metino y basic violet, tintes de azul de antraquinona y basic violet, tintes azo basic blue 16, basic blue 65, basic blue 66, basic blue 67, basic blue 71, basic blue 159, basic blue 19, basic violet 35, basic violet 38, basic violet 48, tintes de oxazine, basic blue 3, basic blue 75, basic blue 95, basic blue 122, basic blue 124, basic blue 141, Nile blue A y tinte de xanteno basic violet 10, un colorante polimérico de trifenilmetano alcoxilado; un colorante polimérico de tiofeno alcoxilado; tinte de tiazolío, mica, dióxido de titanio, mica recubierta, oxiclóruo de bismuto, ceras de parafina, ésteres de sacarosa, tintes estéticos, quelantes de hidroxamato, y otras sustancias activas.

Las composiciones limpiadoras descritas en la presente memoria también pueden contener vitaminas y aminoácidos tales como: vitaminas solubles en agua y sus derivados, aminoácidos solubles en agua y sus sales y/o sus derivados, aminoácidos insolubles en agua, modificadores de la viscosidad, tintes, disolventes no volátiles o diluyentes (solubles e insolubles en agua), auxiliares perlescentes, reforzadores de espuma, tensioactivos adicionales o cotensioactivos no iónicos, pediculicidas, agentes de ajuste del pH, perfumes, conservantes, quelantes, proteínas, sustancias activas cutáneas, protectores solares, absorbentes de UV, vitaminas, niacinamida, cafeína y minoxidilo.

Las composiciones limpiadoras de la presente invención también pueden contener pigmentos tales como pigmentos nitrosos, monoazo, disazo, carotenoides, trifenilmetano, triarilmetano, xanteno, quinolina, oxazina, azina, antraquinona, indigoide, tionindigoide, quinacridona, ftalocianina, productos botánicos, y colorantes naturales, incluidos componentes solubles en agua tales como los que tienen Nombres C.I. Las composiciones de la presente invención pueden contener también agentes antimicrobianos.

Métodos de utilización

La presente invención incluye métodos para limpiar material manchado. Como apreciará el experto en la técnica, las composiciones limpiadoras de la presente invención resultan adecuadas para usar en aplicaciones de pretratamiento para el lavado de ropa, aplicaciones de lavado de ropa, y en aplicaciones de limpieza doméstica.

Dichos métodos incluyen, aunque no de forma limitativa, las etapas de poner en contacto las composiciones limpiadoras en forma pura o diluida en una solución de lavado, con al menos una parte del material manchado y después, de forma opcional, enjuagar el material manchado. El material manchado se puede someter a una etapa de lavado antes de la etapa de aclarado opcional.

Para usar en aplicaciones de pretratamiento de lavado de ropa, el método puede incluir poner en contacto las composiciones limpiadoras descritas en la presente memoria con tejido manchado. Después del pretratamiento, el tejido manchado se puede lavar en una lavadora de ropa o bien enjuagarse.

Los métodos de lavado de ropa en lavadora pueden comprender el tratamiento de la ropa manchada con una solución acuosa en una lavadora de ropa después de haber disuelto o dispensado en ella una cantidad eficaz de una composición limpiadora para lavado de ropa en lavadora según la invención. Por "cantidad eficaz" de la composición de limpieza se entiende de aproximadamente 20 g a aproximadamente 300 g de producto disuelto o dispersado en un volumen de solución de lavado de aproximadamente 5 l a aproximadamente 65 l. Las temperaturas del agua pueden variar de aproximadamente 5 °C a aproximadamente 100 °C. La relación de agua a material manchado (p. ej., tejido) puede ser de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 20:1. En el contexto de una composición de lavado de tejidos, los niveles de uso también pueden variar en función no solo del tipo y de la seriedad de las suciedades y manchas, sino también de la temperatura del agua de lavado, el volumen de agua de lavado y el tipo de lavadora de ropa (p. ej., de carga superior, de carga frontal, de carga superior con eje vertical-lavadora automática de tipo japonés).

Las composiciones limpiadoras de la presente memoria se pueden usar para lavado de tejidos a bajas temperaturas de lavado. Estos métodos de lavado de tejidos comprenden las etapas de suministrar una composición de limpieza para lavado de ropa al agua para formar una solución de lavado y añadir un tejido a lavar a dicha solución de lavado, en donde la solución de lavado tiene una temperatura de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 20 °C, o de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 15 °C, o de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 9 °C. El tejido se puede poner en contacto con agua antes, o después, o simultáneamente, al poner en contacto la composición de limpieza para lavado de ropa con el agua.

Otro método incluye poner en contacto un sustrato no tejido impregnado con una realización de la composición limpiadora con material sucio. En la presente memoria, "sustrato de material no tejido" puede comprender cualquier lámina o banda de material no tejido diseñada de forma convencional que tenga características de gramaje, calibre (espesor), absorbencia y de resistencia adecuadas. Los ejemplos no limitativos de sustratos de material no tejido comercialmente disponibles adecuados incluyen los comercializados bajo el nombre comercial SONTARA® por DuPont y POLYWEB® por James River Corp.

También se incluyen métodos de lavado manual/remojo y lavado a mano combinado con lavadoras semiautomáticas.

30 Métodos para lavavajillas automáticos

Se incluyen métodos para lavado de vajillas a mano o lavado a mano de platos sucios, vajilla, cubertería y cristalería, cubertería de plata, u otros utensilios de cocina. Un método para lavavajillas comprende tratar los platos sucios, vajilla, cubertería y cristalería, cubertería de plata, u otros utensilios de cocina con un líquido acuoso en el que se ha disuelto o dispensado en el mismo una cantidad eficaz de una composición para lavavajillas según la invención. Por cantidad eficaz de la composición de lavado de vajillas se entiende de aproximadamente 8 g a aproximadamente 60 g de producto disuelto o dispersado en un volumen de solución de lavado de aproximadamente 3 l a aproximadamente 10 l.

Un método para lavado de vajillas a mano comprende la disolución de la composición limpiadora en un receptáculo que contiene agua, seguido por la puesta en contacto de los platos sucios, vajilla, cubertería y cristalería, cubertería de plata, u otros utensilios de cocina con una solución de lavado, y después frotar a mano, secado o enjuagado de los platos sucios, vajilla, cubertería y cristalería, cubertería de plata, u otros utensilios de cocina. Otro método para lavado de vajillas a mano comprende la aplicación directa de la composición limpiadora sobre los platos sucios, vajilla, cubertería y cristalería, cubertería de plata, u otros utensilios de cocina, vajilla, cubertería y cristalería, cubertería de plata, u otros utensilios de cocina, a continuación y después frotar a mano, secado o enjuagado de los platos sucios, vajilla, cubertería y cristalería, cubertería de plata, u otros utensilios de cocina. En algunos ejemplos, una cantidad eficaz de composición limpiadora para lavado de vajillas a mano es de aproximadamente 0,5 ml. a aproximadamente 20 ml diluido en agua.

50 Envasado de las composiciones

Las composiciones limpiadoras descritas en la presente memoria pueden estar envasadas en cualquier recipiente adecuado incluidos los construidos a partir de papel, cartoncillo, materiales plásticos, y cualesquiera estratificados adecuados. Un tipo de envasado opcional se describe en la solicitud europea 94921505.7.

55 Aditivo de bolsa multicompartimental

Las composiciones de limpieza descritas en la presente memoria también pueden estar envasadas como una composición de limpieza multicompartimental.

60 Ejemplos

En los siguientes ejemplos, los ingredientes individuales dentro de las composiciones de limpieza se expresan como porcentajes en peso de las composiciones de limpieza.

65 Ejemplos ilustrativos

Ejemplo 1

1 mol de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol + 4 mol de óxido de propileno/OH, aminado

5 a) 1 mol de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol + 4 mol de óxido de propileno/OH

10 En un autoclave de 2 l se mezclaron 322,6 g de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol y 7,9 g de KOH (50 % en agua) y se agitó bajo vacío (10 mbar) a 120 °C durante 2 h. El autoclave se purgó con nitrógeno y se calentó a 140 °C. Se añadieron 467,8 g de óxido de propileno en partes en el transcurso de 6 h. Para completar la reacción, se dejó que la mezcla reaccionara posteriormente durante 5 h más a 140 °C. La mezcla de reacción se sometió a extracción con nitrógeno y los compuestos volátiles se retiraron al vacío a 80 °C. El hidróxido de potasio catalizador se eliminó mediante la adición de 2,3 g de silicato de magnesio sintético (Macrosorb MP5plus, Ineos Silicas Ltd.) agitando a 100 °C durante 2 h y filtración. Se obtuvo un aceite de color amarillento (772,0 g, valor de hidroxilo: 248,5 mgKOH/g).

15 b) 1 mol de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol + 4 mol de óxido de propileno/OH, aminado

20 En un autoclave de 9 l se mezclaron 600 g de la mezcla de diol resultante del ejemplo 1-a, 1.250 g de THF y 1.500 g de amoníaco en presencia de 200 ml de un catalizador sólido como se describe en EP0696572B1. El catalizador que contiene níquel, cobalto, cobre, molibdeno y circonio estaba en forma de pastillas de 3x3 mm. El autoclave se purgó con hidrógeno y la reacción se inició calentando el autoclave. La mezcla de reacción se agitó durante 18 h a 205 °C, la presión total se mantuvo a 270 bar purgando hidrógeno durante toda la etapa de aminación reductora. Después de enfriar el autoclave, se recogió el producto final, se filtró, se purgó de exceso de amoníaco y se sometió a extracción en un evaporador rotatorio para eliminar las aminas ligeras y el agua. Se recuperó un total de 560 gramos de una mezcla de eteraminas de color pálido. Los resultados analíticos de la misma se muestran en la tabla 1.

25 Tabla 1.

Valor de amina total	Acetilables totales	Valor de amina secundaria y terciaria	Valor de amina terciaria	Valor de hidroxilo	Grado de aminación	Amina primaria
mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	en %	en % de amina total
277,66	282,50	4,54	0,86	5,70	98,59	98,36

Ejemplo 2

30 1 mol de 2,2,4-trimetil-1,3-propanodiol + 4 mol de óxido de propileno, aminado

a) 1 mol de 2,2,4-trimetil-1,3-propanodiol + 4 mol de óxido de propileno

35 Se extrajo el agua de 327,3 g de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol y 8,5g de KOH (50 % en agua) durante 2 h a 80 °C y < 10 mbar en un autoclave de 2 l. El autoclave se purgó con nitrógeno y se calentó a 140 °C. Se añadieron 519,4 g de óxido de propileno en partes en el transcurso de 6 h. Para completar la reacción, se dejó que la mezcla reaccionara posteriormente durante 5 h más a 140 °C. La mezcla de reacción se sometió a extracción con nitrógeno y los compuestos volátiles se retiraron al vacío a 80 °C. El catalizador se retiró mediante la adición de 2,5 g de Macrosorb MP5plus, agitando a 100 °C durante 2 horas y filtración. Se obtuvo un aceite de color amarillento (825,0 g, valor de hidroxilo: 172,3 mgKOH/g).

40 b) 1 mol de 2,2,4-trimetil-1,3-propanodiol + 4 mol de óxido de propileno, aminado

45 En un autoclave de 9 l se mezclaron 700 g de la mezcla de diol resultante del ejemplo 2-a, 1.000 ml de THF y 1.500 g de amoníaco en presencia de 200 ml de un catalizador sólido como se describe en EP0696572B1. El catalizador que contiene níquel, cobalto, cobre, molibdeno y circonio estaba en forma de pastillas de 3x3 mm. El autoclave se purgó con hidrógeno y la reacción se inició calentando el autoclave. La mezcla de reacción se agitó durante 15 h a 205 °C, la presión total se mantuvo a 280 bar purgando hidrógeno durante toda la etapa de aminación reductora. Después de enfriar el autoclave, se recogió el producto final, se filtró, se purgó de exceso de amoníaco y se sometió a extracción en un evaporador rotatorio para eliminar las aminas ligeras y el agua. Se recuperó un total de 670 gramos de una mezcla de eteraminas de color pálido. Los resultados analíticos de la misma se muestran en la tabla 2.

50 Tabla 2.

Valor de amina total	Acetilables totales	Valor de amina secundaria y terciaria	Valor de amina terciaria	Valor de hidroxilo	Grado de aminación	Amina primaria
----------------------	---------------------	---------------------------------------	--------------------------	--------------------	--------------------	----------------

ES 2 728 001 T3

mg KOH/g	en %	en % de amina total				
179,70	224,80	0,45	0,21	45,31	79,86	99,75

Ejemplo 3

1 mol de 2,2-dietil-1,3-propanodiol + 4 mol de óxido de propileno, aminado

5

a) 1 mol de 2,2-dietil-1,3-propanodiol + 4 mol de óxido de propileno

Se extrajo el agua de 197,4 g de 2,2-dietil-1,3-propanodiol y 5,4 g de KOH (50 % en agua) durante 2 h a 80 °C y < 10 mbar en un autoclave de 2 l. El autoclave se purgó con nitrógeno y se calentó a 140 °C. Se añadieron 346,4 g de óxido de propileno en partes en el transcurso de 4 h. Para completar la reacción, se dejó que la mezcla reaccionara posteriormente durante 5 h más a 140 °C. La mezcla de reacción se sometió a extracción con nitrógeno y los compuestos volátiles se retiraron al vacío a 80 °C. El catalizador se retiró mediante la adición de 1,6 g de Macrosorb MP5plus, agitando a 100 °C durante 2 horas y filtración. Se obtuvo un aceite de color amarillento (530,0 g, valor de hidroxilo: 267,8 mgKOH/g).

10

15

b) 1 mol de 2,2-dietil-1,3-propanodiol + 4 mol de óxido de propileno, aminado

En un autoclave de 9 l se mezclaron 500 g de la mezcla de diol resultante del ejemplo 3-a, 1.200 g de THF y 1.500 g de amoniaco en presencia de 200 ml de un catalizador sólido como se describe en EP0696572B1. El catalizador que contiene níquel, cobalto, cobre, molibdeno y circonio estaba en forma de pastillas de 3x3 mm. El autoclave se purgó con hidrógeno y la reacción se inició calentando el autoclave. La mezcla de reacción se agitó durante 15 h a 205 °C, la presión total se mantuvo a 270 bar purgando hidrógeno durante toda la etapa de aminación reductora. Después de enfriar el autoclave, se recogió el producto final, se filtró, se purgó de exceso de amoniaco y se sometió a extracción en un evaporador rotatorio para eliminar las aminas ligeras y el agua. Se recuperó un total de 470 gramos de una mezcla de eteraminas de color pálido. Los resultados analíticos de la misma se muestran en la tabla 3.

20

25

Tabla 3.

Valor de amina total	Acetilables totales	Valor de amina secundaria y terciaria	Valor de amina terciaria	Valor de hidroxilo	Grado de aminación	Amina primaria
mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	en %	en % de amina total
292,40	300,88	3,78	0,72	9,20	96,95	98,71

Ejemplo 4

30

1 mol de 2-metil-2-propil-1,3-propanodiol + 4 moles de óxido de propileno, aminado

a) 1 mol de 2-metil-2-propil-1,3-propanodiol + 4 moles de óxido de propileno

35

Se extrajo el agua de 198,3 g de 2-metil-2-propil-1,3-propanodiol y 5,5 g de KOH (50 % en agua) durante 2 h a 80 °C y < 10 mbar en un autoclave de 2 l. El autoclave se purgó con nitrógeno y se calentó a 140 °C. Se añadieron 348,0 g de óxido de propileno en partes en el transcurso de 4 h. Para completar la reacción, se dejó que la mezcla reaccionara posteriormente durante 5 h más a 140 °C. La mezcla de reacción se sometió a extracción con nitrógeno y los compuestos volátiles se retiraron al vacío a 80 °C. El catalizador se retiró mediante la adición de 1,6 g de Macrosorb MP5plus, agitando a 100 °C durante 2 horas y filtración. Se obtuvo un aceite de color amarillento (520,0 g, valor de hidroxilo: 308,1 mgKOH/g).

40

b) 1 mol de 2-metil-2-propil-1,3-propanodiol + 4 moles de óxido de propileno, aminado

En un autoclave de 9 l se mezclaron 500 g de la mezcla de diol resultante del ejemplo 4-a, 1.200 g de THF y 1.500 g de amoniaco en presencia de 200 ml de un catalizador sólido como se describe en EP0696572B1. El catalizador que contiene níquel, cobalto, cobre, molibdeno y circonio estaba en forma de pastillas de 3x3 mm. El autoclave se purgó con hidrógeno y la reacción se inició calentando el autoclave. La mezcla de reacción se agitó durante 15 h a 205 °C, la presión total se mantuvo a 270 bar purgando hidrógeno durante toda la etapa de aminación reductora. Después de enfriar el autoclave, se recogió el producto final, se filtró, se purgó de exceso de amoniaco y se sometió a extracción en un evaporador rotatorio para eliminar las aminas ligeras y el agua. Se recuperó un total de 470 gramos de una mezcla de eteraminas de color pálido. Los resultados analíticos de la misma se muestran en la tabla 4.

45

50

Tabla 4.

Valor de amina total	Acetilables totales	Valor de amina secundaria y terciaria	Valor de amina terciaria	Valor de hidroxilo	Grado de aminación	Amina primaria
mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	en %	en % de amina total
292,45	301,76	3,01	1,33	10,64	96,49	98,97

Ejemplo 5

5 1 mol de 2-etil-1,3-hexanodiol + 4 mol de óxido de propileno, aminado

a) 1 mol de 2-etil-1,3-hexanodiol + 4 mol de óxido de propileno

10 Un autoclave de 2 l se cargó con 290,6 g de 2-etil-1,3-hexanodiol fundido y 7,5 g de KOH (50 % en agua). Se extrajo el agua de la mezcla durante 2 h a 90 °C y < 10 mbar. El autoclave se purgó con nitrógeno y se calentó a 140 °C. Se añadieron 461,1 g de óxido de propileno en partes en el transcurso de 4 h. Para completar la reacción, se agitó la mezcla durante 5 h más a 140 °C. La mezcla de reacción se sometió a extracción con nitrógeno y los compuestos volátiles se retiraron al vacío a 80 °C. El catalizador se retiró mediante la adición de 2,3 g de Macrosorb MP5plus, agitando a 100 °C durante 2 horas y filtración. Se obtuvo un aceite de color amarillento (745,0 g, valor de hidroxilo: 229,4 mgKOH/g).

15

b) 1 mol de 2-etil-1,3-hexanodiol + 4 mol de óxido de propileno, aminado

20 En un autoclave de 9 l se mezclaron 750 g de la mezcla de diol resultante del ejemplo 5-a, 950 g de THF y 1.500 g de amoniaco en presencia de 200 ml de un catalizador sólido como se describe en EP0696572B1. El catalizador que contiene níquel, cobalto, cobre, molibdeno y circonio estaba en forma de pastillas de 3x3 mm. El autoclave se purgó con hidrógeno y la reacción se inició calentando el autoclave. La mezcla de reacción se agitó durante 15 h a 205 °C, la presión total se mantuvo a 270 bar purgando hidrógeno durante toda la etapa de aminación reductora. Después de enfriar el autoclave, se recogió el producto final, se filtró, se purgó de exceso de amoniaco y se sometió a extracción en un evaporador rotatorio para eliminar las aminas ligeras y el agua. Se recuperó un total de 710 gramos de una mezcla de eteraminas de color pálido. Los resultados analíticos de la misma se muestran en la tabla 5.

25

Tabla 5.

Valor de amina total	Acetilables totales	Valor de amina secundaria y terciaria	Valor de amina terciaria	Valor de hidroxilo	Grado de aminación	Amina primaria
mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	en %	en % de amina total
288,21	301,10	3,32	0,50	13,39	95,56	98,85

Ejemplo 6

30 1 mol de 2-fenil-2-metil-1,3-propanodiol + 4 mol de óxido de propileno, aminado

a) 1 mol de 2-fenil-2-metil-1,3-propanodiol + 4 mol de óxido de propileno

35

40 Un autoclave de 2 l se cargó con 298,4 g de 2-fenil-2-metil-1,3-propanodiol y 7,1 g de KOH (50 % en agua) y se calentó a 120 °C. Se extrajo el agua de la mezcla durante 2 h a 120 °C y < 10 mbar. El autoclave se purgó con nitrógeno y se calentó a 140 °C. Se añadieron 408,6 g de óxido de propileno en partes en el transcurso de 4 h. Para completar la reacción, se agitó la mezcla durante 5 h más a 140 °C. La mezcla de reacción se sometió a extracción con nitrógeno y los compuestos volátiles se retiraron al vacío a 80 °C. El catalizador se retiró mediante la adición de 2,1 g de Macrosorb MP5plus, agitando a 100 °C durante 2 horas y filtración. Se obtuvo un aceite de color amarillento (690,0 g, valor de hidroxilo: 266,1 mgKOH/g).

40

b) 1 mol de 2-fenil-2-metil-1,3-propanodiol + 4 mol de óxido de propileno, aminado

45

50 En un autoclave de 9 l se mezclaron 600 g de la mezcla de diol resultante del ejemplo 6-a, 1.100 g de THF y 1.500 g de amoniaco en presencia de 200 ml de un catalizador sólido como se describe en EP0696572B1. El catalizador que contiene níquel, cobalto, cobre, molibdeno y circonio estaba en forma de pastillas de 3x3 mm. El autoclave se purgó con hidrógeno y la reacción se inició calentando el autoclave. La mezcla de reacción se agitó durante 15 h a 205 °C, la presión total se mantuvo a 270 bar purgando hidrógeno durante toda la etapa de aminación reductora. Después

50

de enfriar el autoclave, se recogió el producto final, se filtró, se purgó de exceso de amoniaco y se sometió a extracción en un evaporador rotatorio para eliminar las aminas ligeras y el agua. Se recuperó un total de 570 gramos de una mezcla de eteraminas de color pálido. Los resultados analíticos de la misma se muestran en la tabla 6.

5 Tabla 6.

Valor de amina total	Acetilables totales	Valor de amina secundaria y terciaria	Valor de amina terciaria	Valor de hidroxilo	Grado de aminación	Amina primaria
mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	en %	en % de amina total
281,80	287,50	2,91	0,47	6,17	97,86	98,97

Ejemplo 7

10 1 mol de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol + 4 mol de óxido de propileno, aminado

a) 1 mol de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol + 4 mol de óxido de propileno

15 Se cargó un autoclave de 2 l con 208,3 g de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol y 1,34 g de terc-butolato de potasio y se calentó a 120 °C. El autoclave se purgó con nitrógeno y se calentó a 140 °C. Se añadieron 464 g de óxido de propileno en partes en el transcurso de 6 h. Para completar la reacción, se agitó la mezcla durante 5 h más a 140 °C. La mezcla de reacción se sometió a extracción con nitrógeno y los compuestos volátiles se retiraron al vacío a 80 °C. El catalizador se retiró mediante la adición de 1,1 g de Macrosorb MP5plus, agitando a 100 °C durante 2 horas y filtración. Se obtuvo un aceite de color ligeramente amarillento (650,0 g, valor de hidroxilo: 308,6 mgKOH/g).

20 b) 1 mol de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol + 4 mol de óxido de propileno, aminado

25 En un autoclave de 9 l se mezclaron 500 g de la mezcla de diol resultante del ejemplo 6-a, 1.200 g de THF y 1.500 g de amoniaco en presencia de 200 ml de un catalizador sólido como se describe en EP0696572B1. El catalizador que contiene níquel, cobalto, cobre, molibdeno y circonio estaba en forma de pastillas de 3x3 mm. El autoclave se purgó con hidrógeno y la reacción se inició calentando el autoclave. La mezcla de reacción se agitó durante 15 h a 205 °C, la presión total se mantuvo a 280 bar purgando hidrógeno durante toda la etapa de aminación reductora. Después de enfriar el autoclave, se recogió el producto final, se filtró, se purgó de exceso de amoniaco y se sometió a extracción en un evaporador rotatorio para eliminar las aminas ligeras y el agua. Se recuperó un total de 450 gramos de una mezcla de eteraminas de color pálido. Los resultados analíticos de la misma se muestran en la tabla 7.

Tabla 7.

Valor de amina total	Acetilables totales	Valor de amina secundaria y terciaria	Valor de amina terciaria	Valor de hidroxilo	Grado de aminación	Amina primaria
mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	en %	en % de amina total
329,86	338,00	1,66	0,90	9,04	97,33	99,50

35 **Ejemplo 8:** 1 mol de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol + 5,6 mol de óxido de propileno, aminado

a) 1 mol de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol + 5,6 mol de óxido de propileno

40 En un autoclave de 2 l se mezclaron 313,1 g de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol y 3,8 g de KOH (50 % en agua) y se agitó bajo vacío (<10 mbar) a 120 °C durante 2 h. El autoclave se purgó con nitrógeno y se calentó a 140 °C. Se añadieron 635,6 g de óxido de propileno en partes en el transcurso de 6 h. Para completar la reacción, se dejó que la mezcla reaccionara posteriormente durante 5 h más a 140 °C. La mezcla de reacción se sometió a extracción con nitrógeno y los compuestos volátiles se retiraron al vacío a 80 °C. El catalizador se retiró mediante la adición de 50,9 g de agua y 8,2 g de ácido fosfórico (40 % en agua) agitando a 100 °C durante 0,5 horas y la extracción de agua de este al vacío durante 2 horas. Después de la filtración, se obtuvieron 930,0 g de aceite de color amarillento claro (valor de hidroxilo: 190 mgKOH/g).

45

b) 1 mol de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol + 5,6 mol de óxido de propileno, aminado

La aminación de 8a (1 mol de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol + 5,6 mol de óxido de propileno) se llevó a cabo en un reactor tubular (longitud 500 mm, diámetro 18 mm) que se había cargado con 15 ml de sílice (gránulos de 3x3 mm) seguido de 70 ml (74 g) del precursor catalizador (que contiene óxidos de níquel, cobalto, cobre y estaño en gamma-Al₂O₃, 1,0-1,6 mm de separación – preparado según WO2013/072289) y se llenó con sílice (aprox. 15 ml).

El catalizador se activó a la presión atmosférica calentándolo a 100 °C con 25 NI/h de nitrógeno, a continuación 3 horas a 150 °C en las que la alimentación de hidrógeno se aumentó de 2 a 25 NI/h, a continuación se calentó a 280 °C a una velocidad de calentamiento de 60 °C por hora y se mantuvo a 280 °C durante 12 horas.

El reactor se enfrió a 100 °C, se interrumpió el flujo de nitrógeno y la presión se aumentó a 120 bares. El catalizador se purgó con amoníaco a 100 °C, antes de aumentar la temperatura a 206 °C, y se inició la alimentación de alcohol con una WHSV (velocidad espacial horaria por peso) de 0,19 kg/litro*h (relación molar de amoníaco/alcohol = 55:1, hidrógeno/alcohol = 11,6:1). El material bruto se recogió y se sometió a extracción en un evaporador rotatorio para eliminar el exceso de amoníaco, las aminas ligeras y el agua de reacción obteniéndose 8b (1 mol de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol + 5,6 moles de óxido de propileno, aminado). Los datos analíticos del producto de reacción se muestran en la tabla 8.

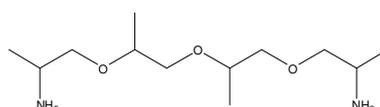
Tabla 8.

Valor de amina total	Acetilables totales	Valor de amina secundaria y terciaria	Valor de amina terciaria	Valor de hidroxilo	Grado de aminación	Amina primaria
mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	mg KOH/g	en %	en % de amina total
222,92	231,50	2,57	0,31	8,89	96,16	98,85

Ejemplo 9

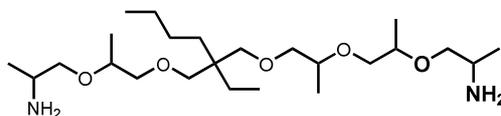
Eliminación de manchas de grasa comparativa de las composiciones detergentes para lavado de ropa NA

Las siguientes composiciones detergentes para lavado de ropa se preparan por medios tradicionales conocidos por los expertos en la técnica mezclando los siguientes ingredientes. La composición A es un detergente para lavado de ropa convencional de calidad superior que contiene Baxxodur® EC301, un polialquilenglicol terminado en amina lineal que comprende la estructura de fórmula A anterior.



Fórmula A

Cada una de las composiciones detergentes B y C contiene una polieteramina que comprende 1 mol de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol + 5,0 mol de óxido de propileno, aminado (ver, por ejemplo, la fórmula D, a continuación).



Fórmula D

Tabla 9.

	Detergente líquido A (% peso)	Detergente líquido B (% peso)	Detergente líquido C (% peso)	Detergente líquido D (% peso)
AES Alquil C ₁₂₋₁₅ etoxi (1,8) sulfato de sodio	10,9	10,9	10,9	11,1
Alquilbenceno sulfonato ²	1,56	1,56	1,56	9,86
Formiato sódico	2,66	2,66	2,66	0,11
Formato de calcio	-----	-----	-----	0,097
Hidróxido sódico	0,21	0,21	0,21	0,68
Monoetanolamina (MEA)	1,65	1,65	1,65	2,80

ES 2 728 001 T3

Dietilenglicol (DEG)	4,10	4,10	4,10	1,23
Propilenglicol	-----	-----	-----	8,39
AE9 ³	0,40	0,40	0,40	----
C16AE7	3,15	3,15	3,15	----
NI 24-9 ¹³	-----	-----	-----	0,97
Baxxodur® EC301	1,04	----	----	----
Polieteramina ¹¹	-----	1,04	2,30	1,00
Quelante ⁴	0,18	0,18	0,18	0,29
Ácido cítrico	1,70	1,70	1,70	2,83
Ácido graso C ₁₂₋₁₈	1,47	1,47	1,47	1,09
Bórax	1,19	1,19	1,19	2,00
Etanol	1,44	1,44	1,44	1,47
Polietilenimina etoxilada ¹	1,35	1,35	1,35	1,85
Polímero limpiador de grasa alcoxilado anfifílico ¹²	----	----	----	0,940
Un compuesto que tiene la siguiente estructura general: bis((C ₂ H ₅ O)(C ₂ H ₄ O) _n)(CH ₃)-N ⁺ -C _x H _{2x} -N ⁺ -(CH ₃)-bis((C ₂ H ₅ O)(C ₂ H ₄ O) _n), en donde n = de 20 a 30, y x = de 3 a 8, o variantes sulfatadas o sulfonadas del mismo	0,40	0,40	0,40	1,40
1,2-propanodiol	2,40	2,40	2,40	----
Proteasa (54,5 mg de sustancia activa/g) ⁹	0,89	0,89	0,89	0,95
Mananasa: Mannaway® (25,6 mg de sustancia activa/g) ⁵	0,04	0,04	0,04	----
Xiloglucanasa: Whitezyme® (20 mg de sustancia activa/g) ¹⁴	----	----	----	0,04
Celulasa: Carezyme™ (11,63 mg de sustancia activa/g) ¹⁵	----	----	----	0,10
Amilasa: Natalase® (29 mg de sustancia activa/g) ⁵	0,14	0,14	0,14	0,34
Agentes blanqueantes fluorescentes ¹⁰	0,10	0,10	0,10	0,15
Agua, perfume, tintes, otros componentes	Resto			Resto

1. Polietilenimina (PM = 600) con 20 grupos etoxilados por -NH.
2. Alquilbencenosulfonato lineal que tiene una longitud de cadena de carbono alifática promedio de C₁₁-C₁₂ comercializado por Stepan, Northfield, Illinois, EE. UU.
3. AE9 es alcohol etoxilado C₁₂₋₁₃, con un grado de etoxilación promedio de 9, comercializado por Huntsman, Salt Lake City, Utah, EE. UU.
4. Los quelantes adecuados son, por ejemplo, ácido dietilentetraamina pentaacético (DTPA) suministrado por Dow Chemical, Midland, Michigan, EE. UU. o hidroxietanodifosfonato (HEDP) suministrado por Solutia, St Louis, Missouri, EE. UU. Bagsvaerd, Dinamarca
5. Natalase®, Mannaway® son todos productos de Novozymes, Bagsvaerd, Dinamarca.
6. Las proteasas pueden ser suministradas por Genencor International, Palo Alto, California, EE. UU (p. ej., Purafect Prime®) o por Novozymes, Bagsvaerd, Dinamarca (p. ej., Liquanase®, Coronase®).
10. Los agentes de blanqueamiento fluorescentes adecuados son, por ejemplo, Tinopal® AMS, Tinopal® CBS-X, ftalocianina de cinc sulfatada de Ciba Specialty Chemicals, Basel, Suiza
11. 1 mol de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol + 5,0 mol de óxido de propileno, aminado
15. El polímero limpiador de grasa anfifílico alcoxilado es una polietilenimina (PM = 600) con 24 grupos etoxilados por -NH y 16 grupos propoxilados por -NH
13. Huntsman, Huntsman, Salt Lake City, Utah, EE. UU.
14. Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dinamarca.
15. Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dinamarca.

20 Se adquirieron muestras de manchas técnicas de algodón CW120 que contenían arcilla estadounidense, salsa picante Frank's®, grasa de hamburguesa, aderezo italiano y maquillaje de Empirical Manufacturing Co., Inc (Cincinnati, OH). Las muestras se lavaron en una lavadora de carga frontal Whirlpool®, usando 6 granos por galón

de dureza de agua y se lavaron a 100 grados Fahrenheit. La cantidad total de detergente líquido utilizado en la prueba fue de 49 gramos.

La medición colorimétrica estándar se utilizó para obtener valores de L*, a* y b* para cada mancha antes y después del lavado. A partir de los valores L*, a* y b* se calculó el nivel de mancha.

La eliminación de manchas de las muestras se midió del siguiente modo:

$$\text{Índice de eliminación de manchas (SRI)} = \frac{\Delta E_{\text{inicial}} - \Delta E_{\text{lavado}}}{\Delta E_{\text{inicial}}} \times 100$$

$\Delta E_{\text{inicial}}$ = Nivel de manchas antes del lavado

ΔE_{lavado} = Nivel de manchas después del lavado

Se prepararon ocho réplicas de cada tipo de mancha. Los valores SRI que se muestran a continuación son los valores de SRI promedio para cada tipo de mancha. El nivel de mancha del tejido antes del lavado ($\Delta E_{\text{inicial}}$) es alto; en el proceso de lavado, se eliminan las manchas y se reduce el nivel de mancha después del lavado (ΔE_{lavado}). Cuanto mejor se ha eliminado una mancha, menor es el valor ΔE_{lavado} y mayor es la diferencia entre $\Delta E_{\text{inicial}}$ y ΔE_{lavado} ($\Delta E_{\text{inicial}} - \Delta E_{\text{lavado}}$). Por lo tanto, el valor del índice de eliminación de manchas aumenta con un mejor rendimiento de lavado.

Tabla 10.

Mancha	Composición A SRI	Composición B Delta SRI frente a A	Composition C Delta SRI frente a A	LSD
Arcilla de Estados Unidos	54,4	4,3	3,3	4,0
Salsa picante Frank's®	31,0	3,1	4,3	3,2
Grasa de hamburguesa	60,0	4,6	7,4	3,9
Aderezo italiano	77,4	2,0	5,3	2,6
Maquillaje	37,4	1,0	3,9	2,3

Estos resultados ilustran la ventaja sorprendente de eliminación de grasa de una polieteramina de la presente descripción (como se usa en las composiciones B y C), en comparación con un polialquilenglicol lineal terminado en amina (composición A).

Ejemplo 10

Eliminación de grasa comparativa de la composición en polvo de limpieza de ropa

Las siguientes composiciones detergentes para lavado de ropa se preparan por medios tradicionales conocidos por los expertos en la técnica mezclando los siguientes ingredientes. La composición A es un detergente para lavado de ropa convencional de calidad superior que no contiene ningún compuesto de polialquilenglicol terminado en amina. La composición B es un detergente para lavado de ropa que contiene Baxxodur® EC301, un polialquilenglicol lineal terminado en amina (ver la fórmula A anterior).

La composición C es un detergente que contiene una polieteramina del ejemplo 1 (ver, por ejemplo, la fórmula B siguiente).

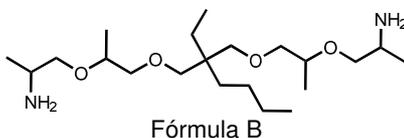


Tabla 11.

	Detergente en polvo A (% peso)	Detergente en polvo B (% peso)	Detergente en polvo C (% peso)
Alquilbencenosulfonato lineal ¹	8,2	8,2	8,2
AE3S ²	1,9	1,9	1,9
Zeolita A ³	1,8	1,8	1,8
Ácido cítrico	1,5	1,5	1,5
Carbonato de sodio ⁵	29,7	29,7	29,7
Silicato 1,6R (SiO ₂ :Na ₂ O) ⁴	3,4	3,4	3,4
Agente para liberar la suciedad ⁶	0,2	0,2	0,2
Copolímero de ácido acrílico/ácido maleico ⁷	2,2	2,2	2,2
Carboximetilcelulosa	0,9	0,9	0,9
Proteasa - Purafect® (84 mg de sustancia activa/g) ⁹	0,08	0,08	0,08
Amilasa – Stainzyme Plus® (20 mg de sustancia activa/g) ⁸	0,16	0,16	0,16
Lipasa - Lipex® (18,00 mg de sustancia activa/g) ⁸	0,24	0,24	0,24
Celulasa - Celluclean™ (15,6 mg de sustancia activa/g) ⁸	0,1	0,1	0,1
Baxxodur EC301	----	1,0	----
Polieteramina ¹⁰	----	----	1,0
TAED ¹¹	3,26	3,26	3,26
Percarbonato ¹²	14,1	14,1	14,1
Sal de sodio del ácido etilendiamino-N,N'-disuccínico, isómero (S,S) (EDDS) ¹³	2,19	2,19	2,19
Hidroxietanodifosfonato (HEDP) ¹⁴	0,54	0,54	0,54
MgSO ₄	0,38	0,38	0,38
Perfume	0,38	0,38	0,38
Aglomerado de supresor de las jabonaduras ¹⁵	0,04	0,04	0,04
Ftalocianina de cinc sulfonada (sustancia activa) ¹⁶	0,0012	0,0012	0,0012
Sulfato/Agua y Otras sustancias	Resto	Resto	Resto

- 5 1. Alquilbencenosulfonato lineal que tiene una longitud de cadena de carbono alifática promedio de C₁₁-C₁₂ comercializado por Stepan, Northfield, Illinois, EE. UU.
2. AE3S es alquil C₁₂₋₁₅ etoxi (3) sulfato comercializado por Stepan, Northfield, Illinois, EE. UU.
3. La zeolita A es comercializada por Industrial Zeolite (UK) Ltd, Grays, Essex, Reino Unido
4. El silicato 1,6R es comercializado por Koma, Nestemica, República Checa
5. El carbonato sódico es comercializado por Solvay, Houston, Texas, EE. UU.
- 10 6. El agente para liberar la suciedad es Repel-o-tex® PF, suministrado por Rhodia, París, Francia
7. El copolímero ácido acrílico/ácido maleico tiene un peso molecular de 70.000 y una relación acrilato:maleato de 70:30, comercializado por BASF, Ludwigshafen, Alemania
8. Savinase®, Natalase®, Stainzyme®, Lipex®, Celluclean™, Mannaway® y Whitezyme® son todos productos de Novozymes, Bagsvaerd, Dinamarca.
- 15 9. Las proteasas pueden ser suministradas por Genencor International, Palo Alto, California, EE. UU (p. Ej., Purafect Prime®) o por Novozymes, Bagsvaerd, Dinamarca (p. ej., Liquanase®, Coronase®).
10. Polieteramina del ejemplo 1, 1 mol de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol + 4 mol de óxido de propileno/OH, aminado
11. TAED es tetraacetiltilendiamina, suministrada con el nombre comercial Peractive® por Clariant GmbH, Sulzbach, Alemania
- 20 12. El percarbonato sódico comercializado por Solvay, Houston, Texas, EE. UU.
13. La sal sódica del ácido etilendiamino-N,N'-disuccínico, isómero (S,S), (EDDS), se comercializa por Octel, Ellesmere Port, Reino Unido
14. El hidroxietano-difosfonato (HEDP) se comercializa por Dow Chemical, Midland, Michigan, EE. UU.
15. El aglomerado supresor de las jabonaduras se comercializa por Dow Corning, Midland, Michigan, EE. UU.
- 25 16. El abrillantador fluorescente 1 es Tinopal® AMS, el abrillantador fluorescente 2 es Tinopal® CBS-X, la ftalocianina de cinc sulfonada y el Direct Violet 9 es Pergasol® Violet BN-Z, comercializados todos por Ciba Specialty Chemicals, Basel, Suiza

Se adquirieron muestras de manchas técnicas de algodón CW120 que contenían grasa de bacon, mantequilla quemada, aceite sucio de motor, grasa de hamburguesa, aderezo italiano, lápiz de labios, margarina, salsa de pizza, grasa de taco de Empirical Manufacturing Co., Inc E (Cincinnati, OH). Las muestras manchadas se lavaron en lavadoras de Europa Occidental convencionales (Miele®) usando 14 granos por galón de dureza, seleccionando el ciclo de algodón a 30 °C, usando 80 g de cada una de las respectivas composiciones detergentes.

La medición colorimétrica estándar se utilizó para obtener valores de L*, a* y b* para cada mancha antes y después del lavado. El índice de eliminación de manchas se calculó a continuación según la fórmula de SRI arriba mostrada. Se prepararon ocho réplicas de cada tipo de mancha. Los valores SRI que se muestran a continuación son los valores de SRI promedio para cada tipo de mancha.

Tabla 12.

Mancha	Composición A SRI	Composición B <i>Delta SRI frente a A</i>	Composición C <i>Delta SRI frente a A</i>	LSD
Grasa de tocino	88,8	-0,2	1,8	1,0
Mantequilla quemada	95,6	0,5	1,2	0,6
Aceite sucio de motor	31,3	1,3	4,5	2,8
Grasa de hamburguesa	73,6	8,9	12,2	5,8
Aderezo italiano	90,2	0,9	2,3	1,2
Pintalabios	72,4	-1,7	2,8	12,6
Margarina	82,8	5,2	11,3	3,2
Salsa de pizza	70,2	2,4	4,7	11,1
Grasa de taco	69,8	8,0	24,2	8,0

Estos resultados ilustran la ventaja sorprendente de eliminación de grasa de una polietereamina de la presente descripción (composición C), en comparación con un polialquilenglicol lineal terminado en amina (composición B) y un detergente en polvo convencional (sin polietereamina) convencional, especialmente en manchas muy frecuentes para el consumidor y difíciles de eliminar, tales como grasa de hamburguesa y grasa de taco.

Ejemplo 11

Eliminación de grasa comparativa de composiciones líquidas de lavado de ropa

Las siguientes composiciones detergentes para lavado de ropa se preparan por medios tradicionales conocidos por los expertos en la técnica mezclando los siguientes ingredientes. La composición A es un detergente para lavado de ropa convencional de calidad superior que no contiene ningún compuesto de polialquilenglicol terminado en amina. La composición B es un detergente líquido que contiene una polietereamina del ejemplo 1 (ver, por ejemplo, la fórmula B anterior).

Tabla 13.

	HDL líquido A (% peso)	HDL líquido B (% peso)
AE3S ⁴	2,6	2,6
Alquil bencen sulfonato ³	7,5	7,5
Formiato sódico/formiato cálcico	0,4	0,4
Hidróxido sódico	3,7	3,7

Monoetanolamina (MEA)	0,3	0,3
Dietilenglicol (DEG)	0,8	0,8
AE9 ⁶	0,4	0,4
AE7 ⁵	4,4	4,4
Polieteramina ¹¹	----	1,0
Quelante ⁷	0,3	0,3
Ácido cítrico	3,2	3,2
Ácido graso C ₁₂₋₁₈	3,1	3,1
Etanol	2,0	2,0
Polietilenimina etoxilada ¹	1,5	1,5
Polímero anfifílico ²	0,5	0,5
Un compuesto que tiene la siguiente estructura general: bis((C ₂ H ₅ O)(C ₂ H ₄ O) _n)(CH ₃)-N ⁺ -C _x H _{2x} -N ⁺ -(CH ₃)- bis((C ₂ H ₅ O)(C ₂ H ₄ O) _n), en donde n = de 20 a 30, y x = de 3 a 8, o variantes sulfatadas o sulfonadas del mismo	1,0	1,0
1,2-propanodiol	3,9	3,9
Proteasa (40,6 mg de sustancia activa/g) ⁹	0,6	0,6
Amilasa: Stainzyme® (15 mg de sustancia activa/g) ⁸	0,2	0,2
Agentes blanqueantes fluorescentes ¹⁰	0,1	0,1
Agua, perfume, tintes, otros componentes	Resto	

1. Polietilenimina (PM = 600) con 20 grupos etoxilados por -NH.
2. El copolímero de injerto aleatorio es un copolímero de óxido de polietileno injertado con acetato de polivinilo que tiene una cadena principal de óxido de polietileno y múltiples cadenas laterales de acetato de polivinilo. El peso molecular de la cadena principal del poli(óxido de etileno) es de aproximadamente 6000 y la relación de peso del poli(óxido de etileno) a acetato de polivinilo es de aproximadamente 40 a 60 y no hay más de 1 punto de injerto por 50 unidades de óxido de etileno.
3. Alquibencenosulfonato lineal que tiene una longitud de cadena de carbono alifática promedio de C₁₁-C₁₂ comercializado por Stepan, Northfield, Illinois, EE. UU.
4. AE3S es alquil C₁₂₋₁₅ etoxi (3) sulfato comercializado por Stepan, Northfield, Illinois, EE. UU.
5. AE7 es etoxilado de alcohol C₁₂₋₁₅, con un grado de etoxilación promedio de 7, suministrado por Huntsman, Salt Lake City, Utah, EE. UU.
6. AE9 es alcohol etoxilado C₁₂₋₁₃, con un grado de etoxilación promedio de 9, comercializado por Huntsman, Salt Lake City, Utah, EE. UU.
7. Los quelantes adecuados son, por ejemplo, ácido dietilentetraamina pentaacético (DTPA) suministrado por Dow Chemical, Midland, Michigan, EE. UU. o hidroxietanodifosfonato (HEDP) suministrado por Solutia, St Louis, Missouri, EE. UU. Bagsvaerd, Dinamarca
8. Savinase®, Natalase®, Stainzyme®, Lipex®, Celluclean™, Mannaway® y Whitezyme® son todos productos de Novozymes, Bagsvaerd, Dinamarca.
9. Las proteasas pueden ser suministradas por Genencor International, Palo Alto, California, EE. UU (p. Ej., Purafect Prime®) o por Novozymes, Bagsvaerd, Dinamarca (p. ej., Liquanase®, Coronase®).
10. Los agentes de blanqueamiento fluorescentes adecuados son, por ejemplo, Tinopal® AMS, Tinopal® CBS-X, ftalocianina de cinc sulfonada de Ciba Specialty Chemicals, Basel, Suiza
11. Polieteramina del ejemplo 1, 1 mol de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol + 4 mol de óxido de propileno/OH, aminado

Se adquirieron muestras de manchas técnicas de algodón CW120 que contenían grasa de bacon, mantequilla quemada, aceite sucio de motor, grasa de hamburguesa, aderezo italiano, lápiz de labios, margarina, salsa de pizza, grasa de taco de Empirical Manufacturing Co., Inc E (Cincinnati, OH). Las muestras manchadas se lavaron en lavadoras de Europa Occidental convencionales (Miele®) usando 14 granos por galón de dureza, seleccionando el ciclo de algodón a 30 °C, usando 80 g de cada una de las respectivas composiciones detergentes. La medición colorimétrica estándar se utilizó para obtener valores de L*, a* y b* para cada mancha antes y después del lavado. El índice de eliminación de manchas se calculó a continuación según la fórmula de SRI arriba mostrada. Se prepararon ocho réplicas de cada tipo de mancha. Los valores SRI que se muestran a continuación son los valores de SRI promedio para cada tipo de mancha.

Tabla 14.

Mancha	Composición A SRI	Composición B <i>Delta SRI frente a A</i>	LSD
--------	----------------------	--	-----

Grasa de tocino	84,6	6,2	2,8
Mantequilla quemada	84,9	10,6	2,3
Aceite sucio de motor	53,9	17,5	21,7
Grasa de hamburguesa	61,0	21,7	5,3
Aderezo italiano	90,1	2,2	1,8
Maquillaje	52,6	3,1	2,2
Margarina	74,4	16,2	3,7
Grasa de taco	61,7	17,5	3,1

Estos resultados ilustran la ventaja sorprendente de eliminación de grasa de una polieteramina de la presente descripción, como se utiliza en la composición B, en comparación con un detergente líquido (sin polieteramina) convencional (composición A), especialmente en manchas muy frecuentes para el consumidor y difíciles de eliminar, como grasa de hamburguesa y grasa de taco.

Ejemplo 12

Eliminación de grasa comparativa en un aditivo en polvo

Las siguientes composiciones detergentes para lavado de ropa se preparan por medios tradicionales conocidos por los expertos en la técnica mezclando los siguientes ingredientes. La composición A es un aditivo en polvo que no contiene ningún compuesto de polialquilenglicol terminado en amina. La composición B es un aditivo en polvo que contiene Baxxodur® EC301, un polialquilenglicol lineal terminado en amina (ver la fórmula A anterior). La composición C es un aditivo en polvo que contiene una polieteramina del ejemplo 1 (ver, por ejemplo, la fórmula B anterior).

Se adquirieron muestras de manchas técnicas de Warwick Equest Ltd. y se lavaron en lavadoras de Europa occidental convencionales (Ariston Hotpoint), seleccionando el ciclo de algodón a 30 °C, utilizando 80 g de una composición detergente líquida comercial (concretamente, Ariel Liquid Actilift) y 30 g del aditivo en polvo - composición A, composición B o composición C.

La medición colorimétrica estándar se utilizó para obtener valores de L*, a* y b* para cada mancha antes y después del lavado. El índice de eliminación de manchas se calculó a continuación según la fórmula de SRI arriba mostrada. Se prepararon ocho réplicas de cada tipo de mancha. Los valores SRI que se muestran a continuación son los valores de SRI promedio para cada tipo de mancha.

Tabla 15.

Ingredientes	Aditivo en polvo A (% peso)	Aditivo en polvo B (% peso)	Aditivo en polvo C (% peso)
Percarbonato de sodio ⁵	33,0	33,0	33,0
Tetracetiltilen-diamina ⁴	10,0	10,0	10,0
Sulfonato de nonanoiloxibenceno ⁷	7,5	7,5	7,5
Polieteramina ³	----	----	4,0
Baxxodur EC301	----	4,0	----
Ácido alquilbencenosulfónico C12-C16	1,2	1,2	1,2
Alquiletoxilato ⁶ C14-C15	0,25	0,25	0,25
Mananasa ¹	0,2	0,2	0,2
Celulasa ²	0,2	0,2	0,2
Abrillantador ⁸	0,1	0,1	0,1
Sulfato de sodio	Resto	Resto	Resto

1. Mannaway, de Novozymes (Dinamarca), 4 mg de enzima activa por gramo.

2. Celluclean, de Novozymes (Dinamarca), 15,6 mg de enzima activa por gramo.

3. Polieteramina del ejemplo 1, 1 mol de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol + 4 mol de óxido de propileno/OH, aminado

4. TAED es tetraacetiletilendiamina, suministrada con el nombre comercial Peractive® por Clariant GmbH, Sulzbach, Alemania
5. El percarbonato sódico comercializado por Solvay, Houston, Texas, EE. UU.
6. AE7 es etoxilado de alcohol C₁₄₋₁₅, con un grado de etoxilación promedio de 7, suministrada por Huntsman, Salt Lake City, Utah, EE. UU.
7. NOBS es nonanoiloxibencenosulfonato sódico, suministrado por Future Fuels, Batesville, Arkansas, EE. UU.
8. Los agentes de blanqueamiento fluorescentes adecuados son, por ejemplo, Tinopal® AMS, Tinopal® CBS-X, ftalocianina de cinc sulfonatada de Ciba Specialty Chemicals, Basel, Suiza

10 Tabla 16.

Mancha	Detergente líquido + Aditivo en polvo A SRI	Detergente líquido + Aditivo en polvo B <i>Delta SRI frente a A</i>
Grasa de tocino	39,4	1,1
Manteca de cerdo	41,1	1,2
Grasa de vaca	50,0	2,8
Mantequilla quemada	46,1	0,9
Grasa de hamburguesa	49,7	2,2

Tabla 17.

Mancha	Detergente líquido + Aditivo en polvo A SRI	Detergente líquido + Aditivo en polvo C <i>Delta SRI frente a A</i>
Grasa de tocino	47,9	15.6s
Manteca de cerdo	44,3	14.5s
Grasa de cerdo	47,1	14.5s
Mantequilla quemada	68,8	7.6s
Grasa de pollo	46,0	13.5s

15 Estos resultados ilustran la ventaja sorprendente de eliminación de grasa de una polieteteramina de la invención, como se usa en el aditivo en polvo C, en comparación con un aditivo en polvo que no contiene ningún compuesto de polialquilenglicol terminado en amina (aditivo en polvo A) y en comparación con un aditivo en polvo que contiene Baxxodur® EC301 (aditivo en polvo B).

20 Ejemplo 13

25 Se adquirieron muestras de manchas técnicas de algodón tejido azul que contenían grasa de vaca, grasa de cerdo, grasa de salchicha, grasa de pollo, grasa de bacon y aceite de oliva Napolina de Warwick Equest Ltd. y se lavaron en lavadoras convencionales de Europa occidental (lavadora Miele Softronic W 2241), seleccionando un ciclo de lavado de 59 min sin calentar y usando 75 g de composición detergente líquida LA1 (tabla 18) (sin polieteteramina) o 75 g de LA1 mezclado con 1,25 g de una polieteteramina, que se neutraliza con ácido clorhídrico antes de añadir a la composición LA1. El pH de 75 g de LA1 (tabla 18) en 1 l de agua es pH = 8,3. La dureza del agua era de 2,5 mM (Ca²⁺ : Mg²⁺ era 3:1).

30 La medición colorimétrica estándar se utilizó para obtener valores de L*, a* y b* para cada mancha antes y después del lavado. A partir de los valores L*, a* y b* se calculó el nivel de mancha. El índice de eliminación de manchas se calculó a continuación según la fórmula de SRI arriba mostrada. Se prepararon cuatro réplicas de cada tipo de mancha. Los valores SRI que se muestran a continuación son los valores de SRI promedio para cada tipo de mancha.

35 Tabla 18: composición detergente líquida LA1

Ingredientes de la composición detergente líquida LA1	porcentaje en peso
Alquil bencen sulfonato ¹	7,50 %
AE3S ²	2,60 %
AE9 ³	0,40 %
NI 45-7 ⁴	4,40 %
Ácido cítrico	3,20 %
Ácido graso C1218	3,10 %
Polímero anfifílico ⁵	0,50 %

Dispersante de ion híbrido ⁶	1,00 %
Poli(etil)enimina etoxilada ⁷	1,51 %
Proteasa ⁸	0,89 %
Enzimas ⁹	0,21 %
Quelante ¹⁰	0,28 %
Abrillantador ¹¹	0,09 %
Disolvente	7,35 %
Hidróxido sódico	3,70 %
Fragancia y tintes	1,54 %
Agua, carga, estructurante	Resto

1 Alquil bencen sulfonato lineal que tiene una longitud de cadena de carbono alifática promedio de C11-C12 suministrado por Stepan, Northfield, Illinois, EE. UU.

2 AE3S es alquil C12-15 etoxi (3) sulfato suministrado por Stepan, Northfield, Illinois, EE. UU.

3 AE9 es etoxilado de alcohol C12-14, con un grado de etoxilación promedio de 9, suministrado por Huntsman, Salt Lake City, Utah, EE. UU.

4 NI 45-7 es etoxilado de alcohol C14-15, con un grado de etoxilación promedio de 7, suministrado por Huntsman, Salt Lake City, Utah, EE. UU.

5 El copolímero de injerto al azar es un copolímero de poli(óxido de etileno) injertado con acetato de polivinilo que tiene una cadena principal de poli(óxido de etileno) y múltiples cadenas laterales de acetato de polivinilo. El peso molecular de la cadena principal del poli(óxido de etileno) es de aproximadamente 6000 y la relación de peso del poli(óxido de etileno) a acetato de polivinilo es de aproximadamente 40 a 60 y no hay más de 1 punto de injerto por 50 unidades de óxido de etileno.

6 Un compuesto que tiene la siguiente estructura general: bis((C₂H₅O)(C₂H₄O)_n)(CH₃)-N⁺-C_xH_{2x}-N⁺-(CH₃)-bis((C₂H₅O)(C₂H₄O)_n), en donde n = de 20 a 30, y x = de 3 a 8, o variantes sulfatadas o sulfonadas del mismo

7 Polietil(en)imina (PM = 600) con 20 grupos etoxilados por -NH.

8 Las proteasas pueden ser suministradas por Genencor International, Palo Alto, California, EE. UU (p. Ej., Purafect Prime®) o por Novozymes, Bagsvaerd, Dinamarca (p. ej., Liquanase®, Coronase®).

9 Natalase®, Mannaway® son todos productos de Novozymes, Bagsvaerd, Dinamarca.

10 Los quelantes adecuados son, por ejemplo, ácido dietilentetraamina pentaacético (DTPA) suministrado por Dow Chemical, Midland, Michigan, EE. UU. o hidroxietanodifosfonato (HEDP) o ácido dietilentriamina penta(metilfosfónico) suministrado por Solutia, St Louis, Missouri, EE. UU.;

11 El abrillantador fluorescente 1 es Tinopal® AMS, abrillantador fluorescente 2 suministrado por Ciba Specialty Chemicals, Basel, Suiza

25 Tabla 19: Test de lavado 1: Temperatura del agua inicial a 24 °C

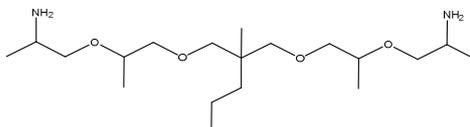
Mancha	A	B	C	D	E
Grasa de vaca	69,1	66,4	76,3	76,2	77,4
Grasa de cerdo	68,2	68,4	77,1	77,2	78,4
Aceite de oliva Napolina	47,0	47,0	59,8	55,7	57,4

A: composición detergente líquida LA1 (tabla 18) sin polieteramina.

30 B: composición detergente líquida LA1 (tabla 18) que contiene una polieteramina comercializada con el nombre comercial Polyetheramine® D 230 o JEFFAMINE® D-230 o Baxxod ur® EC301 (por ejemplo, (2-aminometil)etil)-omega-(2-aminometiletoxi)-poli(oxi(metil-1,2-etandiilo)).

35 C: composición detergente líquida LA1 (tabla 18) que contiene una polieteramina del ejemplo 1 (ver, por ejemplo, fórmula B anterior).

D: composición detergente líquida LA1 (tabla 18) que contiene una polieteramina del ejemplo 4 (ver, por ejemplo, fórmula E a continuación).

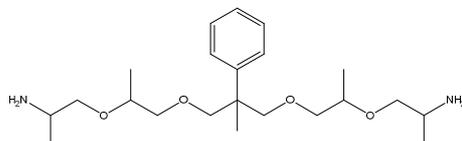


40

Fórmula E

E: composición detergente líquida LA1 (tabla 18) que contiene una polieteramina del ejemplo 6 (ver, por ejemplo, fórmula F a continuación).

5



Fórmula F

Tabla 20: Test de lavado 2: Temperatura del agua inicial a 25 °C

10

Mancha	A	B	C
Salchicha de grasa	64,6	66,6	73,6
Grasa de pollo	63,0	65,9	74,4
Grasa de tocino	67,1	72,0	75,5

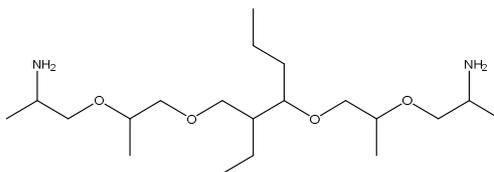
A: composición detergente líquida LA1 (tabla 18) sin polieteramina.

B: composición detergente líquida LA1 (tabla 18) que contiene una polieteramina comercializada con el nombre comercial Polyetheramine® D 230 o JEFFAMINE® D-230 o Baxxod ur® EC301 (por ejemplo, (2-Aminometiletil)-omega-(2-aminometiletoxi)-poli(oxi(metil-1,2-etandiilo)).

15

C: composición detergente líquida LA1 (tabla 18) que contiene una polieteramina del ejemplo 5 (ver, por ejemplo, fórmula G a continuación).

20



Fórmula G

Tabla 21: Test de lavado 3: Temperatura del agua inicial a 24,5 °C

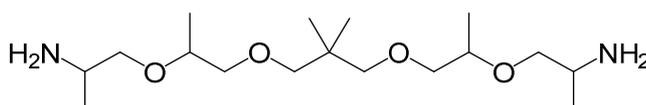
25

Mancha	A	B
Grasa de cerdo	65,3	68,7
Grasa de pollo	59,3	68,3
Grasa de tocino	64,9	74,1

A: composición detergente líquida LA1 (tabla 18) sin polieteramina.

B: composición detergente líquida LA1 (tabla 18) que contiene una polieteramina del ejemplo 7 (ver, por ejemplo, fórmula H a continuación).

30



Fórmula H

35 Ejemplo 14

Se adquirieron muestras de manchas técnicas de algodón tejido azul que contenían grasa de vaca, grasa de cerdo, y grasa de pollo de Warwick Equest Ltd. y se lavaron en lavadoras convencionales de Europa occidental (lavadora Miele Softronic W 2241), seleccionando un ciclo de lavado de 59 min sin calentar (lavado a 18 °C) y usando 75 g de composición detergente líquida LA1 (ver tabla 18) (sin polieteramina) o 75 g de la composición LA1 mezclada con 0,75 g de una polieteramina, que se neutraliza con ácido clorhídrico antes de añadir a la composición LA1. El pH de 75 g de LA1 (tabla 18) en 1 l de agua es pH = 8,3.

40

Tabla 22: Test de lavado 4: Temperatura del agua inicial a 18 °C

Mancha	A	B	C
Grasa de vaca	73,5	77,4	73,5
Grasa de cerdo	73,3	76,6	72,7
Grasa de pollo	75,6	78,4	75,4

A: composición detergente líquida LA1 (ver tabla 18) sin polieteramina.

5 B: composición detergente líquida LA1 (ver tabla 18) que contiene una polieteramina del ejemplo 8.

C: composición detergente líquida LA1 (ver tabla 18) que contiene una polieteramina comercializada con el nombre comercial Polyetheramine® D 230 o JEFFAMINE® D-230 o Baxxodur® EC301 (por ejemplo, (2-aminometil)-omega-(2-aminometiloxi)-poli(oxi(metil-1,2-etandiilo)).

10 La composición de limpieza que contiene la polieteramina según la invención (ver prueba de lavado 4B) muestra efectos de limpieza de grasa superior en comparación con la composición detergente sin polieteramina (ver prueba de lavado 4A) y también muestra un efecto de limpieza de grasa superior en comparación con la composición de limpieza que contiene la polieteramina del ejemplo comparativo (prueba de lavado 4C).

15 Ejemplo 15

Eliminación de manchas de grasa comparativa a partir de detergentes para lavado de ropa de dosis unitaria

20 Las siguientes composiciones detergentes para lavado de ropa se preparan por medios tradicionales conocidos por los expertos en la técnica mezclando los siguientes ingredientes. La composición A es un detergente para lavado de ropa de dosis unidad (sin polieteramina). La composición B es un detergente para lavado de ropa de dosis unitaria que contiene Baxxodur® EC301. La composición de detergente C es un detergente para lavado de ropa de dosis unitaria que contiene una polieteramina del ejemplo 1 (ver, por ejemplo, la fórmula B anterior).

25 Tabla 23.

	Composición A %	Composición B %	Composición C %
Tensioactivo aniónico HF LAS ¹	18,2	18,2	18,2
Alquiletoxi (2,5) sulfato C14-15	8,73	8,73	8,73
Alquiletoxi (3,0) sulfato C14-15	0,87	0,87	0,87
Tensioactivo no iónico C24-9 ²	15,5	15,5	15,5
Ácido grasoTC ¹⁵	6,0	6,0	6,0
Ácido cítrico	0,6	0,6	0,6
Proteasa FN3 ³	0,027	0,027	0,027
Proteasa FNA ⁴	0,071	0,071	0,071
Natalase ⁵	0,009	0,009	0,009
Termamyl Ultra ⁶	0,002	0,002	0,002
Mananasa ⁷	0,004	0,004	0,004
Dispersante etoxilado PEI ⁹	5,9	5,9	5,9
Base-RV ¹⁰	1,5	1,5	1,5
DTPA ¹¹	0,6	0,6	0,6
EDDS ¹²	0,5	0,5	0,5
Agente blanqueador fluorescente 49	0,1	0,1	0,1
1,2-propilen diol	15,3	15,3	15,3
Glicerol	4,9	4,9	4,9
Monoetanolamina	6,6	6,6	6,6
NaOH	0,1	0,1	0,1
Bisulfito de sodio	0,3	0,3	0,3
Formato de calcio	0,08	0,08	0,08
Polietilenglicol (PEG) 4000	0,1	0,1	0,1
Fragancia	1,6	1,6	1,6
Tintes	0,01	0,01	0,01
Baxxodur® EC301	-----	1,0	----

Polieteramina ¹⁴	-----	----	1,0
Agua	Resto hasta 100 %	Resto hasta 100 %	Resto hasta 100 %

1. Alquilbenceno lineal de Sasol, Lake Charles, LA
2. AE9 es alcohol etoxilado C12-13, con un grado de etoxilación promedio de 9, comercializado por Huntsman, Salt Lake City, Utah, EE. UU.
3. Proteasa suministrada por Genencor International, Palo Alto, California, EE. UU. (p. ej., Purafect Prime®)
- 5 4. Proteasa suministrada por Genencor International, Palo Alto, California, EE. UU.
5. Natalase®, suministrada por Novozymes, Bagsvaerd, Dinamarca
6. Termamyl Ultra suministrada por Novozymes, Bagsvaerd, Dinamarca
7. Mannanase® suministrada por Novozymes, Bagsvaerd, Dinamarca
8. Whitezyme suministrada por Novozymes, Bagsvaerd, Dinamarca
- 10 9. Polietilenimina (PM = 600) con 20 grupos etoxilados por -NH
10. Dispersante de copolímero de polietilenglicol-poli(acetato de vinilo) Sokalan 101 suministrado por BASF
11. Los quelantes adecuados son, por ejemplo, ácido dietilentetraamina pentaacético (DTPA), suministrado por Dow Chemical, Midland, Michigan, EE. UU.
12. Ácido etilendiaminodisuccínico suministrado por Innospec Englewood, Colorado, EE. UU.
- 15 13. Los agentes de blanqueamiento fluorescentes adecuados son, por ejemplo, Tinopal® AMS, Tinopal® CBS-X, ftalocianina de cinc sulfonatada de Ciba Specialty Chemicals, Basel, Suiza
14. Polieteramina del ejemplo 1, 1 mol de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol + 4 mol de óxido de propileno/OH, aminado
15. Ácido graso de coco destilado Twin Rivers Technologies Quincy Massachusetts
- 20 Se adquirieron muestras de manchas técnicas de algodón CW120 que contenían margarina, grasa de bacon, mantequilla quemada, grasa de hamburguesa y grasa de taco de Empirical Manufacturing Co., Inc (Cincinnati, OH). Las muestras se lavaron en una lavadora de carga frontal Miele, usando 6 granos por galón de dureza de agua y se lavaron a 60 °F en ciclo de lavado automático en frío. La cantidad total de detergente líquido utilizado en la prueba fue de 25,36 gramos.
- 25 La medición colorimétrica estándar se utilizó para obtener valores de L*, a* y b* para cada mancha antes y después del lavado. A partir de los valores L*, a* y b* se calculó el nivel de mancha. El índice de eliminación de manchas se calculó a continuación según la fórmula de SRI arriba mostrada. Se prepararon ocho réplicas de cada tipo de mancha. Los valores SRI que se muestran a continuación son los valores de SRI promedio para cada tipo de mancha.
- 30 Tabla 24. Datos de eliminación de manchas

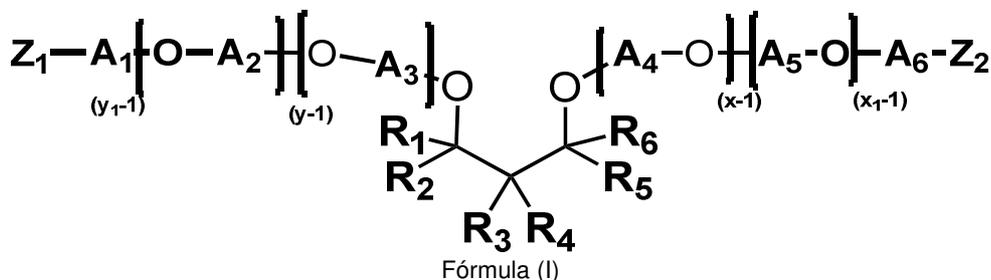
	Composición A (SRI)	Composición B (SRI)	Composición C (SRI)	LSD
Margarina	77,8	81,8	87,0	2,94
Grasa de bacon	69,7	71,8	73,8	5,06
Grasa de la mantequilla quemada	78,1	80,2	83,4	2,15
Grasa de hamburguesa	65,0	68,3	72,0	3,30
Grasa de taco	64,5	66,9	70,7	3,15
Promedio	71,0	73,8	77,4	

- 35 Estos resultados ilustran la ventaja sorprendente de eliminación de grasa de una composición detergente para lavado de ropa de dosis unitaria que contiene una polieteramina de la presente descripción (como se utiliza en la composición C), en comparación con una composición detergente para lavado de ropa de dosis unitaria que contiene Baxxodur® EC301 (composición B) y una composición detergente para lavado de ropa de dosis unitaria convencional (sin polieteramina), especialmente en manchas muy frecuentes para el consumidor y difíciles de eliminar como margarina, mantequilla quemada y grasa de taco.

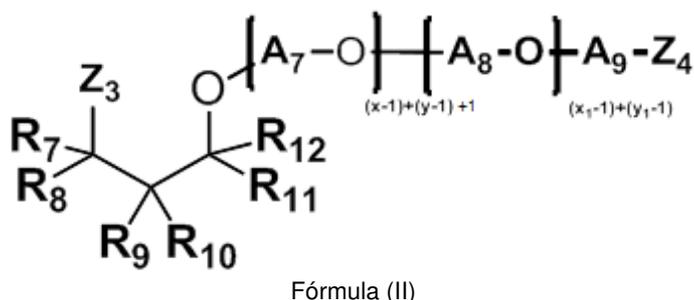
REIVINDICACIONES

1. Una composición limpiadora que comprende:

5 de 1 % a 70 % en peso de un sistema tensioactivo; y
de 0,1 % a 10 % de una polieteramina de fórmula (I), fórmula (II), o una mezcla de las mismas:



10



15

en donde cada uno de R₁-R₁₂ se selecciona, independientemente entre sí, de H, alquilo, cicloalquilo, arilo, alquilarilo, o arilalquilo, en donde al menos uno de R₁-R₆ y al menos uno de R₇-R₁₂ es diferente de H, cada uno de A₁-A₉ se selecciona, independientemente entre sí, de alquilenos lineales o ramificados que tienen de 2 a 18 átomos de carbono, cada uno de Z₁-Z₄ se selecciona, independientemente entre sí, de OH o NH₂, en donde al menos uno de Z₁-Z₂ y al menos uno de Z₃-Z₄ es NH₂, en donde la suma de x+y está en el intervalo de 2 a 8, en donde x ≥ 1 e y ≥ 1, y la suma de x₁ + y₁ está en el intervalo de 2 a 8, en donde x₁ ≥ 1 e y₁ ≥ 1.

20

2. La composición de limpieza de la reivindicación 1 en donde en dicha polieteramina de fórmula (I) o fórmula (II), cada uno de Z₁-Z₄ es NH₂.

25

3. La composición de limpieza de la reivindicación 1 en donde en dicha polieteramina de fórmula (I) o fórmula (II), cada uno de A₁-A₉ se selecciona, independientemente entre sí, de etileno, propileno, o butileno, preferiblemente cada uno de A₁-A₉ es propileno.

30

4. La composición de limpieza de la reivindicación 1 en donde en dicha polieteramina de fórmula (I) o fórmula (II), cada uno de R₁, R₂, R₅, R₆, R₇, R₈, R₁₁, y R₁₂ es H y cada uno de R₃, R₄, R₉, y R₁₀ se selecciona, independientemente entre sí, de alquilo o arilo C₁-C₁₆, preferiblemente cada uno de R₃, R₄, R₉, y R₁₀ se selecciona, independientemente entre sí, de un grupo butilo, un grupo etilo, un grupo metilo, un grupo propilo, o un grupo fenilo, más preferiblemente cada uno de R₃ y R₉ es un grupo etilo, cada uno de R₄ y R₁₀ es un grupo butilo.

35

5. La composición de limpieza de la reivindicación 1, en donde en dicha polieteramina de fórmula (I) o fórmula (II), cada uno de R₁, R₂, R₇, y R₈ es H y cada uno de R₃, R₄, R₅, R₆, R₉, R₁₀, R₁₁, y R₁₂ se selecciona, independientemente entre sí, de un grupo etilo, un grupo metilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo fenilo, o H.

40

6. La composición de limpieza de la reivindicación 1, en donde dicha polieteramina tiene un peso molecular promedio en peso de 290 a 1.000 gramos/mol, preferiblemente de 300 a 450 gramos/mol.

45

7. La composición de limpieza de la reivindicación 1 que además comprende de 0,001 % a 1 % en peso de enzima, preferiblemente dicha enzima se selecciona de lipasa, amilasa, proteasa, mananasa, o combinaciones de las mismas.

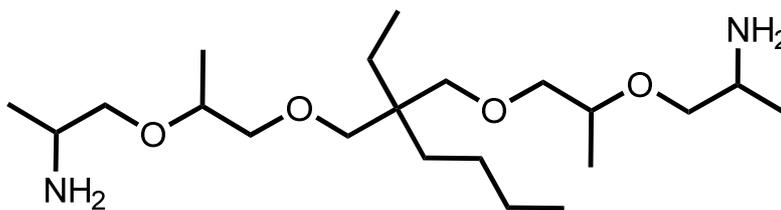
8. La composición de limpieza de la reivindicación 1 en donde dicho sistema tensioactivo comprende uno o más tensioactivos seleccionados de tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos no iónicos, tensioactivos anfóteros.

5 9. La composición de la reivindicación 1 que además comprende de 0,1 % a 10 % en peso de una amina adicional, preferiblemente dicha amina adicional se selecciona de oligoaminas, triaminas, diaminas o una combinación de las mismas, más preferiblemente dicha amina adicional se selecciona de tetraetilenpentamina, trietilentetraamina, dietilentriamina, o una mezcla de las mismas.

10 10. Un método de pretratamiento o de tratamiento de un tejido manchado que comprende poner en contacto el tejido manchado con la composición de limpieza de la reivindicación 1.

11. Una composición de limpieza según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la polieteteramina tiene la siguiente estructura:

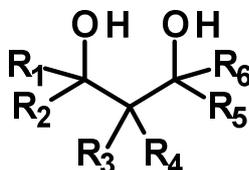
15



12. Una composición de limpieza según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la polieteteramina se puede obtener:

20

a) haciendo reaccionar un 1,3-diol de fórmula (III) con un óxido de alquileo C2-C18 para formar un 1,3-diol alcoxlado, en donde la relación molar de 1,3-diol a óxido de alquileo C2-C18 está en el intervalo de 1:2 a 1:10,



25

Fórmula (III)

en donde cada uno de R₁-R₆ se selecciona, independientemente entre sí, de H, alquilo, cicloalquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo, en donde al menos uno de R₁-R₆ es diferente de H;

30

b) aminando dicho 1,3-diol alcoxlado con amoniaco.