

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 445 441**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/28** (2006.01)

**C11D 3/37** (2006.01)

**C11D 1/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2008 E 08806273 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2013 EP 2190963**

54 Título: **Composición detergente que contiene pirrolidona**

30 Prioridad:

**14.09.2007 GB 0717988**

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

**03.03.2014**

73 Titular/es:

**RECKITT BENCKISER N.V. (100.0%)  
SIRIUSDREEF 14  
2132 WT HOOFFDORP, NL**

72 Inventor/es:

**KAISER, ROGER y  
PFLUG, JORG**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 445 441 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Composición detergente que contiene pirrolidona

5 La invención se refiere a una composición detergente.

Los detergentes domésticos se utilizan ampliamente en muchas aplicaciones con inclusión del cuidado de la colada y para limpieza de superficies duras tal como en un lavavajillas automático. Los detergentes están disponibles comúnmente en muchos formatos de producto que incluyen líquidos, polvos y sólidos.

10 Está reconocido que un detergente doméstico común está constituido usualmente por varios componentes diferentes. Un componente que está típicamente presente en un detergente para lavavajillas automáticos es un mejorador de la detergencia.

15 El mejorador de la detergencia se utiliza como agente quelante para ayudar a la eliminación/captura de iones metálicos en solución. Con su uso se reducen los depósitos de sedimentos basados en iones metálicos (tales como incrustaciones de cal) en las máquinas lavavajillas automáticas y se mejora el proceso de limpieza (ciertas manchas incorporan un componente de ion metálico, v.g. tales como las manchas de té que comprenden un complejo calcio/tanino).

20 De hecho, en ausencia de un mejorador adecuado se observan usualmente resultados de lavado deficientes. Una característica fácilmente apreciable e indeseable de una operación de lavado de vajillas deficientemente realizada es la aparición de 'moteado' en los objetos a limpiar, tales como la cristalería. El moteado es la aparición de pequeñas motas de incrustación de cal en los objetos, que se cree ocurre en el ciclo de aclarado de la operación de lavado. Dado que la mayor parte de las piezas de vajilla son usualmente de color claro/transparente, las motas son por regla general claramente visibles. Sin embargo, además de este deficiente efecto estético existe también la preocupación de una operación deficiente de lavado.

30 En el pasado, y hasta fechas recientes, se han utilizado mejoradores basados en fosfato. Estos ofrecen la ventaja de ser económicos, compatibles con otros componentes detergentes (tanto en formulaciones detergentes sólidas como líquidas) y con las máquinas lavadoras, y disponibles fácilmente. Sin embargo, un problema con el uso de los mejoradores basados en fosfato es el de la contaminación ambiental: el exceso de fosfatos en las corrientes de agua está conectado con efectos ambientales perjudiciales tales como la eutrofización y el exceso de crecimiento de algas, que conducen a otros problemas tales como una reducción en las poblaciones de peces.

35 Como consecuencia, el uso de fosfatos ha sido prohibido en ciertas jurisdicciones y está siendo prohibido en otras jurisdicciones adicionales.

40 La reducción del moteado y la minimización de la formación de incrustaciones de fosfato han sido consideradas en el documento WO02/20708 donde se propuso utilizar una combinación de un ácido policarboxílico modificado hidrófobamente y un polímero soluble en agua.

45 Sin embargo, existe todavía necesidad de agentes mejoradores/quelantes alternativos o de composiciones que se comporten satisfactoriamente con niveles reducidos de fosfatos o en ausencia de fosfatos. En particular, existe necesidad en la técnica de proporcionar una composición detergente con resistencia satisfactoria contra el 'moteado' en los objetos a limpiar.

Es un objeto de la presente invención abordar al menos uno de los problemas arriba reseñados.

50 Así pues, de acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición detergente para lavavajillas automáticos exenta de fosfatos, en estado líquido o de gel que comprende:-

- 55 (a) un polímero hidrófobo,  
 (b) un poliacrilato sulfonado,  
 (c) un derivado de pirrolidona,  
 (d) agente tensioactivo aniónico, y  
 (e) 30-70% en peso de agua.

60 A no ser que se indique otra cosa, todas las cantidades indicadas en esta memoria se refieren a la concentración de principio activo en peso (contenido de sólidos) basada en el peso total de la composición.

Se ha encontrado que las composiciones de acuerdo con la presente invención se comportan excelentemente, en particular cuando se utilizan en operaciones de lavado automático de vajillas. En estas operaciones, un efecto predominantemente beneficioso es una reducción significativa en la aparición de moteado en los objetos que se lavan en el lavavajillas así como una eficiencia satisfactoria sobre otras manchas. Estos efectos son especialmente sorprendentes para una composición exenta de fósforo.

Preferiblemente, el polímero hidrófobo está presente en una cantidad que va desde 0,1 a 10% en peso, más preferiblemente desde 0,5 a 5% en peso, por ejemplo 1 a 3% en peso basado en el peso total de la composición.

De acuerdo con la invención puede utilizarse cualquier polímero hidrófobo adecuado.

Polímeros hidrófobos adecuados incluyen polímeros sulfonados que son copolímeros de  $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{CR}^2\text{R}^3-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_3\text{R}^4-\text{SO}_3\text{X}$ , donde  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ , son independientemente alquilo de 1 a 6 carbonos o hidrógeno, y X es hidrógeno o álcali con cualesquiera otras unidades monómeras adecuadas que incluyen ácido acrílico, fumárico, maleico, itacónico, aconítico, mesacónico, citracónico y metilnomalónico modificados o sus sales, anhídrido maleico, acrilamida, alquileno, vinilmetil-éter, estireno y cualesquiera mezclas de los mismos. Otros monómeros sulfonados adecuados para incorporación en (co)polímeros sulfonados son ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propenen-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometilacrilamida, sulfometilmetacrilamida y sales solubles en agua de los mismos. Polímeros hidrófobos sulfonados adecuados para uso de acuerdo con la presente invención se describen también en US 5.308.532 y en WO2005/090541.

Preferiblemente, el polímero hidrófobo comprende un polímero basado en ácido carboxílico modificado hidrófobamente, muy preferiblemente un polímero basado en ácido maleico modificado hidrófobamente. El polímero basado en ácido carboxílico modificado hidrófobamente tiene con preferencia un peso molecular medio numérico comprendido en el intervalo que va desde aproximadamente 8.000 a 15.000, con más preferencia desde aproximadamente de 9.000 a 12.000, tal como desde 9.500 a 11.000. Un ejemplo preferido de un polímero de este tipo es Acusol 460 NDP, disponible de Rohm & Haas que está basado en ácido maleico.

Preferiblemente, el poliacrilato sulfonado está presente en una cantidad que va desde 0,1 a 10% en peso, más preferiblemente desde 1 a 7% en peso, por ejemplo 1,5 a 5% en peso.

Convenientemente, el poliacrilato sulfonado tiene un peso molecular medio numérico comprendido en el intervalo que va desde aproximadamente 8.000 a 15.000, con más preferencia desde aproximadamente 10.000 a 14.000, tal como desde 11.000 a 13.000. Un ejemplo preferido de un polímero de este tipo es Acusol 588, disponible de Rohm & Haas.

El uso de polivinil-pirrolidona como ligante en tabletas detergentes es conocido, v.g., por WO2006/106332. Se conocen también derivados de N-alquilpirrolidona para uso en composiciones acuosas ácidas de limpieza antimicrobianas (véase WO2004/074417). GB 2.259.096 da a conocer derivados de pirrolidona en composiciones para lavado de vajillas.

Preferiblemente, el derivado de pirrolidona está presente en una cantidad que va desde 0,05 a 10% en peso, con más preferencia desde 0,1 a 1,5% en peso, v.g., 0,12 a 0,5% en peso, tal como 0,15 a 0,4% en peso.

Preferiblemente, el derivado de pirrolidona comprende un compuesto de alquil-pirrolidona, muy preferiblemente un compuesto de N-alquilpirrolidona. Un ejemplo especialmente preferido de un compuesto de este tipo es N-(n-octil)-2-pirrolidona.

De acuerdo con la invención, se ha encontrado que cuando el derivado de pirrolidona se utiliza en combinación con un agente tensioactivo aniónico, se obtienen resultados especialmente satisfactorios con respecto a la reducción del moteado en los artículos lavados con las composiciones en un lavavajillas. De acuerdo con ello, la composición comprende también un agente tensioactivo aniónico. El derivado de pirrolidona y el agente tensioactivo aniónico pueden añadirse como componentes separados a la composición o pueden añadirse como una mezcla pre-combinada. Agentes tensioactivos aniónicos preferidos son agentes tensioactivos de sulfato y en particular alquilestersulfatos, especialmente  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{16}$ -estersulfatos y muy especialmente  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{14}$  estersulfatos, tales como monododecilestersulfatos. Se prefiere utilizar las sales de sodio de estos agentes tensioactivos, aunque pueden utilizarse sales adecuadas cualesquiera.

Un ejemplo preferido de una mixtura derivado de pirrolidona/agente tensioactivo aniónico de este tipo es Easy-Wet<sup>(RTM)</sup> 20 disponible de ISP, que es una mixtura acuosa de 15-25% en peso N-(n-octil)-2-pirrolidona y 1-2% en peso de la sal de sodio del éster monododecílico de ácido sulfónico.

5 Típicamente, el agente tensioactivo aniónico está presente en una cantidad que va desde 0,005 a 1,5% en peso, más preferiblemente 0,01 a 0,5% en peso, tal como 0,02 a 0,2% en peso. De acuerdo con la invención, se prefiere que las composiciones comprendan 0,005 a 1,5% en peso de sulfato de alquiléter.

10 Generalmente, la composición detergente comprende un mejorador. Usualmente, el mejorador está presente una cantidad que va desde 0,1 a 80% en peso, más preferiblemente desde 25 a 35% en peso.

Preferiblemente, el mejorador comprende un mejorador no basado en fósforo. Se prefiere especialmente que el mejorador no basado en fósforo esté presente en una cantidad que va desde 1 a 80% en peso, más preferiblemente desde 25 a 35% en peso.

15 Ejemplos adecuados de mejoradores no basados en fósforo son mejoradores basados en amino-carboxilato, e incluyen ácido metil-glicina-diacético (MGDA) y/o ácido glutámico-N,N-diacético (GLDA) y/o sus sales.

20 La composición detergente debe encontrarse en la forma de un líquido o gel. Las composiciones de líquido o gel de acuerdo con la invención comprenden agua en una cantidad de 30-70% en peso, más preferiblemente 40-65% en peso, y muy preferiblemente 50-60% en peso. La composición detergente puede estar envasada en un material soluble en agua tal como un film soluble en agua, v.g., poli(alcohol vinílico).

25 La composición puede incorporar además materiales adyuvantes, tales como los aditivos o cargas usuales para detergentes, v.g., uno o más de los agentes siguientes: blanqueante, agente inhibidor de la corrosión, perfume, co-mejorador, agente tensioactivo, agente ligante, tinte, agente modificador de la acidez, adyuvante de dispersión, o enzima.

30 La composición detergente de la invención está destinada al uso como composición o aditivo detergente automático.

De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona el uso de una composición que comprende:-

- (a) un polímero hidrófobo,
- (b) un poliacrilato sulfonado,
- (c) un derivado de pirrolidona,
- (d) agente tensioactivo aniónico, y
- (e) 30-70% en peso de agua.

40 en un proceso de lavado automático de vajillas.

De acuerdo con lo anterior, las composiciones de la invención encuentran aplicación particular en aplicaciones de lavado automático de vajillas.

45 La invención se describirá a continuación con mayor detalle con referencia a los ejemplos. Ejemplos adicionales dentro del alcance de la presente invención serán evidentes para las personas expertas en la técnica.

Ejemplos

Ejemplo 1

50 Se preparó una formulación que tenía la composición siguiente:

<b>Materia prima</b>	<b>[% peso]</b>
Agua	58,58
Conservante	0,30
Cloruro de calcio deshidratado	0,08
Sulfato de cinc hexahidratado	0,32
Goma de xantano	0,50
Tinte	0,03

Materia prima	[% peso]
Agente tensioactivo no iónico (Plurafac <sup>(RTM)</sup> LF 4030) *1	1,50
GLDA tetrasódico	31,00
Amilasa	0,40
Proteasa	2,00
Polímero hidrófobo *2	2,30
Mixtura derivado de pirrolidona/agente tensioactivo aniónico *3	0,21
Poliacrilato sulfonado *4	2,48
Perfume	0,30
	100,00

\*1 Agente tensioactivo no iónico de alcoxilato de alcohol graso, disponible de BASF, Alemania.

5 \*2 Polímero basado en ácido maleico modificado hidrófobamente con un peso molecular medio numérico de aproximadamente 10.000, disponible de Rohm & Haas como Acusol<sup>(RTM)</sup> 460 NDP.

\*3 Una mixtura de 15-25% en peso de N-(n-octil)-2-pirrolidona y 1-2% en peso de monododecil-estersulfato de sodio, disponible de ISP como Easy-Wet<sup>(RTM)</sup> 20.

10 \*4 Disponible de Rohm & Haas como Acusol<sup>(RTM)</sup> 588, que tiene un peso molecular de aproximadamente 12.000.

15 El Ejemplo 1 se testó contra una composición comercialmente disponible que contiene fósforo en un proceso de lavado automático de vajillas. Ambas composiciones se testaron utilizando una bolsita soluble en agua que contenía una cantidad especificada (véase la tabla) de una composición líquida.

20 Para las condiciones de test, se utilizó una máquina GE GSD4800J01WW y se operó de acuerdo con un programa normal de lavado y secado en caliente. El agua utilizada en la máquina tenía una dureza de 160-180 ppm y una temperatura de 49°C. No se utilizó adyuvante de aclarado alguno, y los resultados se evaluaron utilizando los criterios siguientes después de cinco ciclos de lavado:

Formación de film: registros 1-5 (5 = formación intensa de film; 1 = ausencia de film). Moteado: registros 1-5 (5 = completamente cubierto; 1 = ausencia de motas).

Producto	Composición Comercialmente Disponible que Contiene Fósforo (24,3 g)	Ejemplo 1 (21,5g)
Moteado	3,8	3,0
Formación de film	1,7	1,8

25 La composición de inventiva exhibe un mejor comportamiento de moteado y comportamiento comparable de formación de film a una composición comercialmente disponible que contiene fósforo.

#### 30 Ejemplo 2

Se testó una formulación de acuerdo con la invención (Ejemplo 1) contra una composición comercialmente disponible que contenía fósforo en un proceso automático de lavado de vajillas. Ambas composiciones se testaron utilizando una bolsita soluble en agua que contenía una cantidad (véase la tabla) de una composición líquida.

35 Para las condiciones de test, se utilizó una máquina GE GSD4800J01WW y se operó de acuerdo con un programa normal de lavado y secado en caliente. El agua utilizada en la máquina tenía una dureza de 9°dH y una temperatura de 49°C. No se utilizó adyuvante de aclarado alguno, y los resultados se evaluaron utilizando los numerosos criterios después de cuatro ciclos de lavado:

40

ES 2 445 441 T3

Producto	Composición Comercialmente Disponible que Contiene Fósforo (24,3 g)		Ejemplo 1 (21,5g)	
		±		±
<b>Manchas blanqueables</b>	4,3		4,4	
TÉ	4,3	0,29	4,4	0,25
	9,4		9,7	
<b>Almidón, desecado</b>				
COPOS DE AVENA	9,0	-	9,5	0,20
MEZCLA DE ALMIDÓN (200mg)	9,8	0,12	9,9	0,12
<b>Proteína desecada</b>	7,7		7,4	
CARNE DESMENUZADA	10,0	-	9,9	0,25
YEMA DE HUEVO, HUEVO	5,7	0,40	5,2	0,34
YEMA/LECHE	7,4	0,45	7,1	0,21
<b>Manchas Quemadas</b>	7,1		7,1	
LECHE	7,1	0,10	7,1	0,29
<b>Promedio</b>		7,1		7,1

La composición de acuerdo con la invención exhibe eficiencia comparable frente a un amplio espectro de manchas cuando se compara con una composición comercialmente disponible que contiene fósforo.

5

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición detergente exenta de fosfato en estado líquido o de gel para lavado automático de vajillas que comprende:-  
5
- (a) un polímero hidrófobo,
  - (b) un poliacrilato sulfonado,
  - (c) un derivado de pirrolidona,
  - (d) agente tensioactivo aniónico, y  
10
  - (e) 30-70% en peso de agua.
2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el polímero hidrófobo está presente en una cantidad de 0,1 a 10% en peso.
- 15 3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde el polímero hidrófobo comprende un polímero basado en ácido carboxílico modificado hidrófobamente.
4. Una composición de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el polímero hidrófobo es un polímero basado en ácido maleico modificado hidrófobamente.  
20
5. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero hidrófobo tiene un peso molecular medio numérico comprendido en el intervalo que va desde 8.000 a 15.000.
6. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el poliacrilato sulfonado está presente en una cantidad que va desde 0,1 a 10% en peso,  
25
7. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el poliacrilato sulfonado tiene un peso molecular medio numérico comprendido en el intervalo de 8.000 a 15.000.
- 30 8. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el derivado de pirrolidona está presente en una cantidad que va desde 0,05 a 10% en peso.
9. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el derivado de pirrolidona comprende un compuesto de alquil-pirrolidona.  
35
10. Una composición de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el derivado de pirrolidona comprende un compuesto de N-alquil-pirrolidona.
11. Una composición de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el compuesto de N-alquil-pirrolidona comprende N-(n-octil)-2-pirrolidona.  
40
12. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agente tensioactivo aniónico comprende un alquil-estersulfato.
- 45 13. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición comprende 0,005 a 1,5% en peso de agente tensioactivo aniónico.
14. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición comprende 0,005 a 1,5% en peso de alquil-estersulfato y un compuesto de N-alquil-pirrolidona.  
50
15. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición detergente comprende un mejorador no basado en fósforo.
16. Una composición de acuerdo con la reivindicación 15, en donde el mejorador no basado en fósforo está presente en una cantidad que va desde 0,1 a 80% en peso.  
55
17. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15 ó 16, en donde el mejorador comprende ácido metil-glicina-diacético y/o ácido glutámico-N,N-diacético y/o sus sales.
- 60 18. Un artículo que comprende una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, envasado en un material de film soluble en agua.

19. El uso de una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, o un artículo de acuerdo con la reivindicación 18, en un proceso de lavado automático de vajillas.