

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 832**

51 Int. Cl.:

C11D 3/12 (2006.01)

C11D 3/22 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.08.2007 E 07801918 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2012 EP 2057257**

54 Título: **Aditivo para detergente a base de minerales de arcilla y copolímeros con contenido de PVP**

30 Prioridad:

28.08.2006 EP 06017916

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

03.04.2013

73 Titular/es:

**SÜD-CHEMIE IP GMBH & CO. KG (100.0%)
LENBACHPLATZ 6
80333 MÜNCHEN, DE**

72 Inventor/es:

**SOHLING, ULRICH y
ZORJANOVIC, JOVICA**

74 Agente/Representante:

CANELA GIMÉNEZ, María Teresa

ES 2 399 832 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

La invención se refiere a un aditivo de detergente para mejorar la suavidad al tacto de productos textiles, un procedimiento para su fabricación y su utilización.

- 5 El empleo de aditivos de detergente que aumentan la suavidad al tacto de la colada se conoce desde hace tiempo y se pone de manifiesto en muchas fórmulas de detergentes. Como consecuencia de los cambios producidos en las directrices sobre el uso de productos químicos tanto en su aplicación industrial como en el ámbito de los productos químicos domésticos, se están considerando muchas de las sustancias empleadas hasta ahora, en algunos casos con mucho éxito. También el creciente número de alergias e intolerancias a diferentes aditivos de detergente exige realizar un mayor esfuerzo para sustituir los aditivos problemáticos. La demanda de sustancias alternativas que no den problemas es especialmente grande en el ámbito de los suavizantes, es decir, en fórmulas que aumentan la suavidad al tacto de los tejidos. Los ingredientes activos de los suavizantes se depositan sobre las fibras textiles y entran en contacto directo con la piel durante más tiempo.
- 10 El documento GB 1 400 898 describe una fórmula de detergente para la limpieza y mejora simultánea de la suavidad al tacto. Para ello, se utilizan tensoactivos sintéticos aniónicos, anfótericos y zwitteriónicos, "builder" orgánicos o inorgánicos y un mineral de arcilla tricapa esmectítico.
- 15 El documento EP 0 313 146 describe una fórmula de detergente para mejorar la suavidad al tacto. Ésta contiene tensoactivos convencionales, un mineral de arcilla esmectítico y humectantes como, por ejemplo, polioles, alcoholes de éteres y de ésteres derivados, así como monosacáridos y oligosacáridos. Además, la fórmula de detergente contiene floculantes polímeros como óxido de polietileno, poliacrilamida y poliacrilato.
- 20 En el documento US 2005/0170997 también se describen aditivos de detergente para mejorar la suavidad al tacto. Con el fin de mejorar las propiedades del mineral de arcilla se utilizan aceites de silicona y polímeros iónicos opcionales, así como otras sustancias auxiliares como, por ejemplo, "builder", blanqueadores, floculantes e inhibidores de la transferencia de color.
- 25 El documento EP 0 299 575 describe una composición de detergente para aumentar la suavidad al tacto, formada por un mineral de arcilla esmectítico y un floculante polímero como, por ejemplo, óxido de polietileno con pesos moleculares de entre 100.000 g/mol y 10.000.000 g/mol. Se pueden utilizar otros aditivos como compuestos de amonio cuaternario y tensoactivos aniónicos, no iónicos, anfóteros y zwitteriónicos.
- 30 En el documento EP-A-653 480 A1 se describe una composición de detergente que comprende un silicato laminar con la fórmula $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, siendo M sodio o hidrógeno, x un número entre 1,9 y 4 e y un número entre 0 y 20. Además, la composición de detergente contiene como floculante un polímero seleccionado entre polímeros y copolímeros que se han obtenido a partir de monómeros como óxido de etileno, acrilamida, ácido acrílico, metacrilato de dimetilaminoetilo, alcohol vinílico, vinilpirrolidona, etilenimina y sus mezclas. La composición de detergente contiene el silicato laminar en un porcentaje inferior al 5% en peso respecto a la composición de detergente.
- 35 En el documento EP 719 856 A1 se describe un suavizante que comprende como plastificante un mineral de arcilla y polímeros reticulados para inhibir la transferencia de colorante. Como polímeros ejemplares se describen polivinilpirrolidona reticulada y un copolímero reticulado de polivinilpirrolidona/vinilimidazol.
- En el documento EP 1 188 817 A2 (D3) se describe un detergente suavizante que contiene (a) tensoactivos aniónicos, no iónicos y/o anfóteros, (b) polímeros catiónicos, (c) zeolitas y (d) dado el caso, silicatos laminares.
- 40 En el documento DE 37 11 299 A1 (D4) se describe la utilización de polímeros injertados a base de polivinilpirrolidona como agente contra la redeposición en el lavado y tratamiento posterior de tejidos que contienen fibras sintéticas. En la polivinilpirrolidona se ha injertado un éster de vinilo como, por ejemplo, acetato de vinilo. Los polímeros injertados también se pueden adsorber en la superficie de agentes de suspensión como, por ejemplo, sulfato de sodio o coadyuvantes (zeolitas), así como otras sustancias auxiliares sólidas de la fórmula de detergente.
- 45 No obstante, el incremento del porcentaje de mineral de arcilla no se produce en la misma proporción que la suavidad al tacto, por lo que en el estado técnico se debe recurrir de manera considerable a otros aditivos. Algunos ejemplos son las ya mencionadas sales de amonio cuaternario, tensoactivos, floculantes y aceites de silicona, tanto de forma individual como combinada. Sin embargo, estos aditivos aumentan notablemente los costes de las fórmulas de detergente. Asimismo, son menos biodegradables respecto a fórmulas con un alto porcentaje de mineral de arcilla. A ello se le añade que estos aditivos constituyen en muchos casos un riesgo para la salud, sobre todo en relación con la tolerancia de la piel y su potencial alergénico. Por los motivos indicados, es deseable y conveniente aumentar nuevamente el porcentaje de arcilla y mejorar al mismo tiempo la suavidad al tacto.
- 50 Por lo tanto, la invención tenía por finalidad desarrollar aditivos de detergente económicos para fórmulas de detergentes principalmente granulares a base de minerales de arcilla que eviten los inconvenientes del estado técnico y se caractericen por la utilización de mineral de arcilla, otros aditivos inofensivos para la salud y respetuosos con el medio ambiente y una mejor suavidad al tacto.
- 55

Según un primer aspecto de la presente invención, esta finalidad se resuelve con un aditivo de detergente de acuerdo con la reivindicación 1 de la patente. Las formas de realización ventajosas del aditivo de detergente según la invención son objeto de las reivindicaciones dependientes.

5 El aditivo de detergente según la invención para mejorar la suavidad al tacto de productos textiles presenta al menos los siguientes componentes:

- a) un mineral de arcilla;
- b) un copolímero de PVP-VA.

10 El mineral de arcilla puede ser tanto una arcilla natural como sintética. Los términos arcilla o mineral de arcilla se utilizan indistintamente con el mismo significado. En los próximos apartados se trata en detalle la estructura de los minerales de arcilla especialmente ventajosos. La influencia de los minerales de arcilla en la suavidad al tacto de fibras textiles como, por ejemplo, algodón, se atribuye al hecho de que el mineral de arcilla se deposita entre y/o sobre las fibras de algodón debido a sus propiedades morfológicas como, por ejemplo, aluminosilicatos laminares con un diámetro de tamaño de partículas inferior a 2 μm , y sus propiedades físicoquímicas, como el comportamiento de deslizamiento. Así, las fibras se pueden deslizar mejor entre ellas, lo cual mejora la suavidad al tacto. Además de dicha mejora, la arcilla apoya también el proceso de lavado absorbiendo las partículas de suciedad y pudiendo eliminarlas con más facilidad en el lavado posterior.

15 En el aditivo de detergente según la invención se ha descubierto sorprendentemente que con la utilización de una combinación formada por al menos un mineral de arcilla y al menos un copolímero que contiene PVP (polivinilpirrolidona) y VA (acetato de vinilo) se mejora de manera considerable la suavidad al tacto. Los copolímeros pueden estar disponibles con unidades estructurales alternantes tanto regulares como irregulares (por ejemplo, -A-B-A-B-A- o -A-A-A-B-B-A-B-B-) y también como copolímeros en bloque (por ejemplo, A_xB_y). Las posibles estructuras no restrictivas para copolímeros en bloque incluyen copolímeros en bloque A_xB_y , copolímeros tribloque $A_xB_yA_z$, copolímeros tribloque $A_xB_yC_z$, copolímeros en bloque $A_y(B_x)_z$ o copolímeros con una columna vertebral de bloque A y cadenas laterales B (polímeros peine), así como mezclas de los anteriores. Según un aspecto de la invención, la combinación de mineral de arcilla y copolímero de PVP/VA mejora la deposición del mineral de arcilla sobre la fibra textil y aumenta así la suavidad al tacto del mineral de arcilla.

20 En el marco de la presente invención se ha puesto sorprendentemente de manifiesto que la utilización de al menos un copolímero de PVP/VA ofrece una mejora inesperada de la suavidad al tacto.

30 Según otra forma de realización preferente, el aditivo de detergente contiene un tensoactivo. En general se pueden emplear los tensoactivos habituales para el especialista. Los tensoactivos son compuestos orgánicos cargados (tensoactivo iónico) o no cargados (tensoactivo no iónico) en los que al menos una sección molecular hidrofílica es soluble en disolventes polares y difícilmente soluble o no soluble en disolventes no polares. Además, el tensoactivo contiene al menos otra sección molecular hidrófoba que es soluble en disolventes no polares y difícilmente soluble o no soluble en disolventes polares. Una definición general de los tensoactivos figura también, por ejemplo, en Römpp Chemie-Lexikon, 9ª edición, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1995, pág. 4495-4499. Según dicha definición, los tensoactivos son sustancias que reducen la tensión interfacial y presentan una estructura característica formada por al menos un grupo hidrofílico y otro hidrófobo.

35 Según otra forma de realización, los minerales de arcilla preferentes son minerales de arcilla esmectíticos. Estas arcillas poseen una estructura formada por unidades de polisilicatos laminares. Algunos ejemplos de minerales de arcilla esmectíticos son beidelita, hectorita, saponita, estevensita, nontronita y montmorillonita o bentonita.

40 En una forma de realización preferente, el tensoactivo es un tensoactivo no iónico. Los elementos estructurales a menudo recurrentes en tensoactivos no iónicos son cadenas de hidrocarburos hidrófobas y cadenas de óxido de etileno, cadenas de óxido de propileno o polioles hidrofílicos. Algunos ejemplos no restrictivos de tensoactivos no iónicos son alcoholes etoxilados grasos, éteres de polietilenglicol, glicósidos de alquilo, poliglicósidos de alquilo, ésteres de ácido graso de sorbitán, etoxilatos de alquilfenilo, óxidos de alquifosfina y tensoactivos de silicona.

45 Según una forma de realización preferente, el copolímero de PVP/VA es un copolímero que sólo contiene unidades monómeras de polivinilpirrolidona y acetato de polivinilo. Sin embargo, según una forma de realización alternativa el copolímero de PVP/VA contiene una o varias unidades monómeras diferentes además de las unidades monómeras de vinilpirrolidona y las unidades monómeras de acetato de vinilo. Estas otras unidades monómeras pueden estar incluidas en el copolímero de PVP-VA en un porcentaje de entre el 0,1 y el 20% de mol. Algunos ejemplos de monómeros adecuados son vinilimidazola, viniloxazolidona, propionato de vinilo, (met)acrilato de metilo o etilo.

50 Según una forma de realización preferente, el copolímero de PVP/VA presenta en general un contenido de unidades monómeras de vinilpirrolidona de aprox. 1 - 99%.

55 También resulta preferente que el copolímero de PVP/VA presente un porcentaje de unidades monómeras de acetato de vinilo (VA) de al menos aprox. un 20%, preferentemente al menos un 30%, más preferentemente al menos un 40%, aún más preferentemente al menos un 50%. Así, se ha constatado que la mejora de la suavidad al tacto aumenta

sorprendentemente según se incrementa el contenido o porcentaje del copolímero de PVP/VA en VA. Además, resulta preferente que el copolímero de PVP/VA presente un porcentaje de unidades monómeras de acetato de vinilo no superior a aprox. un 90%, preferentemente no superior a un 80%, más preferentemente no superior a un 75%.

5 Según otra forma de realización preferente del aditivo de detergente según la invención, el copolímero de PVP/VA presenta una proporción entre las unidades monómeras de vinilpirrolidona y las unidades monómeras de acetato de vinilo de aprox. entre 80:20 y 20:80, en particular, aprox. entre 70:30 y 30:70. Desde el punto de vista técnico, se utilizan preferentemente copolímeros de PVP/VA en forma de polvo. Este tipo de copolímeros de PVP/VA en forma de polvo presenta preferentemente una proporción entre las unidades monómeras de vinilpirrolidona y las unidades monómeras de acetato de vinilo de aprox. entre 70 : 30 y 60 : 40. No obstante, también es posible emplear copolímeros de PVP/VA que se procesan en forma disuelta, por ejemplo, como solución alcohólica acuosa. Éstos presentan un mayor porcentaje de monómeros de acetato de vinilo. Un copolímero ejemplar presenta una proporción entre las unidades monómeras de vinilpirrolidona y las unidades monómeras de acetato de vinilo de aprox. 50 : 50.

Los comonómeros de PVP/VA presentan preferentemente una masa molar en un margen de entre 100.000 y 1.000.000 g/mol. Los márgenes preferentes para la masa molar son de 300.00 a 900.000 g/mol y de 500.000 a 800.000 g/mol.

15 En otra forma de realización, el aditivo de detergente contiene al menos un carragenano. Sorprendentemente se ha constatado que el carragenano mejora todavía más la suavidad al tacto tanto por sí mismo como en combinación con el mineral de arcilla, el tensoactivo y/o el copolímero de PVP/VA.

Los carragenanos son conocidos como tales por el especialista y se pueden utilizar todos los carragenanos habituales en el marco de la presente invención. Éstos son las sales de polisacáridos de galactosa lineales (de origen marino).

20 Desde el punto de vista comercial son importantes el λ -carragenano, el K-carragenano y el L-carragenano. El λ -carragenano es una molécula de cadena formada por componentes dímeros, β -D-galactosido(1,4)- α -D-galactosa. Estos dímeros están unidos entre sí mediante enlaces glicosídicos 1,3. El grupo de alcoholes primarios de α -D-galactosa está esterificado con ácido sulfúrico y los grupos hidroxilo en el C2 de las dos galactosas también están esterificados con ácido sulfúrico en aprox. un 70%. El λ -carragenano tiene un contenido de sulfato de entre un 32 y un 39%. El K-carragenano y el L-carragenano están formados por el dímero carrabiosa, en el que β -D-galactosa está unida con α -D-3,6-anhidrogalactosa mediante un enlace glicosídico 1,4. Estos dímeros están unidos mediante enlaces glicosídicos 1,3 formando una molécula de cadena. La diferencia entre los dos tipos de carragenanos reside en la sulfatación. En el K-carragenano, el grupo de ésteres de sulfato se encuentra en el C-4 de la galactosa y el contenido de sulfato oscila entre un 25 y un 30%. Además, en el L-carragenano el grupo hidroxilo está esterificado con ácido sulfúrico en el C-2 de la anhidrogalactosa. El contenido de sulfato se sitúa entre un 28 y un 35%. El peso molecular medio del carragenano se sitúa entre 100.000 g/mol y 800.000 g/mol.

Dada la autorización para su uso alimentario (el carragenano está autorizado como E407), los carragenanos son aditivos inofensivos para la salud y respetuosos con el medio ambiente.

35 En una forma de realización preferente, el aditivo de detergente según la invención contiene al menos un carragenano con un peso molecular de entre 50.000 g/mol y 1.000.000 g/mol, más preferentemente entre 100.000 g/mol y 800.000 g/mol.

40 En otra forma de realización, el aditivo de detergente contiene más de un 0,0001% en peso, preferentemente más de un 0,001% en peso, de forma especialmente preferente más de un 0,01% en peso de carragenano respecto a la masa del mineral de arcilla. Con una adición de más de un 0,1% en peso no se observa generalmente ninguna otra mejora, por lo que un mayor porcentaje de carragenano no resulta conveniente o, en el mejor de los casos, sólo resulta conveniente de forma limitada desde el punto de vista económico. Generalmente basta con una adición de hasta un 0,06% en peso para obtener las propiedades deseadas.

45 Según una forma de realización especialmente preferente según la invención, el mineral de arcilla esmectítico es una bentonita. Tal y como se describe, por ejemplo, en R. Fahn, N. Schall, Tenside Detergents, volumen 22, cuaderno 2, 1985, la bentonita está compuesta mayoritariamente por montmorillonita. El silicato de aluminio montmorillonita es un material tricapa formado por dos capas tetraédricas de SiO_4 entre las que se encuentra una capa octaédrica compuesta principalmente por iones de aluminio. Mediante el intercambio isomórfico de iones de aluminio trivalentes por iones bivalentes como, por ejemplo, calcio o magnesio, se crea una carga sobrante negativa que se puede compensar, por ejemplo, con Mg^{2+} , Ca^{2+} y Na^+ . Mediante el intercambio de estos cationes, la bentonita actúa también de intercambiador de iones. Además de las diferentes cargas, los cationes como Na^+ y Ca^{2+} tienen una influencia fundamental en el comportamiento de hinchamiento de la bentonita. Así, los iones de calcio incorporados dan lugar a una estructura laminar más estrecha, mientras que los iones de sodio incorporados permiten una estratificación más abierta de la bentonita. Además, la bentonita puede incorporar tensoactivos y modificar así su capacidad de absorción en la materia textil.

55 Según un aspecto preferente de la presente invención, también se ha constatado que el tamaño de partículas del mineral de arcilla puede influir en la mejora de la suavidad al tacto. Así, ha demostrado ser especialmente ventajoso que el mineral de arcilla esté disponible en forma de partículas, presentando al menos un 10% en peso, preferentemente al

- 5 menos un 14% en peso, más preferentemente entre aprox. un 10 y un 50% en peso de las partículas, todavía más preferentemente entre aprox. un 10 y un 30% en peso de las partículas un tamaño de partículas inferior a aprox. 600 nm. Los tamaños de partículas se pueden determinar según un procedimiento estándar como el método de difracción láser con un Fritsch Particle Sizer Analysette 22 Economy (empresa Fritsch, DE) de acuerdo con las indicaciones del fabricante, también en relación con el tratamiento previo de las muestras. La muestra se homogeneiza en agua desionizada sin añadir aditivos y se trata con ultrasonidos durante 5 minutos. Según una forma de realización alternativa, el tamaño de partículas se determina tal y como se indica en Jasmund /Lagaly, "Tonminerale und Tone", Steinkopf-Verlag Darmstadt (1993), página 16 y en la referencia bibliográfica Tributh & Lagaly (1986) "Aufbereitung und Identifizierung von Boden- und Lagerstättentonen", GIT Fachz. Lab 30:524 y 771.
- 10 Los tamaños de partículas preferentes del mineral de arcilla indicados anteriormente también tienen validez según un aspecto alternativo de la presente invención con independencia del empleo del mineral de arcilla en un detergente o aditivo de detergente en combinación con el copolímero de PVP/VA, el tensoactivo y/o el carragenano.
- 15 En otra forma de realización según la invención, el mineral de arcilla, especialmente la bentonita, se encuentra disponible en forma activada, es decir, cationes bivalentes o trivalentes incorporados entre las capas se intercambian por iones monovalentes como iones de sodio o protones. Este tipo de minerales de arcilla activados se fabrica de manera conocida per se, por ejemplo, con soda. Mediante el intercambio de los iones se incrementa la capacidad de hinchamiento de la bentonita, lo que a su vez influye en las propiedades de absorción.
- 20 Según otra forma de realización preferente, el mineral de arcilla, especialmente la bentonita se caracteriza por que al menos un 50%, preferentemente al menos un 60% y de forma especialmente preferente al menos un 80% de la capacidad de intercambio de cationes (CEC) se forma a partir de cationes monovalentes como, por ejemplo, Na^+ , K^+ o NH_4^+ .
- 25 El aditivo de detergente contiene preferentemente al menos un 80% en peso, preferentemente al menos un 85% en peso del mineral de arcilla como, por ejemplo, bentonita. El alto porcentaje de mineral de arcilla como, por ejemplo, bentonita, reduce los costes del aditivo de detergente respecto al tensoactivo o a los demás aditivos polímeros. Asimismo, con bajas concentraciones de tensoactivo y polímero o copolímero no es necesaria en muchos casos ninguna clasificación del producto conforme a la legislación sobre productos químicos. Así, se obtienen costes más reducidos para el almacenamiento, transporte y posterior manipulación del aditivo de detergente. Los porcentajes se refieren a un mineral de arcilla que presenta todavía una humedad residual de aprox. un 10% en peso.
- 30 El tensoactivo no iónico del aditivo de detergente se selecciona de forma especialmente preferente entre los grupos de alcoholes etoxilados grasos y éteres de polietilenglicol. Éstos se diferencian principalmente en los procedimientos de fabricación. Ambos grupos presentan la misma estructura básica formada por una cadena de hidrocarburos hidrófoba lineal o ramificada (C_x) y una cadena de óxido de etileno hidrofílica (EO_y) con grupo(s) de alcoholes terminales. Éstos controlan tanto la eficacia, es decir, la cantidad necesaria de tensoactivos, como la sensibilidad a la temperatura de la clase de tensoactivos. Dentro del grupo de óxidos de etileno hidrofílico se pueden intercambiar también diferentes unidades de óxido de etileno por unidades de óxido de propileno. Los cambios resultantes en el carácter hidrófobo/hidrofílico se pueden utilizar de manera selectiva a la hora de seleccionar los tensoactivos. En particular, los alcoholes etoxilados grasos se pueden obtener de materias primas naturales y, por norma general, son casi totalmente biodegradables.
- 35 De forma especialmente preferente, el aditivo de detergente contiene más de un 0,001% en peso, de forma especialmente preferente más de un 0,01% en peso, de forma especialmente preferente más de un 0,01% en peso de alcohol etoxilado graso y/o éter de polietilenglicol respecto a la masa del mineral de arcilla. Con una adición de más de un 0,1% en peso no se observa generalmente ninguna otra mejora, por lo que un mayor porcentaje de alcohol etoxilado graso y/o éter de polietilenglicol no resulta conveniente o, en el mejor de los casos, sólo resulta conveniente de forma limitada desde el punto de vista económico. Generalmente basta con una adición de hasta un 0,06% en peso para obtener las propiedades deseadas.
- 40 De forma preferente, el aditivo de detergente contiene más de un 0,001% en peso, de forma especialmente preferente más de un 0,01% en peso, de forma especialmente preferente más de un 0,01% en peso de copolímero de polivinilpirrolidona-acetato de polivinilo (PVP/VA) respecto a la masa del mineral de arcilla. Con una adición de más de un 0,1% en peso no se observa generalmente ninguna otra mejora, por lo que un mayor porcentaje de copolímero de polivinilpirrolidona-acetato de polivinilo (PVP/VA) no resulta conveniente o, en el mejor de los casos, sólo resulta conveniente de forma limitada desde el punto de vista económico. Generalmente basta con una adición de hasta un 0,06% en peso para obtener las propiedades deseadas.
- 45 De forma preferente, el aditivo de detergente contiene más de un 0,05% en peso, preferentemente más de un 0,5% en peso, de forma especialmente preferente más de un 1% en peso de cristal de agua respecto a la masa del mineral de arcilla. Por cristal de agua se entienden (tal y como se describe en Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101ª edición, Walter de Gruyter, 942, 1995) silicatos de sodio y de potasio con la composición general $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ con $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ y $n \approx 1,2,3,4$ que son solubles en agua y se utilizan a menudo en la técnica como cola mineral. Dado que el cristal de agua es muy alcalino y, por lo tanto, irritante, se selecciona preferentemente el porcentaje de cristal de agua inferior a un 5% en peso, de forma especialmente preferente inferior a un 3% en peso. Los porcentajes
- 55

5 se refieren al contenido sólido del cristal de agua. El módulo ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$) del cristal de agua se selecciona preferentemente en el margen de entre 2,4 y 3,5 y, de forma especialmente preferente, entre 2,6 y 3,4. Se ha puesto sorprendentemente de manifiesto que con un sistema de unión a base de cristal de agua se pueden soltar, por ejemplo, los granulados con más facilidad y mejorar así los efectos de suavidad al tacto. La utilización de cristal de agua evita también la formación de flóculos compactos formados por polímeros cargados (copolímeros de PVP/VA parcialmente protonados) y láminas de arcilla de carga opuesta que, por una parte, se disuelven peor y, por otra, se depositarían también en menor medida sobre la fibra. Este efecto se puede evitar utilizando un sistema de aglutinante acuoso a base de un cristal de agua. Los cristales de agua se utilizan preferentemente en un contenido sólido de entre un 0,5 y un 8% en peso, preferentemente entre un 3 y un 5% en peso. Además de un granulado, el aditivo de detergente según la invención también puede estar disponible en forma líquida o en forma de polvo o de cuerpos moldeados como, por ejemplo, pastillas o bolas. La utilización de cristales de agua garantiza que los granulados o cuerpos moldeados se descompongan con suficiente rapidez y se obtenga así una mayor suavidad al tacto en combinación con los componentes indicados del aditivo de detergente.

15 Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para fabricar un aditivo de detergente que comprende al menos los siguientes pasos:

- a) Preparación de al menos un mineral de arcilla, en particular, un mineral de arcilla esmectítico.
- b) Preparación de al menos un copolímero de PVP-VA.
- c) Mezcla de al menos un copolímero de PVP-VA y al menos un mineral de arcilla.

20 El procedimiento para fabricar un aditivo de detergente comprende preferentemente que antes, simultáneamente o después del paso c) se añada al menos un tensoactivo, en particular, un tensoactivo no iónico. Éste se puede preparar junto con el copolímero de PVP-VA y el mineral de arcilla y mezclar con éstos de la manera habitual para el especialista.

El tensoactivo y/o copolímero de PVP-VA se prepara de manera especialmente preferente en forma de una solución acuosa común o separada. Además de agua, resultan adecuados disolventes orgánicos polares como, por ejemplo, soluciones que contengan metanol, etanol, formamida, dimetilformamida, piridina y dimetilsulfóxido.

25 El tensoactivo y el copolímero de PVP-VA se mezclan preferentemente en un primer paso. Esto se puede realizar tanto a partir de las sustancias puras, como de forma especialmente preferente a partir de soluciones acuosas del tensoactivo y del copolímero de PVP-VA. Después se aplican al mineral de arcilla con los métodos conocidos por el especialista. La aplicación se puede realizar mediante rociado o mediante mezcla con el mineral de arcilla en un mezclador. Para una mezcla intensiva se crea preferentemente un lecho fluidizado mecánico. Para ello, se pueden utilizar en general los mezcladores intensivos conocidos en el estado técnico en procedimientos continuos o por lotes.

30 Además, la mezcla formada por el copolímero de PVP-VA, el tensoactivo y el mineral de arcilla se seca preferentemente y, dado el caso, se moldea formando granulados, pellets o pastillas. Los granulados se secan y criban después de la mezcla (granulación húmeda). Normalmente se ajustan mediante cribado los tamaños de partículas correspondientes tal y como son habituales en la industria de los detergentes, por ejemplo, en una granulometría de entre 0,2 y 1,2 mm, 0,4 y 1,4 mm, así como 1,0 y 2,0 mm. Los cuerpos moldeados como, por ejemplo, pellets o pastillas se pueden fabricar con los métodos y aditivos conocidos por el especialista. Algunos ejemplos de aditivos son aglutinantes, revestimientos, así como aditivos (por ejemplo, carbonatos y ácido cítrico) que facilitan la disolución de los cuerpos moldeados.

35 En una forma de realización preferente, el procedimiento para fabricar el aditivo de detergente comprende la adición de carragenano tal y como se ha descrito aquí. Éste se puede añadir en una solución acuosa aparte o mezclar con el mineral de arcilla en una solución común con tensoactivo y copolímero de PVP-VA. Con la adición de carragenano se mejora sorprendentemente la suavidad al tacto.

40 En otra forma de realización preferente, el procedimiento para fabricar el aditivo de detergente comprende la adición de cristal de agua, en particular, en forma de una solución acuosa. Para ello, se utiliza, por ejemplo, una solución de cristal de agua (contenido sólido preferentemente aprox. 34 - 36%), por ejemplo, del módulo 3,2 (módulo = proporción de $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$). Los márgenes preferentes del módulo se han indicado anteriormente. Esta solución se puede continuar diluyendo, mezclar con agua, por ejemplo, en una proporción de 2-3:1 y emplear después en el procedimiento según la invención. Sin embargo, también es posible utilizar cristal de agua sólido. La utilización de cristal de agua mejora la disolución del granulado terminado y evita la formación de flóculos, que dificulta la distribución homogénea del granulado de arcilla sobre la fibra textil.

45 Según otro aspecto de la presente invención, el aditivo de detergente aquí descrito se utiliza para mejorar la suavidad al tacto. El aditivo de detergente resulta también adecuado como suavizante adicional tanto en forma sólida, por ejemplo, granular, como en forma líquida. Además de la mejora de la suavidad al tacto, los componentes como, por ejemplo, el tensoactivo (no iónico) o el mineral de arcilla aumentan la disolución de las partículas de suciedad y la estabilización de éstas en la solución de lavado.

50 En una forma de realización preferente, el aditivo de detergente se utiliza como componente de detergentes, productos de limpieza y conservación líquidos o sólidos, donde quedan patentes las ventajas indicadas anteriormente. Esto reduce

5 el consumo de detergente y los costes para el consumidor final y simplifica el proceso de lavado. Se pueden utilizar todos los detergentes, productos de limpieza y conservación convencionales como, por ejemplo, detergentes textiles, detergentes lavavajillas a mano y a máquina, jabones de manos, quitamanchas, blanqueadores, geles de ducha, champús, lociones corporales, cremas, productos de limpieza y conservación, por ejemplo, para vehículos, barcos y aviones, así como para tratamiento de superficies o impregnación.

Otro aspecto de la invención se refiere a la utilización del aditivo de detergente según la invención para mejorar la suavidad al tacto y/o conservar el tono de telas y/o tejidos (materias textiles), especialmente seleccionados entre los grupos de algodón, seda, lana de oveja, poliéster, poliamida, Elastan[®], Nylon[®], viscosa y especialmente tejidos que contengan algodón.

10 Otro aspecto más de la invención se refiere a la utilización de al menos un carragenano en un aditivo de detergente y/o en una composición de detergente, producto de limpieza o conservación, especialmente para mejorar la suavidad al tacto y/o para conservar el tono de materias textiles o tejidos.

La invención se explica a continuación con más detalle haciendo referencia a los métodos de prueba y análisis, ejemplos y figuras utilizados. Éstos sólo sirven a modo de ilustración y no limitan de ninguna manera la invención.

15 La Figura 1 muestra los resultados obtenidos de ensayos de lavado sobre el índice de suavidad al tacto utilizando un aditivo de detergente según la invención.

La Figura 2 muestra la influencia de diferentes aditivos de detergente en el índice de suavidad al tacto.

La Figura 3 muestra la influencia de un aditivo de detergente según la invención (con copolímero de PVP/VA) y de un aditivo de detergente de referencia (con copolímero de PVP/VI) en el índice de suavidad al tacto.

20 La Figura 4 muestra la dependencia de la mejora de la suavidad al tacto de diferentes aditivos de detergente según la invención en función del porcentaje de unidades monómeras de VA en el copolímero de PVP/VA.

1. Materiales y métodos utilizados

1.1 Detergentes de prueba

25 Para los siguientes ensayos de lavado se ha utilizado un detergente de prueba estándar. Para ello, se ha utilizado el detergente de prueba IEC 60456, adquirido del instituto Wfk-Forschungsinstitut für Reinigungstechnologie e. V. La composición de este detergente de prueba se representa en la Tabla 1. Los componentes perborato de sodio tetrahidratado y tetraacetiltilendiamina no han formado parte del detergente de prueba y se han mezclado con dicho detergente antes de la dosificación. Estos componentes también se han adquirido del instituto Wfk-Forschungsinstitut für Reinigungstechnologie e. V. Los datos sobre la concentración másica de estos componentes en el detergente de prueba 30 también se indican en la Tabla 1.

Tabla 1: Composición de IEC 60456 (detergente básico de referencia tipo A). De forma complementaria al detergente básico, se han añadido los componentes blanqueadores perborato de sodio tetrahidratado y tetraacetiltilendiamina.

Componente	%en peso
Bencenosulfonato sódico de alquilo lineal	8,8%
Alcohol etoxilado graso C ₁₂₋₁₈ (7 EO)	4,7%
Jabón de sodio	3,2%
Antiespumante DC2-4248S	3,9%
Zeolita 4A	28,3%
Carbonato de sodio	11,6%
Sal de sodio de un copolímero de ácido Acrílico y maleico (Sokalan CP5)	2,4%
Silicato de sodio	3,0%
Carboximetilcelulosa	1,2%
Dequest 2066	2,8%

Blanqueador óptico	0,2%
Sulfato de sodio	6,5%
Proteasa	0,4%
Total detergente básico:	77%
Perborato de sodio tetrahidratado	15,3%
Tetraacetiletilendiamina (TAED)	7,7%

1.2 Ensayos de lavado

5 Para los ensayos de lavado se han utilizado toallas convencionales de la empresa Frottana-Textil GmbH & Co. KG, calidad: 4264 g/m², tamaño: 50x100 cm. Se han lavado siempre 8 toallas en cada lavadora. Las toallas que sólo se han lavado con el detergente de prueba han sido las que han servido de referencia. En cada serie de lavado se han lavado también tejidos de prueba de algodón para su análisis. Por cada ciclo de lavado se han utilizado 90 g del detergente de prueba, incluyendo perborato de sodio tetrahidratado y tetraacetiletilendiamina, y 10 g del aditivo de detergente (la composición de los granulados del aditivo figura en los ejemplos correspondientes de ensayos de lavado). Todos los ensayos de lavado se han llevado a cabo con lavadoras BOSCH, modelo WFG 2460, programa de lavado "Algodón, 60°C". La dureza del agua ha ascendido a 21° DH. Esto equivale a un contenido de Ca²⁺ de 3,7 mmol/l. Las toallas se han secado al aire a temperatura ambiente en un recinto cerrado.

1.3 Prueba de suavidad al tacto

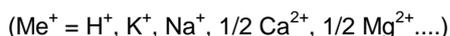
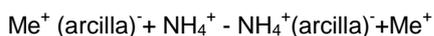
15 En la prueba de suavidad al tacto, 15 personas han comparado las toallas entre sí agarrándolas y tocándolas con la mano para determinar cuáles han sido más suaves o duras. Al hacer esto, se ha tenido cuidado de que cada persona agarrara una sola vez una determinada superficie o parte de la toalla. Si, por ejemplo, se comparan ocho toallas, las que tenían el detergente de prueba y el aditivo de detergente, con el mismo número de toallas que sólo se han lavado con el detergente de prueba, cada toalla se evalúa dos veces en lugares diferentes (determinación doble). Cada toalla puede obtener un máx. de 30 puntos en una escala de evaluación. El número de puntos se expresa en porcentaje o como índice de suavidad al tacto (0 puntos equivalen al 0% y con 30 puntos se obtiene el 100%). El porcentaje o índice de suavidad al tacto significa que en, por ejemplo, el 50% de los casos (cuando el número de puntos ha ascendido a 15) la muestra correspondiente se ha considerado más suave que la muestra de referencia.

1.4 Determinación del residuo de incineración

25 Para determinar el residuo de incineración se han pesado aprox. 5 g de material de muestra (de la toalla lavada o del tejido de prueba lavado) en el crisol de porcelana, se han incinerado y recocido durante 60 minutos en el horno a 850°C. Después de enfriarlas en el desecador se han pesado las muestras y calculado las cenizas del tejido en porcentaje en peso del tejido pesado. Para efectuar la comparación se han incinerado también muestras que no se habían lavado en absoluto y que sólo se habían lavado con el detergente de prueba. El "residuo de incineración neto" se ha determinado a partir de la diferencia entre los residuos de incineración de las muestras que tenían los correspondientes aditivos o granulados y de las muestras que sólo se habían lavado con el detergente de prueba.

30 1.5 Determinación de la capacidad de intercambio de cationes (CEC) y de los porcentajes de cationes

Principio: La arcilla (por ejemplo, bentonita) se trata con un gran exceso de solución de NH₄-Cl acuosa, se lixivia y se determina la cantidad de NH₄⁺ que permanece en la arcilla según Kjeldahl.



35 Aparatos: criba, 63 µm; matraz esmerilado Erlenmeyer, 300 ml; balanza analítica; filtro de membrana de succión, 400 ml; filtro de nitrato de celulosa, 0,15 µm (empresa Sartorius); armario de secado; condensador de reflujo; placa de calentamiento; unidad de destilación, VAPODEST-5 (empresa Gerhardt, nº 6550); matraz aforado, 250 ml; AAS de llama (FAAS) Productos químicos: solución de 2N NH₄Cl, reactivo de Neßler (empresa Merck, nº de art. 9028); solución de ácido bórico, 2%; hidróxido de sodio, 32%; ácido clorhídrico 0,1 N; solución de NaCl, 0, %; solución de KCl, 0,1%

40 Realización: 5 g de arcilla se criban a través de una criba de 63 µm y se secan a 110 °C. Después se pesan exactamente 2 g en la balanza analítica en pesaje diferencial en el matraz esmerilado Erlenmeyer y se añaden 100 ml de solución de 2N NH₄Cl. La suspensión se lleva a ebullición por reflujo durante una hora. En arcillas con alto contenido de CaCO₃ se puede producir amoniaco. En este caso, se debe añadir una solución de NH₄Cl hasta que deje de oler a amoniaco. Se puede realizar un control adicional con un papel indicador húmedo. Después de un tiempo de reposo de aprox. 16 h se filtra la arcilla de NH₄⁺ a través de un filtro de membrana de succión y se lava con agua desionizada

ES 2 399 832 T3

5 (aprox. 800 ml) hasta alcanzar una considerable ausencia de iones. La ausencia de iones en el agua de lavado se comprueba con el correspondiente reactivo de Neßler respecto a iones de NH_4^+ . El número de lavados puede variar según la clase de arcilla entre 30 minutos y 3 días. La arcilla de NH_4^+ lavada se retira del filtro, se seca a 110°C durante 2 h, se tritura, se criba (criba de $63\ \mu\text{m}$) y se vuelve a secar a 110°C durante 2 h. Después se determina el contenido de NH_4^+ de la arcilla según Kjeldahl.

Cálculo de la CEC: La CEC de la arcilla es el contenido de NH_4^+ de la arcilla de NH_4^+ determinado según Kjeldahl (para consultar la CEC de diversos minerales de arcilla, véase el anexo). Los datos se expresan en meq/100 g de arcilla.

Ejemplo: contenido de nitrógeno = 0,93%.

Peso molecular: N = 14,0067 g/mol

$$10 \quad \text{CEC} = \frac{0,93 \times 1000}{14,0067} = 66,4 \text{ meq/100 g}$$

CEC = 66,4 meq/100 g de arcilla de NH_4^+

15 Cationes intercambiados y sus porcentajes:

20 Los cationes liberados por el intercambio se encuentran en el agua de lavado (filtrado). El porcentaje y el tipo de cationes monovalentes ("cationes intercambiables") se ha determinado espectroscópicamente en el filtrado según DIN 38406, Parte 22. Por ejemplo, para la determinación de AAS se restringe el agua de lavado (filtrado), se traslada a un matraz aforado de 250 ml y se rellena con agua desionizada hasta la marca de medición. En las siguientes tablas figuran las condiciones de medición adecuadas para FAAS.

Tabla 2: Parámetros para la determinación de FAAS, parte 1

Elemento	Calcio	Potasio	Litio	Magnesio	Sodio
Longitud de onda (nm)	422,7	766,5	670,8	285,2 (202,6)	589,0
Anchura (nm):	0,2	0,5	0,5	0,5	0,2
Tiempo integr. (seg):	3	3	3	3	3
Gases de llama:	$\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$	aire/ C_2H_2	aire/ C_2H_2	$\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$	aire/ C_2H_2
Comp. sustrato:	no	no	no	sí	no
Tipo de medición:	conc.	conc.	conc.	conc.	conc.
Búfer de ionización:	0,1% KCl	0,1% NaCl	0,1% NaCl	0,1% KCl	0,1% KCl
Posición de quemador	15-20°	-	-	-	-
Calibración (mg/l):	1-5 mg/l	1-5 mg/l	2-10 mg/l	0,5-3 mg/l (5-40 mg/l)	1-5 mg/l

Tabla 3: Parámetros para la determinación de FAAS, parte 2

Elemento	Aluminio	Hierro
Longitud de onda (nm):	309,3	248,3
Anchura (nm) :	0,5	0,2
Tiempo integr. (seg):	3	3
Gases de llama:	N ₂ O/C ₂ H ₂	aire/C ₂ H ₂
Comp. sustrato:	sí	no
Tipo de medición:	conc.	conc.
Búfer de ionización	0,1% KCl	-
Posición de quemador	-	-
Calibración (mg/l):	10-50 mg/l	1-5

Cálculo de los cationes:

5 **valor Me (mg/l) x 100 x dilución**

Me = -----= meq/100 g

4 x peso de muestra (en g) x masa molar (g/mol)

Masas molares (g/mol): Ca=20,040; K=39,096; Li=6,94; Mg=12,156; Na=22,990; Al=8,994; Fe=18,616

10 En las llamadas arcillas superactivadas, es decir, aquellas que se han activado con una cantidad de, por ejemplo, soda mayor que la cantidad estequiométrica, el total de las cantidades calculadas de cationes monovalentes supera las CEC determinadas tal y como se ha indicado anteriormente. En estos casos, el contenido total de cationes monovalentes (Li, K, Na) se considera el 100% de la CEC.

Determinación del contenido de montmorillonita mediante la adsorción de azul de metileno.

El valor de azul de metileno es una medida de la superficie interior de los materiales de arcilla.

15 a) Fabricación de una solución de difosfato de tetrasodio

5,41 g de difosfato de tetrasodio se pesan con precisión de 0,001 g en un matraz aforado de 1000 ml y se rellenan con agua destilada hasta la marca de calibración con agitación.

b) Fabricación de una solución de azul de metileno al 0,5%

20 En un vaso de precipitados de 2000 ml se disuelven 125 g de azul de metileno en aprox. 1500 ml de agua destinada. La solución se decanta y se rellena hasta 25 l con agua destilada.

25 0,5 g de bentonita de prueba húmeda con una superficie interior conocida se pesan en un matraz Erlenmeyer con precisión de 0,001 g. Se añaden 50 ml de solución de difosfato de tetrasodio y se calienta la mezcla a ebullición durante 5 minutos. Después de enfriar a temperatura ambiente se añaden 10 ml de H₂SO₄ de 0,5 molar y entre un 80 y un 95% del consumo final esperado de solución de azul de metileno. Con una varilla de vidrio se recoge una gota de la suspensión y se coloca sobre un papel de filtro. Se forma una mancha azul-negra con un círculo incoloro. Ahora se añade más solución de azul de metileno en porciones de 1 ml y se repite la prueba de dilución única. La adición se realiza hasta que el círculo adquiere una ligera coloración azul clara, es decir, hasta que la bentonita de prueba ya no absorbe la cantidad de azul de metileno añadida.

c) Comprobación de materiales de arcilla

30 El material de arcilla se comprueba de la misma manera que la bentonita de prueba. La superficie interior del material de arcilla se calcula a partir de la cantidad consumida de solución de azul de metileno.

381 mg de azul de metileno/g de arcilla equivalen según este procedimiento a un contenido del 100% de montmorillonita.

2. Ejemplos

Fabricación de un granulado del aditivo de detergente

5 El mineral de arcilla disponible (los minerales de arcilla utilizados se describen en la Tabla 4) se mezcla con una solución acuosa del tensoactivo y del copolímero de PVP/VA. Para ello, se han preparado primero las siguientes soluciones 1 y 2:

Solución 1: En 250 ml de una mezcla de cristal de agua (Silicate de Soude 38/40, tipo 16 N 34, empresa Brenntag S.A., Chassieu, FR) y agua en proporción de 2:1 se han disuelto 0,1 g de carragenano (Satiagel™ ME4, peso molecular 100000 - 800000, Degussa Testurant Systems GmbH & Co. KG, Hamburgo, DE). A esta solución se han añadido 1,5 ml de una solución de éter de polietilenglicol de alcohol C₁₂-C₁₄ al 5% (EO)₇ (Marlipal 24/70, Sasol & Surfactants, Marl, DE).

10 Solución 2: En 1 l de agua destilada se han disuelto 2,5 g de copolímero de PVP/VA (PVP/VA S-630, ISP Global Technologies, Texas City, EE.UU.).

15 En un mezclador (DiTO-SAMA, F 23200 AUBUSSON, Made in France) se han colocado después 500 g de arcilla 1 (Tabla 4) y se han granulado con 72 g de la solución 1 y 36 g de la solución 2. El granulado se ha secado hasta un contenido de agua residual del 10-15%, se ha cribado a través de una criba de 0,4-1,4 mm y empleado así en los ensayos de lavado.

Tabla 4: Resumen de arcillas utilizadas (bentonitas)

	Arcilla 1	Arcilla 2	Arcilla 3	Arcilla 4
Catión de capa intermedia principal	Na ⁺	Ca ²⁺ /Mg ²⁺	Na ⁺	Ca ²⁺
Porcentaje de Ca ²⁺ en la CEC	0%	80%	0%	78%
Porcentaje de Na ⁺ en la CEC	100%	20%	100%	22%
CEC [meq/100 g]*	72	76	90	95
Contenido de montmorillonita [%]**	75	80	90	94

*Capacidad total de intercambio de cationes de la muestra

**Determinación con el método de azul de metileno

20 Resultados de la prueba de suavidad al tacto, comparación del detergente de prueba con y sin incorporación del aditivo de detergente según la invención

La Figura 1 muestra los resultados de los ensayos sobre el índice de suavidad al tacto. La composición de las muestras W3 y W10 equivale a la composición indicada anteriormente y sólo se diferencia en el tipo del mineral de arcilla utilizado y del tensoactivo. Los minerales de arcilla y tensoactivos utilizados en las muestras W3 y W10 se indican en la Tabla 5.

Tabla 5: Composición variable de las muestras W0, W3 y W10

Muestra	Arcilla	Tensoactivo
W3	Arcilla 1	C ₁₀ EO ₄
W10	Arcilla 3	C ₁₂₋₁₄ EO ₇
W0*	-	-

25 *Detergente de prueba

Si se compara con la muestra W0 con el detergente de prueba puro, la suavidad al tacto aumenta tanto con la muestra W3 como con la muestra W10 en el factor 2-3. Ambas muestras contienen un mineral de arcilla activado. No obstante, también se puede lograr una mejora de la suavidad al tacto con un mineral de arcilla no activado. La suavidad al tacto se puede aumentar en aprox. un 50% respecto al detergente de prueba (no representado).

30 Influencia de los diferentes aditivos en la suavidad al tacto de las muestras analizadas

La Figura 2 muestra la influencia de los diferentes aditivos según la invención en la suavidad al tacto. La composición de las muestras aparece en la Tabla 6. Los pesos de las muestras corresponden a los del ejemplo 1, exceptuando los respectivos componentes omitidos. Tal y como se puede ver en la Figura 2, la mejor suavidad al tacto se logra al utilizar

5 todos los aditivos según la invención en la muestra B17. Se ha puesto de manifiesto que el mejor aumento de la suavidad al tacto se obtiene de la combinación de los diferentes componentes. En comparación, se ha omitido de manera correspondiente en las muestras el tensoactivo no iónico (éter de polietilenglicol de alcohol C₁₂-C₁₄ (7 EO) C₁₂-₁₄EO₇) (B18) y carragenano (B19). El índice de suavidad al tacto disminuye respecto a la muestra B17, que contiene todos los componentes según la invención. La Figura 2 muestra también que la suavidad al tacto se puede continuar mejorando sorprendentemente añadiendo tensoactivo en la muestra B19 e incorporando más carragenano en la muestra B17.

10 Además, en esta serie de análisis se ha constatado que la muestra B17 (con todos los componentes según la invención) presenta sorprendentemente más o menos el mismo residuo de incineración (no representado) que un aditivo de detergente que sólo contiene el mineral de arcilla. No obstante, el índice de suavidad al tacto de la muestra B17 según la invención mejora considerablemente respecto al aditivo de detergente formado por un mineral de arcilla puro.

15 Este efecto también se puede confirmar basándose en imágenes microscópicas ópticas (no representadas), donde los tejidos de prueba que, por una parte, se han tratado con un aditivo de detergente que sólo contiene bentonita y, por otra, con un aditivo de detergente según la invención de acuerdo con la muestra B17, han recibido primero una coloración con azul de metileno. Así, al observarse bajo el microscopio óptico (100x de aumento) se pueden ver las partículas de bentonita coloreadas sobre los tejidos de prueba. Queda patente que la cantidad de partículas de arcilla ubicadas sobre los tejidos de prueba es más o menos la misma si se compara con los tejidos de prueba tratados con las muestras B17 o con el mineral de arcilla puro. En este sentido, la suavidad al tacto claramente mejorada de la composición según la invención y demostrada según la Figura 2 no se debe sorprendentemente a una cantidad diferente de partículas de arcilla fijadas sobre las fibras.

20 Tabla 6: Composición de las muestras B17-B19

Aditivos	B17	B18	B19
Arcilla 1	X	X	X
Éter de polietilenglicol de alcohol C ₁₂ -C ₁₄ (7 EO)	X		X
K-carragenano	X	X	
Copolímero de PVP-VA	X	X	X
Solución de cristal de agua (2:1)	X	X	X

25 En otro ensayo se ha comparado el efecto obtenido utilizando el copolímero de PVP/VA según la invención (para la composición según la muestra B17, véase más arriba) con el efecto obtenido utilizando un copolímero de PVP/VI (vinilimidazol) (composición según la muestra B17, sólo copolímero de PVP/VA sustituido por copolímero de PVP/VI). Los resultados de la prueba de suavidad al tacto (realizada tal y como se ha descrito anteriormente) se representan en la Fig. 3. Se muestra claramente la sorprendente mejora en el efecto de la muestra según la invención con copolímero de PVP/VA respecto a la muestra de referencia con copolímero de PVP/VI.

30 En otro ensayo se ha comparado el efecto obtenido utilizando según la invención diferentes copolímeros de PVP/VA con diferente porcentaje de unidades monómeras de VA o proporción entre unidades monómeras de VP y unidades monómeras de VA (composición por lo demás según la muestra B17, véase arriba). Para ello, se han empleado los siguientes copolímeros de PVP/VA:

Producto	Proporción entre unidades monómeras de VP y unidades monómeras de VA (VP :VA)	Fuente de referencia
MIHAPOL® PNW64 / S-630	70:30	Miwon Commercial Co.
Luvitec® VA 64 / Luviskol® VA 64	60:40	BTC Speciality Distribution GmbH, DE

Luviskol® VA 55 I	50:50	BASF AG, DE
-------------------	-------	-------------

Los resultados de las pruebas de suavidad al tacto (realizadas tal y como se ha descrito anteriormente) se representan en la Fig. 4. Se muestra claramente la sorprendente mejora en el efecto de la muestra según la invención con el copolímero de PVP/VA que presenta el máximo porcentaje de unidades monómeras de VA (50%).

5 Influencia de los aditivos según la invención en la conservación del tono de las muestras analizadas

10 Se han lavado 5 veces a 60°C 14 tejidos de prueba de color (tejidos de algodón estándar) con a) la composición del detergente de prueba según la Tabla 1 y b) con la composición del detergente de prueba según la Tabla 1 añadiendo un 3% del aditivo según la invención fabricado con arcilla 1 tal y como se ha indicado anteriormente antes de la Tabla 4, pero con un contenido triple de copolímero de PVP/VA. La conservación del tono de los tejidos de prueba de color se ha comprobado después del 5º lavado según ISO 105-A05.

15 Así, ha quedado patente que, utilizando el aditivo de detergente según la invención, se logra una conservación del tono muy mejorada. La variación del tono se ha situado en 4,3 en una escala del 1 (variación muy grande del tono) al 5 (ninguna variación del tono digna de mención en el ensayo a), es decir, sin el aditivo de detergente según la invención, mientras que con el aditivo de detergente según la invención se ha podido alcanzar un valor de 4,4. Los valores indicados se refieren a valores medios de 14 secciones de los tejidos de prueba y son estadísticamente significativos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Aditivo de detergente para mejorar la suavidad al tacto de productos textiles, que contiene al menos los siguientes componentes:
- a) un mineral de arcilla;
- b) un copolímero de PVP/VA.
- 10 2. Aditivo de detergente según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el aditivo de detergente contiene un tensoactivo, en particular, un tensoactivo no iónico, seleccionado preferentemente entre el grupo formado por alcoholes etoxilados grasos y éter de polietilenglicol.
3. Aditivo de detergente según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el mineral de arcilla es un mineral de arcilla esmectítico, en particular, una bentonita.
4. Aditivo de detergente según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el copolímero de PVP/VA presenta un contenido de unidades monómeras de vinilpirrolidona de aprox. entre un 1 y un 99%.
- 15 5. Aditivo de detergente según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el copolímero de PVP/VA presenta un porcentaje de unidades monómeras de acetato de vinilo de al menos aprox. un 20%, preferentemente al menos un 30% y preferentemente no más de aprox. un 90%, en particular, no más de un 80%, más preferentemente no más de un 75%.
- 20 6. Aditivo de detergente según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el copolímero de PVP/VA presenta una proporción entre las unidades monómeras de vinilpirrolidona y las unidades monómeras de acetato de vinilo de entre aprox. 80:20 y 20:80, en particular, entre aprox. 70:30 y 30:70, respecto a la cantidad total de unidades monómeras de vinilpirrolidona y unidades monómeras de acetato de vinilo.
- 25 7. Aditivo de detergente según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el copolímero de PVP/VA, además de las unidades monómeras de vinilpirrolidona y las unidades monómeras de acetato de vinilo, contiene una o varias unidades monómeras diferentes.
8. Aditivo de detergente según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el aditivo de detergente contiene al menos un carragenano, en particular, un carragenano con un peso molecular de entre 50.000 g/mol y 1.000.000 g/mol, preferentemente entre 100.000 g/mol y 800.000 g/mol.
- 30 9. Aditivo de detergente según la reivindicación 8, **caracterizado por que** el aditivo de detergente contiene más de un 0,0001% en peso, preferentemente más de un 0,001% en peso respecto a la masa del mineral de arcilla.
10. Aditivo de detergente según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que**
- 35 - el mineral de arcilla está disponible en forma de partículas, presentando al menos un 10% en peso, preferentemente al menos un 14% en peso, más preferentemente entre aprox. un 10 y un 50% en peso de las partículas, todavía más preferentemente entre aprox. un 10 y un 30% en peso de las partículas un tamaño de partículas inferior a aprox. 600 nm y/o
- el mineral de arcilla, en particular, la bentonita, está activado, de forma especialmente preferente activado con soda y/o
- 40 - al menos un 50% de la capacidad de intercambio de cationes (CEC), preferentemente al menos un 60% y de forma especialmente preferente al menos un 80% del mineral de arcilla, en particular, bentonita, se forma a partir de cationes monovalentes y/o
- el aditivo de detergente contiene al menos un 80% en peso, preferentemente al menos un 85% en peso del mineral de arcilla, en particular, bentonita.
- 45 11. Aditivo de detergente según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que**
- el aditivo de detergente contiene más de un 0,001% en peso, preferentemente más de un 0,01% en peso, de alcohol etoxilado graso y/o éter de polietilenglicol respecto a la masa del mineral de arcilla y/o
- el aditivo de detergente contiene más de un 0,001% en peso, preferentemente más de un 0,01% en peso, de copolímero de PVP/VA respecto a la masa del mineral de arcilla y/o
- el aditivo de detergente contiene más de un 0,05% en peso, preferentemente más de un 0,5% en peso de cristal de agua respecto a la masa del mineral de arcilla.

12. Procedimiento para fabricar un aditivo de detergente que comprende al menos los siguientes pasos:
- a) Preparación de al menos un mineral de arcilla, en particular, un mineral de arcilla esmectítico.
 - b) Preparación de al menos un copolímero de PVP/VA.
 - c) Mezcla de al menos un copolímero de PVP/VA y al menos un mineral de arcilla, donde antes, simultáneamente o después del paso c) se añade preferentemente al menos un tensoactivo, en particular, un tensoactivo no iónico.
- 5
13. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado por que** el tensoactivo y/o el copolímero de PVP/VA se prepara en forma de solución acuosa.
14. Procedimiento según la reivindicación 12 ó 13, **caracterizado por que**
- 10
- primero se mezclan un copolímero de PVP/VA y un tensoactivo y después se aplican al mineral de arcilla y/o
 - la mezcla de copolímero de PVP/VA, tensoactivo y mineral de arcilla se seca y, dado el caso, se forma en granulado, pellets o pastillas y/o
 - se añade carragenano y/o
 - se añade cristal de agua.
- 15
15. Utilización del aditivo de detergente según una de las reivindicaciones 1 a 11 o fabricado según una de las reivindicaciones 12 a 14 como componente de una fórmula de lavado, limpieza y/o conservación, especialmente para mejorar la suavidad al tacto.

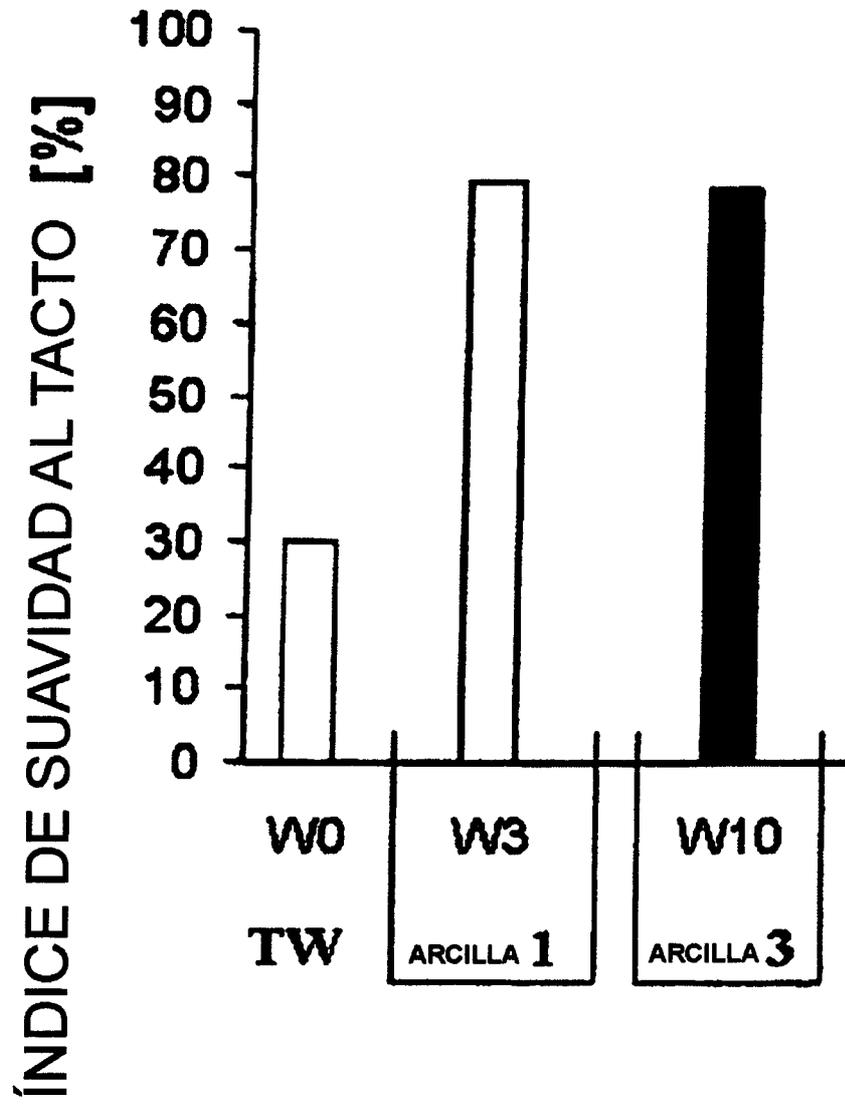


Fig. 1

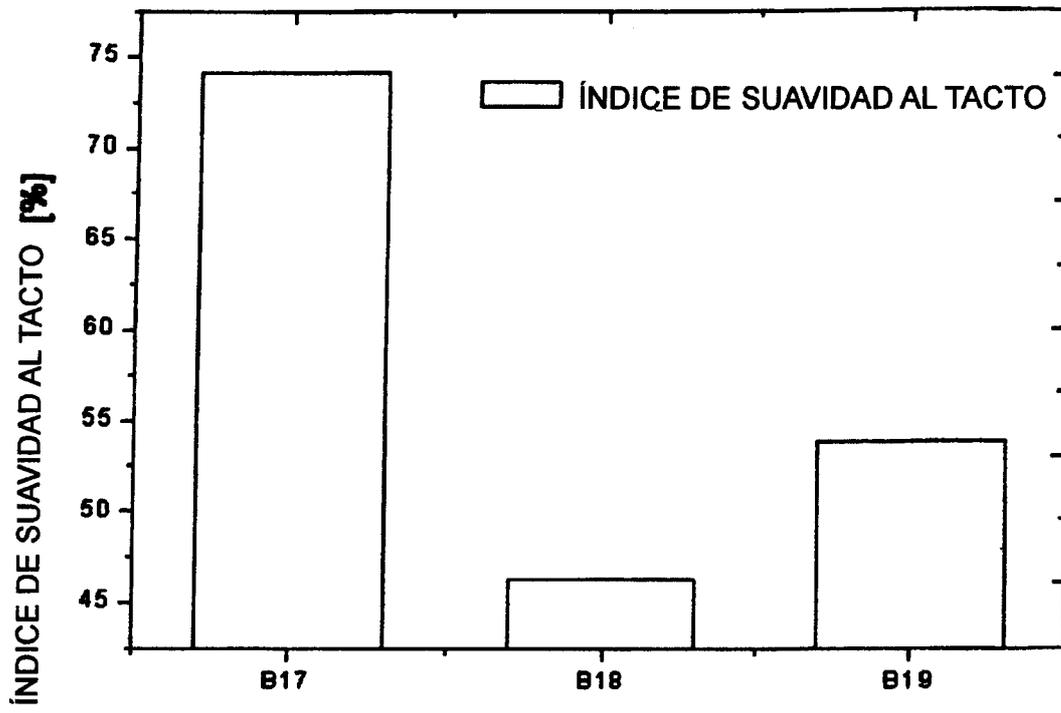


Fig. 2

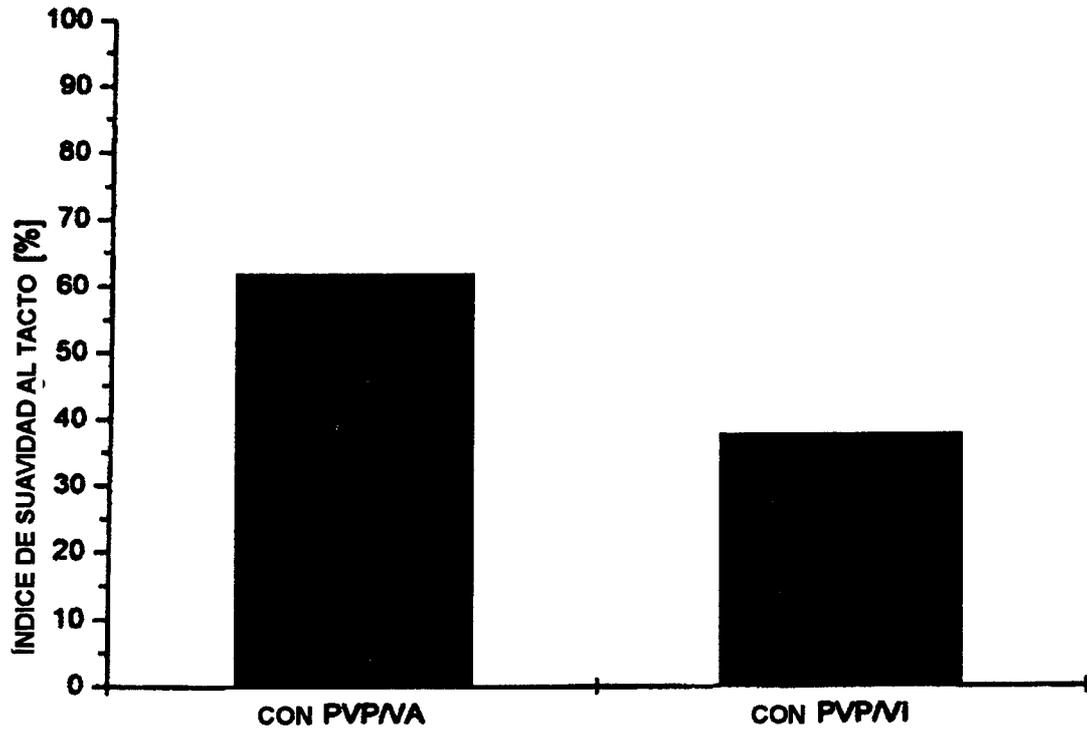


Fig. 3

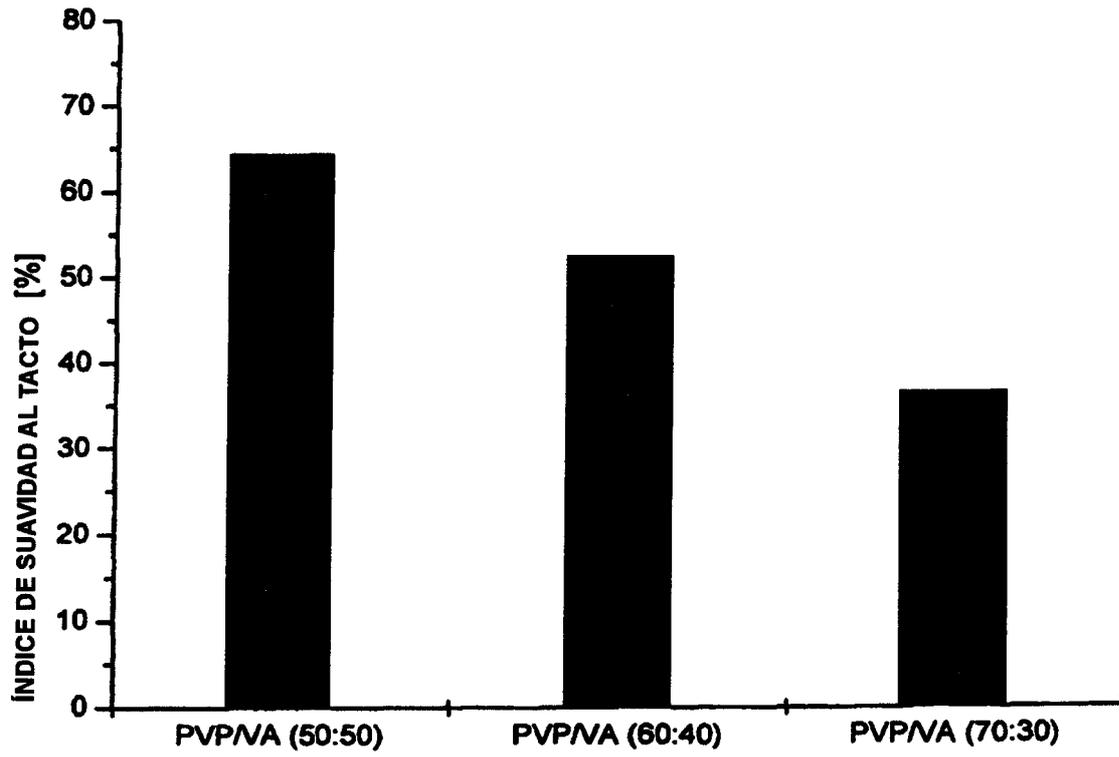


Fig. 4