

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 748**

51 Int. Cl.:
C11D 3/12 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)
C11D 17/04 (2006.01)
C11D 17/06 (2006.01)
C11D 3/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07114431 .5**
96 Fecha de presentación: **16.08.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2025741**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.02.2009**

54 Título: **Procedimiento para producir una composición detergente**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.07.2012

73 Titular/es:
The Procter & Gamble Company
One Procter & Gamble Plaza
Cincinnati, OH 45202, US

72 Inventor/es:
Somerville Roberts, Nigel Patrick

74 Agente/Representante:
de Elizaburu Márquez, Alberto

ES 2 385 748 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

Procedimiento para producir una composición detergente

Campo técnico

5 La presente invención pertenece al ámbito de los detergentes, en particular, se refiere a un proceso para fabricar una composición detergente que comprende un polímero carboxilado/sulfonado. La invención también se refiere a una composición detergente que puede obtenerse según el proceso. La composición es especialmente adecuada para usar en lavavajillas.

Antecedentes de la invención

10 Es conocido el uso de polímeros carboxilados/sulfonados en lavavajillas (DE-102 33 834, US-5.547.612). Estos polímeros ayudan a llevar a cabo la limpieza y, al mismo tiempo, proporcionan ventajas frente a la formación de películas y frente a la formación de depósitos, en particular en material de vidrio. Un ejemplo del uso de esta clase de polímeros, en forma líquida, en lavavajillas, puede encontrarse en EP-1.404.790 B1, que se refiere a un producto para lavado de vajillas a máquina acuoso líquido que comprende un polímero carboxilado/sulfonado.

15 En US-2004/0116319 se describe problemas asociados con polímeros carboxilados/sulfonados en forma líquida. El procesamiento de polímeros en forma líquida ocasiona grandes dificultades, ya que las soluciones correspondientes son considerablemente viscosas y dificultan la formación de mezclas homogéneas y fluidas. Además, los productos en forma de partículas a los que se ha incorporado el polímero a partir de una forma líquida de suministro tienen tendencia a aglomerarse, disminuyendo por lo tanto la aceptación por parte del consumidor, mientras que los productos comprimidos presentan problemas como, por ejemplo, endurecimiento posterior y malas propiedades de disolución.

20 '319 aborda el problema de proporcionar un agente para lavado de vajillas a máquina sólido que comprende polímeros carboxilados/sulfonados sin dar lugar a un aumento de problemas relacionados con el producto como, por ejemplo, aglomeración, endurecimiento posterior o malas propiedades de disolución. El problema se resuelve supuestamente mediante el uso de polímeros carboxilados/sulfonados en forma de partículas en los que al menos 50% en peso del polímero tiene un tamaño de partículas superior a 200 μm . Los polímeros carboxilados/sulfonados son inestables físicamente, especialmente bajo las condiciones presentes en la planta durante la fabricación. Los polímeros, incluso cuando tienen el tamaño de partículas propuesto en '319, pueden formar un material de tipo cola no fluido que es muy difícil de procesar. Por lo tanto, uno de los objetivos de la presente invención es superar los problemas de facilidad de procesamiento en planta y almacenamiento asociados con los polímeros carboxilados/sulfonados. '319 se refiere a la estabilidad de los polímeros carboxilados/sulfonados en un producto detergente. La presente invención se refiere a la estabilidad de polímeros carboxilados/sulfonados cuando se almacenan en grandes cantidades y se usan como materias primas en un proceso de fabricación de detergente.

En DE-3743739 se describe una composición para usar en lavavajillas automático que comprende polímero carboxilado/sulfonado y sílice hidrófila.

35 Sumario de la invención

La presente invención queda definida mediante las reivindicaciones.

40 Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para fabricar una composición detergente, preferiblemente una composición detergente para lavavajillas. La composición detergente comprende un polímero carboxilado/sulfonado en forma de partículas. Los polímeros carboxilados/sulfonados se usan en composiciones lavavajillas automáticas para mejorar la limpieza y para proporcionar ventajas frente a la formación de películas y frente a la formación de depósitos, en particular, sobre sustratos de vidrio plástico y metal. Se ha descubierto que este tipo de polímeros tienen poca estabilidad física y, como consecuencia, presentan dificultades de almacenamiento, manejo y procesamiento. El polímero pierde fácilmente sus propiedades de flujo libre y se convierte en un material de tipo cola. La estabilidad del polímero se ve afectada negativamente por las condiciones de alta temperatura y de humedad presentes en las plantas de fabricación.

45 Se ha descubierto ahora que la adición de sílice hidrófila al polímero ayuda al polímero a mantener sus propiedades de flujo libre haciéndolo más fácil de manejar y de procesar. Por lo tanto, según el proceso de la invención, se mezcla un polímero carboxilado/sulfonado con sílice hidrófila para formar una premezcla que puede mezclarse sustancialmente con el resto de componentes detergentes. Sorprendentemente, la sílice en el producto final no se deposita ni sobre el lavavajillas ni sobre los artículos lavados durante la operación de lavado de vajillas. Uno de los problemas que surgen en el lavado de vajillas es que los materiales insolubles pueden crear residuos sobre el lavavajillas o sobre los artículos lavados. Por esta razón, los coadyuvantes de proceso que pueden usarse en detergentes para lavado de ropa no son habitualmente adecuados para detergentes para usar en lavavajillas automáticos.

Un método sencillo para determinar si una sílice es “hidrófila” es mezclándola en el agua. Por ejemplo, se añaden 0,5 g de sílice a un vaso de precipitados que contiene 200 ml de agua pura a una temperatura de aproximadamente 20 °C, la mezcla se agita vigorosamente (aproximadamente 100 rpm, usando un impulsor de 3 cm de diámetro). Puede decirse que la sílice es “hidrófila” si se dispersa en el agua, es decir, si la sílice no está flotando sobre la superficie; esta evaluación puede realizarse a simple vista.

Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona una composición detergente, preferiblemente una composición detergente para lavavajillas, que puede obtenerse, preferiblemente que se obtiene, según el proceso de la invención. La composición detergente de la invención comprende:

- a) de 0,1% a 50%, preferiblemente de 1% a 20%, más preferiblemente de 2% a 10% en peso de la composición, de un polímero en forma de partículas que comprende:
 - i) un monómero de ácido carboxílico;
 - ii) más de 5%, preferiblemente de 10% a 60%, más preferiblemente de 15% a 35% en peso del polímero, de uno o más monómeros de ácido sulfónico; y
 - iii) opcionalmente un monómero no iónico; y
- b) de 0,3% a aproximadamente 1% en peso de la composición de una sílice hidrófila, en donde dicha sílice hidrófila es dióxido de silicio y tiene una media geométrica de tamaño de partículas ponderada en peso de 0,1 µm a 40 µm, en donde el polímero y la sílice están en una relación de peso de 90:1 a 10:1.

En realizaciones preferidas, el polímero tiene una media geométrica de tamaño de partículas ponderada en peso de 400 µm a 1200 µm, más preferiblemente de 500 µm a 1000 µm y, especialmente, de 700 µm a 900 µm. Preferiblemente, el polímero tiene un bajo nivel de partículas finas y de grano grueso, en particular, menos de 10% en peso del polímero tiene un tamaño de partículas superior a 1400 µm, más preferiblemente 1200 µm, o inferior a 400 µm, más preferiblemente 200 µm. Este tamaño de partículas medio y esta distribución de tamaño de partículas contribuyen además a la estabilidad de la premezcla polímero/sílice. En realizaciones especialmente preferidas, desde el punto de vista de la estabilidad, el polímero tiene una media geométrica de tamaño de partículas ponderada en peso de 700 a 1000 µm, teniendo menos de 3% en peso del polímero un tamaño de partículas superior a 1180 µm y teniendo menos de 5% en peso del polímero un tamaño de partículas inferior a 200 µm. La media geométrica de tamaño de partículas ponderada en peso puede medirse usando un analizador de tamaño de partículas Malvern basado en difracción de láser.

En otra realización, más de 50% en peso del polímero tiene un tamaño de partículas inferior a 200 µm, preferiblemente inferior a 180 µm. Esto puede determinarse mediante tamizado de las partículas de polímero. Sorprendentemente, incluso las partículas tan pequeñas fluyen junto con la sílice.

El polímero debería mantenerse protegido de la humedad, por ejemplo, en un recipiente precintado, para evitar el aglomerado antes de la medición del tamaño de partículas.

El tamaño de partículas de la sílice puede medirse, por ejemplo, según el método ASTM c 690-1992. Este tamaño de partículas también contribuye a la estabilidad de la premezcla de polímero/sílice.

Se logran ventajas adicionales cuando el polímero tiene una media geométrica de tamaño de partículas ponderada en peso relativamente grande y una distribución de tamaño de partículas pequeña y la sílice tiene un tamaño de partículas promedio pequeño. Son combinaciones especialmente buenas aquellas en las que el polímero tiene una media geométrica de tamaño de partículas ponderada en peso de 700 µm a 1000 µm, teniendo menos de 3% en peso del polímero más de 1180 µm y menos de 5% en peso del polímero menos de 200 µm y la sílice tiene una media geométrica de tamaño de partículas ponderada en peso de 10 µm a 40 µm. Esto es favorable no solamente desde el punto de vista de la estabilidad sino que también permite minimizar la cantidad de sílice necesaria.

El polímero y la sílice se mezclan en una relación de peso de 90:1 a 10:1, preferiblemente de 60:1 a 30:1. Es sorprendente que una cantidad tan pequeña de sílice tenga semejante impacto en la estabilidad del polímero.

En una realización preferida la composición detergente está en forma de una bolsa soluble en agua, preferiblemente, una bolsa multicompartimental. Las bolsas multicompartimentales proporcionan gran flexibilidad para la separación química. Las diferentes sustancias químicas pueden estar situadas en diferentes compartimentos, lo que permite separar ingredientes incompatibles o ingredientes en formas físicas diferentes, por ejemplo, separar ingredientes líquidos y sólidos.

En una realización preferida, la composición detergente está en forma de una bolsa multicompartimental que contiene el polímero y la sílice está en un compartimento que contiene polvo de la bolsa. Preferiblemente, la bolsa también tiene un compartimento líquido que comprende una composición tensioactiva líquida capaz de proporcionar ventajas de limpieza de grasa y acabado.

En una realización preferida, la composición detergente es según se define en la reivindicación 10.

Descripción detallada de la invención

5 La presente invención prevé un proceso para fabricar una composición detergente que comprende un polímero carboxilado/sulfonado en forma de partículas y una composición que comprende el polímero. El proceso de la invención supera los problemas de estabilidad física asociados con el polímero durante la fabricación de la composición detergente. La invención también proporciona procesos y composiciones en las que el polímero y la sílice hidrófila tienen tamaños de partículas muy específicos. Estas realizaciones son preferidas desde un punto de vista de la estabilidad y minimización de la cantidad de sílice usada.

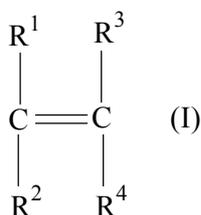
10 La composición detergente de la invención está en forma sólida; podría estar, por ejemplo, en forma de polvo suelto, pastilla o bolsa que contiene polvo, incluidas bolsas multicompartimentales en las que, al menos, uno de los compartimentos contiene el polímero.

Polímero sulfonado/carboxilado

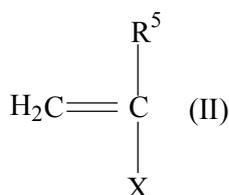
15 El polímero sulfonado/carboxilado adecuado para el proceso y composición de la invención se usa en cualquier cantidad de 0,1% a 50%, preferiblemente de 1% a 20%, más preferiblemente, de 2% a 10% en peso de la composición.

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

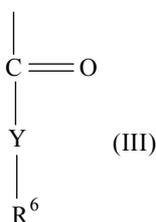
20 Como se ha indicado en la presente memoria, los polímeros sulfonados/carboxilados pueden comprender (a) al menos una unidad estructural derivada de, al menos, un monómero de ácido carboxílico que tiene la fórmula general (I):



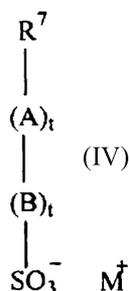
25 en la que R¹ a R⁴ son, independientemente, hidrógeno, metilo, grupo ácido carboxílico o CH₂COOH y en la que los grupos ácido carboxílico pueden neutralizarse; (b) de forma opcional, una o más unidades estructurales derivadas de, al menos, un monómero no iónico que tiene la fórmula general (II):



en donde R⁵ es hidrógeno, alquilo C₁ a C₆ o hidroxialquilo C₁ a C₆ y X es aromático (con R⁵ siendo hidrógeno o metilo cuando X es aromático) o X es de la fórmula general (III):



30 en la que R⁶ es (independientemente de R⁵) hidrógeno, alquilo C₁ a C₆, o hidroxialquilo C₁ a C₆, e Y es O ó N; y al menos una unidad estructural derivada de, al menos, un monómero de ácido sulfónico que tiene la fórmula general (IV):



en donde R^7 es un grupo que comprende al menos un enlace sp^2 , A es O, N, P, S o un enlace tipo éster o amido, B es un grupo aromático monocíclico o policíclico o un grupo alifático, cada t es, independientemente entre sí, 0 ó 1, y M^{\dagger} es un catión. En un aspecto, R^7 es un alqueno C_2 a C_6 . En otro aspecto, R^7 es etano, buteno o propeno.

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

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

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

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

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

Sílice hidrófila

30 Las composiciones de la invención también comprenden de 0,3% a 1%, en peso de la composición, de sílice hidrófila. Dichos materiales son dióxidos de silicio de tamaño de partículas sumamente pequeños. La sílice sintética amorfa puede fabricarse usando un proceso térmico o pirogénico o un proceso en húmedo. El proceso térmico produce sílice de pirólisis, el proceso en húmedo produce sílice precipitada o geles de sílice. Las partículas individuales tienen un diámetro de partícula de forma típica que oscila de 0,01 μm a 100 μm , preferiblemente de 10 μm a 40 μm y una media geométrica de tamaño de partículas ponderada en peso (medido utilizando un Multisizer 100 μm siguiendo el método ASTM C 690-1992) o de 0,1 μm a 40 μm , preferiblemente de 1 μm a 20 μm , o de 1 μm a 40 μm .

40 Los materiales de sílice hidrófila útiles en la presente invención son comercializados por Degussa Corporation con el nombre comercial Sipernat[®], en particular, Sipernat[®] 22 S.

Proceso

45 El proceso de la invención generalmente se inicia introduciendo el polímero carboxilado/sulfonado en forma de partículas en una cámara de mezclado, preferiblemente dotada de medios de agitación, y añadiendo la sílice. Basta con mezclar el polímero con la sílice sin necesidad de condiciones muy restrictivas en cuanto al mezclado. No se

requiere la cobertura o recubrimiento total del polímero, por lo que se obtienen ventajas de procesabilidad por medio de una etapa de mezclado muy simple, sin requerir ningún equipo especial ni elevados costes de operación. El mezclado puede tener lugar, por ejemplo, en un mezclador de baja cizalla o en un tambor rotatorio. La sílice hidrófila puede añadirse a continuación al tambor o mezclador mientras está en movimiento. La sílice hidrófila se deposita sobre la superficie del polímero y lo convierte en un polímero de flujo libre. La invención puede realizarse como un proceso en modo discontinuo o en modo continuo.

El mezclado se lleva a cabo preferiblemente a temperatura ambiente, es decir, aproximadamente 25 °C.

Una vez que la premezcla de polímero/sílice se forma, puede mezclarse con el resto de los componentes en polvo.

En una realización preferida de la presente invención, la composición detergente está en forma de un producto de dosis unitaria multifase, preferiblemente una bolsa soluble en agua multicompartimental moldeada por inyección, conformada al vacío o termoconformada, en la que al menos una de las fases comprende la mezcla de polímero/sílice. Los métodos de fabricación preferidos para realizaciones de dosis unitarias se describen en la patente WO 02/42408. Como material de envoltura se puede utilizar cualquier material filmógeno soluble en agua que sea compatible con las composiciones de la invención y que permita la administración de la composición en el ciclo de lavado principal de un lavavajillas o lavadora de ropa.

Los materiales en forma de bolsa más preferidos son las películas de PVA conocidas con la marca Monosol M8630, vendidas por Chris-Craft Industrial Products de Gary, Indiana, EE. UU. y las películas de PVA con las correspondientes características de solubilidad y deformabilidad. Otras películas adecuadas para usar en la presente invención incluyen las películas conocidas con la referencia comercial película PT o la serie K de las películas comercializadas por Aicello o la película VF-HP comercializada por Kuraray.

Pueden fabricarse bolsas de un solo compartimento que contienen el polímero carboxilado/sulfonado colocando una primera pieza de película en un molde, estirando la película mediante medios de vacío para formar un bolsillo, llenando el bolsillo formado con una composición en polvo que comprende la mezcla de polímero/sílice, y cerrando y precintando el bolsillo formado con otra pieza de película.

Pueden fabricarse bolsas multicompartimentales que contienen el polímero carboxilado/sulfonado colocando una primera pieza de película en un molde, estirando la película mediante medios de vacío para formar un bolsillo, pinchando la película, dosificando y asentando una composición en forma de polvo, colocando una segunda pieza de película sobre el primer bolsillo para formar un nuevo bolsillo, llenando el nuevo bolsillo con una segunda composición, por ejemplo, una composición líquida, colocando una pieza de película sobre este segundo bolsillo lleno y precintando las tres películas entre sí para formar la bolsa de dos compartimentos. De forma alternativa, puede fabricarse la bolsa y, en particular, uno de los componentes (el primer compartimento formado) mediante moldeado por inyección.

En realizaciones preferidas la composición detergente comprende un tensioactivo no iónico, preferiblemente en un nivel de 0,1% a 10%, más preferiblemente de 0,5% a 3%, en peso de la composición. Habitualmente el tensioactivo no iónico se pulveriza sobre la composición en polvo, antes o después de la adición de la premezcla de polímero/sílice. En la presente memoria son preferidas las bolsas multicompartimentales que tienen un compartimento que contiene una composición sólida que comprende, de forma opcional, de 0,5% a 3% en peso de la composición de tensioactivo no iónicos y un compartimento que contiene una composición líquida que, de forma opcional, comprende de 5% a 90%, más preferiblemente de 20% a 80% y, especialmente, de 30% a 70% en peso de la composición de tensioactivo no iónico.

Composición detergente

Las composiciones de la presente invención pueden estar reforzadas o no reforzadas, generalmente reforzadas, y comprender uno o más componentes activos detergentes que pueden seleccionarse de agentes blanqueantes, tensioactivos, fuentes de alcalinidad, enzimas, espesantes (en el caso de composiciones líquidas, en pasta, crema o gel), agentes anticorrosión (p. ej., silicato sódico), y agentes disgregantes y aglutinantes (en el caso de polvo, gránulos o pastillas). Los componentes detergentes muy preferidos incluyen un componente aditivo reforzante de la detergencia, una fuente de alcalinidad, un tensioactivo, un enzima y un agente blanqueante.

Tensioactivo

Un tensioactivo adecuado para su uso en la presente invención es preferiblemente poco espumante en sí mismo o junto con otros componentes (es decir, supresores de las jabonaduras). Los tensioactivos adecuados en la presente invención incluyen tensioactivos aniónicos como, por ejemplo, alquilsulfatos, alquileter sulfatos, alquilbenceno sulfonatos, alquiligliceril sulfonatos, alquilsulfonatos y alquenilsulfonatos, alquiletoxi carboxilatos, N-acilsarcosinatos, N-aciltauratos y alquilsuccinatos y sulfosuccinatos, en donde el resto alquilo, alqueno o acilo es C₅-C₂₀, preferiblemente C₁₀-C₁₈ lineal o ramificado; tensioactivos catiónicos tales como ésteres de cloro (US-4228042, US-4239660 y US-4260529) y tensioactivos de tipo mono N-alquil o alquenil C₆-C₁₆ amonio, en donde las posiciones N restantes están sustituidas con grupos metilo, hidroxietilo o hidroxi-propilo; tensioactivos no iónicos de bajo y alto

punto de enturbiamiento y mezclas de los mismos, incluyendo los tensioactivos alcoxilados no iónicos (especialmente etoxilados derivados de alcoholes C₆-C₁₈ primarios), alcoholes etoxilados-propoxilados (p. ej., BASF Poly-Tergent[®] SLF18), alcoholes poli(oxialquilados) terminalmente protegidos con grupos epoxi (p. ej., BASF Poly-Tergent[®] SLF18B; véase el documento WO-A-94/22800), tensioactivos de tipo alcoholes poli(oxialquilados) terminalmente protegidos con grupos éter y compuestos poliméricos de bloque de polioxietileno-polioxipropileno tales como PLURONIC[®], REVERSED PLURONIC[®] y TETRONIC[®] de BASF-Wyandotte Corp., Wyandotte, Michigan; tensioactivos anfóteros tales como los óxidos de alquil C₁₂-C₂₀ amina (los óxidos de amina preferidos para su uso en la presente invención incluyen óxido de lauril C₁₂ dimetil amina y óxido de C₁₄ y C₁₆ hexadecil dimetil amina) y tensioactivos anfocarboxílicos de tipo alquilo tales como Miranol[™] C2M y tensioactivos de ion híbrido tales como las betainas y sultainas y mezclas de los mismos. Los tensioactivos adecuados en la presente invención se describen, por ejemplo, en las patentes US-A-3.929.678, US-A-4.259.217, EP-A-0414 549, WO-A-93/08876 y WO-A-93/08874. Los tensioactivos están de forma típica presentes a un nivel de 0,2% a 30% en peso, más preferiblemente de 0,5% a 10% en peso y con máxima preferencia de 1% a 5% en peso, de la composición. Los tensioactivos de uso preferido en la presente invención son los tensioactivos poco espumantes e incluyen tensioactivos no iónicos de punto de enturbiamiento bajo y mezclas de tensioactivos muy espumantes con tensioactivos no iónicos de punto de enturbiamiento bajo que actúan como supresores de las jabonaduras para el mismo.

Agente reforzante de la detergencia

Los aditivos reforzantes de la detergencia adecuados para usar en la presente invención incluyen aditivos reforzantes de la detergencia solubles en aguas como citratos, carbonatos y polifosfatos p. ej. tripolifosfato sódico y tripolifosfato sódico hexahidratado, tripolifosfato potásico y sales tripolifosfato mixtas de sodio y potasio; y aditivos reforzantes de la detergencia parcialmente solubles en agua o insolubles en agua, tales como silicatos laminares cristalinos (EP-A-0164514 y EP-A-0293640) y aluminosilicatos incluidas las Zeolitas A, B, P, X, HS y MAP. El aditivo reforzante de la detergencia está de forma típica presente a un nivel de 1% a 80% en peso, preferiblemente de 10% a 70% en peso y con máxima preferencia de 20% a 60% en peso, de la composición.

Los silicatos sódicos amorfos que tienen una relación SiO₂:Na₂O de 1,8 a 3,0, preferiblemente de 1,8 a 2,4 y con máxima preferencia de 2,0, también pueden utilizarse en la presente invención aunque desde el punto de vista de la estabilidad durante el almacenamiento a largo plazo son muy preferidas las composiciones que contienen menos de 22%, preferiblemente menos de 15%, de silicato (amorfo y cristalino) total.

Enzima

Las enzimas adecuadas en la presente invención incluyen celulasas bacterianas y fúngicas como, por ejemplo, Carezyme y Celluzyme (Novo Nordisk A/S), peroxidasa; lipasas como, por ejemplo, Amano-P (Amano Pharmaceutical Co.), M1 Lipase[®] y Lipomax[®] (Gist-Brocades) y Lipolase[®] y Lipolase Ultra[®] (Novo); cutinasas, proteasas como, por ejemplo, Esperase[®], Alcalase[®], Durazym[®] y Savinase[®] (Novo) y Maxatase[®], Maxacal[®], Properase[®] y Maxapem[®] (Gist-Brocades); α y β amilasas como, por ejemplo, Purafect Ox Am[®] (Genencor) y Termamyl[®], Ban[®], Fungamyl[®], Duramyl[®], y Natalase[®] (Novo); pectinasas, y mezclas de los mismos. Las enzimas se añaden preferiblemente en la presente invención en forma de pellets, granulados o cogranulados a niveles de forma típica en el intervalo de aproximadamente 0,0001% a aproximadamente 2% de enzima pura en peso de la composición.

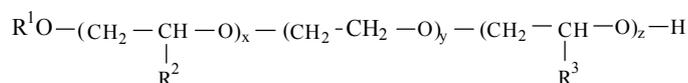
Agente blanqueador

Los agentes blanqueadores adecuados en la presente memoria incluyen blanqueadores clorados y blanqueadores liberadores de oxígeno, especialmente sales perhidratadas inorgánicas, tales como perborato sódico monohidratado y tetrahidratado y percarbonato sódico opcionalmente recubierto para proporcionar una velocidad controlada de liberación (véase, por ejemplo, recubrimientos de sulfato/carbonato en la solicitud GB-A-1466799), peroxiácidos orgánicos formados previamente y mezclas de los mismos con precursores de peroxiácido de blanqueo orgánicos y/o catalizadores de blanqueo que contienen metales de transición (especialmente manganeso o cobalto). Las sales inorgánicas perhidratadas se incorporan de forma típica a un nivel en el intervalo de 1% a 40% en peso, preferiblemente de 2% a 30% en peso y más preferiblemente de 5% a 25% en peso, de la composición. Los precursores de peroxiácido de blanqueo preferidos de uso en la presente invención incluyen precursores de ácido perbenzoico y ácido perbenzoico sustituido; precursores de peroxiácido catiónicos; precursores de ácido peracético, tales como TAED, acetoxibenceno sulfonato sódico y pentaacetilglucosa; precursores de ácido pernonanoico, tales como 3,5,5-trimetilhexanoiloxibenceno sulfonato sódico (iso-NOBS) y nonanoiloxibenceno sulfonato sódico (NOBS); precursores de peroxiácido de alquilo sustituidos con amida (EP-A-0170386) y precursores de peroxiácido de benzoxazina (EP-A-0332294 y EP-A-0482807). Los precursores del blanqueador se incorporan de forma típica a un nivel en el intervalo de 0,5% a 25%, preferiblemente de 1% a 10%, en peso de la composición aunque los propios peroxiácidos orgánicos formados previamente se incorporan de forma típica a un nivel en el intervalo de 0,5% a 25% en peso, más preferiblemente de 1% a 10% en peso, de la composición. Los catalizadores de blanqueo preferidos de uso en la presente invención incluyen el triaziclononano de manganeso y complejos relacionados (US-A-4246612, US-A-5227084); la bispiridilamina de Co, Cu, Mn y Fe y complejos relacionados (US-A-5114611) y el pentamina acetato de cobalto(III) y complejos relacionados (US-A-4810410).

Tensioactivos no iónicos de punto de enturbiamiento bajo y supresores de las jabonaduras

Los supresores de las jabonaduras adecuados para usar en la presente invención incluyen tensioactivos no iónicos que tienen un punto de enturbiamiento bajo. La expresión “punto de enturbiamiento”, en la presente memoria, es una propiedad bien conocida de los tensioactivos no iónicos por la cual el tensioactivo se hace menos soluble a medida que aumenta la temperatura, denominándose “punto de enturbiamiento” la temperatura a la cual se observa la aparición de una segunda fase (véase Kirk Othmer, pág. 360-362). En la presente memoria, un tensioactivo no iónico de “punto de enturbiamiento bajo” se define como un ingrediente del sistema tensioactivo no iónico que tiene un punto de enturbiamiento inferior a 30 °C, preferiblemente de menos de 20 °C, incluso más preferiblemente de menos de 10 °C y, con máxima preferencia, de menos de 7,5 °C. Tensioactivos no iónicos de punto de enturbiamiento bajo típicos incluyen tensioactivos alcoxilados no iónicos, especialmente etoxilatos derivados de alcoholes primarios y polímeros de bloque inverso polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (PO/EO/PO). Asimismo, dichos tensioactivos no iónicos de punto de enturbiamiento bajo incluyen, por ejemplo, alcohol etoxilado-propoxilado (p. ej., Poly-Tergent® SLF18 de BASF) y alcoholes polioxialquilados terminalmente protegidos con grupos epoxi (p. ej., la serie Poly-Tergent® SLF18B de tensioactivos no iónicos de BASF, como se describe, por ejemplo, en la patente US-A-5.576.281).

Los tensioactivos de punto de enturbiamiento bajo preferidos son los supresores de las jabonaduras polioxialquilados terminalmente protegidos con grupos éter que tienen la fórmula:



en donde R¹ es un hidrocarburo alquilo lineal que tiene un promedio de aproximadamente 7 a aproximadamente 12 átomos de carbono, R² es un hidrocarburo alquilo lineal de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, R³ es un hidrocarburo alquilo lineal de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, x es un número entero de 1 a 6, y es un número entero de 4 a 15 y z es un número entero de 4 a 25.

Otros tensioactivos no iónicos de punto de enturbiamiento bajo son los tensioactivos polioxialquilados terminalmente protegidos con grupos éter que tienen la fórmula:



en donde R_I se selecciona del grupo que consiste en radicales hidrocarbonados lineales o ramificados, saturados o insaturados, sustituidos o no sustituidos, alifáticos o aromáticos que tienen de 7 a 12 átomos de carbono; R_{II} puede ser igual o diferente y se selecciona, independientemente entre sí, del grupo que consiste en alquilenos C₂ a C₇ ramificado o lineal en cualquier molécula; n es un número de 1 a 30; y R_{III} se selecciona del grupo que consiste en:

- (i) un anillo heterocíclico sustituido o no sustituido de 4 a 8 elementos que contiene de 1 a 3 heteroátomos; y
 - (ii) radicales de hidrocarburos alifáticos o aromáticos, cíclicos o acíclicos, sustituidos o no sustituidos, saturados o insaturados, lineales o ramificados que tienen de aproximadamente 1 a 30 átomos de carbono;
- (b) con la condición de que cuando R² es (ii) entonces: (A) al menos uno de R¹ es distinto que alquilenos C₂ a C₃; o (B) R² tiene de 6 a 30 átomos de carbono, y con la condición adicional de que cuando R² tiene de 8 a 18 átomos de carbono, R es distinto de alquilo C₁ a C₅.

Otros componentes adecuados en la presente invención incluyen polímeros orgánicos que tienen propiedades detergentes dispersantes, anti-redeposición, de liberación de suciedad u otras propiedades según la invención en niveles de 0,1% a 30%, preferiblemente de 0,5% a 15%, con máxima preferencia de 1% a 10%, en peso de la composición. Los polímeros antirredeposición preferidos en la presente invención incluyen polímeros que contienen ácido acrílico como, por ejemplo, Sokalan PA30, PA20, PA15, PA10 y Sokalan CP10 (BASF GmbH), Acusol 45N, 480N, 460N (Rohm and Haas), polímeros de ácido acrílico/ácido maleico como, por ejemplo, Sokalan CP5 y polímeros acrílicos/metacrílicos. Los polímeros para la liberación de la suciedad preferidos en la presente invención incluyen alquilcelulosas e hidroxialquilcelulosas (US-A-4.000.093), polioxietilenos, polioxipropilenos y polímeros de los mismos, y polímeros no iónicos y aniónicos basados en ésteres de tereftalato de etilenglicol, propilenglicol y mezclas de los mismos.

Los secuestrantes de metales pesados y los inhibidores del crecimiento cristalino son adecuados para su uso en la presente invención a niveles generalmente de 0,005% a 20%, preferiblemente de 0,1% a 10%, más preferiblemente de 0,25% a 7,5% y con máxima preferencia de 0,5% a 5%, en peso de la composición, por ejemplo dietilentriamino penta (metilen fosfonato), etilendiamino tetra(metilen fosfonato) hexametildiamino tetra(metilen fosfonato), etilen difosfonato, hidroxietilen-1,1-difosfonato, nitrilotriacetato, etilendiaminotetracetato, etilendiamino-N,N'-disuccinato en sus formas de sal y ácido libre.

5 Las composiciones de la presente invención pueden contener un inhibidor de la corrosión tal como agentes de recubrimiento de plata orgánicos a un nivel de 0,05% a 10%, preferiblemente de 0,1% a 5%, en peso de la composición (especialmente parafinas tales como Winog 70 comercializado por Wintershall, Salzbergen, Alemania), compuestos inhibidores de la corrosión que contienen nitrógeno (por ejemplo benzotriazol y benzimidazol - ver GB-A-1137741) y compuestos Mn(II), especialmente sales Mn(II) de ligandos orgánicos a un nivel de 0,005% a 5%, preferiblemente de 0,01% a 1%, más preferiblemente de 0,02% a 0,4%, en peso de la composición.

10 En términos de configuración de bolsas, en una realización preferida la bolsa es una bolsa multicompartimental, preferiblemente una bolsa de dos compartimentos, que comprende un primer compartimento que contiene una composición en forma sólida y un segundo compartimento que contiene una composición en forma líquida. Preferiblemente, las composiciones sólido: líquido están en una relación de peso de 1:50 a 50:1, preferiblemente de 2:1 a 30:1. Preferiblemente, el peso total de la bolsa es de 10 gramos a 30 gramos, más preferiblemente de 15 gramos a 22 gramos. Preferiblemente, el compartimento sólido contiene el polímero carboxilado/sulfonado. El compartimento sólido puede contener de forma adicional una pequeña cantidad de tensioactivo no iónico (de 0,001% a 2% en peso de la composición sólida). El compartimento líquido comprende de forma opcional un tensioactivo líquido y preferiblemente un perfume.

15 En una configuración preferida, la bolsa tiene dos o más compartimentos dispuestos de manera superpuesta, preferiblemente los compartimentos sólido y líquido tienen improntas similares. Esta realización resulta especialmente adecuada para el caso de compartimentos líquidos superpuestos sobre compartimentos sólidos. El compartimento líquido puede proteger el compartimento sólido de captar humedad del entorno circundante.

20 La captación de agua se puede reducir colocando el compartimento líquido sobre el compartimento sólido. La captación de humedad puede también reducirse mediante la presencia de una barrera de transferencia de humedad sobre el material circundante. Preferiblemente, la barrera de transferencia de humedad comprende un material que reduce la permeabilidad del material circundante. El material proporciona protección durante el almacenamiento pero libera los ingredientes protegidos durante el proceso de limpieza.

25 **Ejemplos:**

Abreviaturas utilizadas en los ejemplos

En los ejemplos, las identificaciones del componente abreviado tienen los siguientes significados:

Carbonato	:	Carbonato sódico anhidro
STPP	:	Tripolifosfato de sodio
Silicato	:	Silicato sódico amorfo ($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ = de 2:1 a 4:1)
Percarbonato	:	Percarbonato sódico de fórmula nominal $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$
Termamyl	:	α -amilasa comercializada por Novo Nordisk A/S
FN3	:	proteasa comercializada por Genencor
SLF18	:	Poly-Tergent [®] comercializado por BASF
ACNI	:	tensioactivo no iónico terminalmente protegido con alquilo de fórmula $\text{C}_{9/11} \text{H}_{19/23} \text{EO}_8$ -ciclohexil acetal
C_{14}AO	:	óxido de tetradecil dimetilamina
C_{16}AO	:	óxido de hexadecil dimetilamina
Duramyl	:	α -amilasa comercializada por Novo Nordisk A/S
Acusol 588G	:	Polímero carboxilado/sulfonado comercializado por Rohm and Haas
Sipernat D22S	:	Sílice hidrófila comercializada por Degussa
DPG	:	dipropilenglicol

30 En los siguientes ejemplos todos los niveles se expresan como tanto por ciento (%) en peso.

ES 2 385 748 T3

Ejemplos 1 a 4

Se mezclan Acusol 588G y Sipernat D22S en una relación de peso de 46:1. La premezcla tiene excelentes propiedades de flujo y manejo. La premezcla se mezcla con el resto de ingredientes en forma de partículas. El tensioactivo se pulveriza sobre la mezcla resultante.

- 5 Las composiciones de los ejemplos 1 a 4 se introducen en una bolsa de base rectangular con capa de PVA de dos compartimentos. La bolsa con dos compartimentos está hecha de una película Monosol M8630 suministrada por Chris-Craft Industrial Products. Se colocan 17,2 g de la composición en forma de partículas y 4 g de la composición líquida en los dos compartimentos diferentes de la bolsa. Las dimensiones de la bolsa para una carga de 2 kg son: longitud 3,7 cm, anchura 3,4 cm y altura 1,5 cm. La relación dimensional longitudinal/transversal es, por lo tanto,
- 10 1,5:3,2 ó 1:2,47. La bolsa se fabrica utilizando un proceso de dos superficies sin fin, moviéndose ambas superficies con un movimiento rectilíneo horizontal continuo según se describe en WO 02/42408. Según este procedimiento, una primera banda de bolsas se prepara por conformación y llenado de una primera banda de bolsas abiertas en movimiento montadas sobre la primera superficie sin fin y cerrando la primera banda de bolsas abiertas con la segunda banda de bolsas llenas y precintadas que se mueven de forma sincronizada con la misma.

15

Ejemplo	1	2	3	4
<u>Composición en forma de partículas</u>				
STPP	56	56	57	57
HEDP	1	1	1	1
Termamyl	1,5	1,5		
FN3	2	2		
Percarbonato	17	17	17,5	17,5
Carbonato	11	11	12	12
Silicato	7	7	8	8
Acusol 588G	3,92	3,92	3,92	3,92
Sipernat D22S	0,08	0,08	0,08	0,08
Perfume	0,5	0,5	0,5	0,5
<u>Composición líquida</u>				
DPG	59,5	59,5	55	55
FN3 líquido			2,6	2,4
Duramyl líquido			2,0	2,4
C ₁₄ AO	20		20	
C ₁₆ AO		20		20
ACNI		20		20
SLF18	20		20	
Tinte	0,5	0,5	0,4	0,2

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para fabricar una composición detergente, comprendiendo la composición detergente:
 - a) de 0,1% a 50% en peso de la composición de un polímero en forma de partículas que comprende:
 - i) un monómero de ácido carboxílico;
 - 5 ii) más de 5% en peso del polímero de uno o más monómeros de ácido sulfónico; y
 - iii) de forma opcional un monómero no iónico; y
 - b) de 0,3% a 1% en peso de la composición de una sílice hidrófila, en donde dicha sílice hidrófila es un dióxido de silicio y tiene una media geométrica de tamaño de partículas ponderada en peso de 0,1 μm a 40 μm , comprendiendo el proceso las etapas de:
 - 10 a) mezclar el polímero con la sílice hidrófila para obtener una premezcla de polímero/sílice; y
 - b) mezclar la premezcla de polímero/sílice con componentes detergentes adicionales cualesquiera, en donde el polímero y la sílice están en una relación de peso de 90:1 a 10:1.
2. Un proceso según la reivindicación 1, en donde el polímero tiene una media geométrica de tamaño de partículas ponderada en peso de 400 μm a 1200 μm .
- 15 3. Un proceso según la reivindicación 2, en donde el polímero tiene una media geométrica de tamaño de partículas ponderada en peso de 700 μm a 1000 μm , con menos de 3% en peso del polímero con un tamaño de partículas superior a 1180 μm y con menos de 5% en peso del polímero con un tamaño de partículas inferior a 200 μm .
- 20 4. Un proceso según la reivindicación 1, en donde más de 50% en peso del polímero tiene un tamaño de partículas inferior a 200 μm .
5. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la sílice tiene una media geométrica de tamaño de partículas ponderada en peso de 1 μm a 40 μm .
6. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero y la sílice están en una relación de peso de 60:1 a 30:1.
- 25 7. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición detergente además comprende de 0,1% a 10% en peso de la composición de un tensioactivo no iónico.
8. Una composición detergente, preferiblemente una composición detergente para lavavajillas, que puede obtenerse según el proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 30 9. Un producto para usar en lavavajillas en forma de una bolsa soluble en agua que contiene una composición detergente según la reivindicación 8.
10. Un producto para usar en lavavajillas según la reivindicación 9, en donde la bolsa soluble en agua es una bolsa de dos compartimentos sólido/líquido en la que el compartimento sólido contiene una composición detergente según la reivindicación 8 y el compartimento líquido contiene un tensioactivo no iónico.