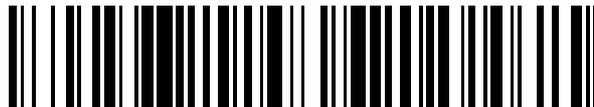


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 483 732**

51 Int. Cl.:

**C11D 17/00** (2006.01)

**C11D 3/37** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2010 E 10770995 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014 EP 2488623**

54 Título: **Formulación de detergente de dosis discreta o única**

30 Prioridad:

**13.10.2009 EP 09012898**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**07.08.2014**

73 Titular/es:

**CLARIANT S.A. (50.0%)  
Av. das Nações Unidas, n 18001, Santa Amaro  
04795-100 São Paulo, SP , BR y  
CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (50.0%)**

72 Inventor/es:

**LOEFFLER, MATTHIAS;  
HORIKOSHI, ERNESTO, IWAO;  
KUME, GUSTAVO y  
COIMBRA, ANA, REGINA**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 483 732 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

Formulación de detergente de dosis discreta o única.

La presente invención se refiere a formulaciones de detergente de dosis discreta o única que comprenden copolímeros A especiales, a un procedimiento para la preparación de estas formulaciones de detergente de dosis discreta o única y a un método para tratar vajilla o vasos en un lavavajillas usando las denominadas formulaciones de detergente de dosis discreta o única.

Se ha demostrado que los polímeros a base de acriloidimetiltaurato son agentes que imparten consistencia útiles en formulaciones líquidas. La patente europea EP 400/583 describe composiciones líquidas de lavado y limpieza que comprenden polímeros de acriloidimetiltaurato. La patente europea EP 1 477 553 describe formulaciones ácidas que comprenden dichos polímeros. Sin embargo, incluso los productos líquidos comercialmente disponibles, relativamente muy concentrados presentan normalmente una gran cantidad de agua que conduce a altos costes de transporte etc. Además, el usuario tiende a sobredosificar dichos concentrados en la práctica que a su vez presenta una influencia negativa sobre el medio ambiente.

Además, si se formulan productos como sólidos tales como polvos o gránulos, el consumidor final tiene que usar agentes auxiliares de dosificación para medir la cantidad de sólido que se tiene que usar para la aplicación deseada con el riesgo intrínseco de contacto de la piel con el producto concentrado.

De acuerdo con esto, las formulaciones tanto líquidas como sólidas tales como detergentes presentan la desventaja de que la dosificación exacta, ecológicamente segura y repetible es difícil que la consiga el consumidor final. Esto es una desventaja desde la perspectiva de la aplicación compatible con el medio ambiente.

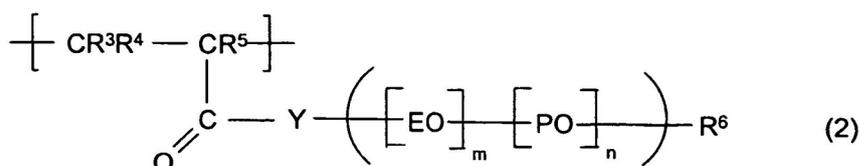
Las composiciones de detergente en formas de dosificación discretas o únicas tales como en forma de comprimido se conocen en la técnica. Se entiende que las composiciones de detergente en dicha forma presentan diversas ventajas en comparación con las composiciones de detergente en forma de polvos o gránulos, por ej., dosificación, manipulación, transporte y almacenamiento, más fáciles. Los comprimidos de detergente se preparan lo más comúnmente mezclando previamente los componentes de una composición de detergente y formando los componentes de detergente premezclados en un comprimido usando cualquier equipo adecuado, preferiblemente una prensa para comprimidos. Los comprimidos se forman típicamente por compresión de los componentes de la composición de detergente a fin de que los comprimidos producidos sean suficientemente robustos para poder resistir la manipulación y el transporte sin sustentar daño. Además de ser robustos, los comprimidos también deben disolverse lo suficientemente rápido a fin de que los componentes del detergente se liberen en el agua de lavado tan pronto como sea posible al comienzo del ciclo de lavado.

La patente internacional WO 2009/024780 se refiere a formulación de detergente de dosis unitaria (comprimido) adecuada para tratar vajilla o utensilios de cocina en un lavavajillas, presentando dicho comprimido buena estabilidad física y buenas características de disolución durante el ciclo de lavado principal. El comprimido de D1 comprende un copolímero que comprende un monómero seleccionado del grupo que consiste en vinil lactamas y vinil amidas y un monómero de acrilamida sulfonada.

Sin embargo, existe una dicotomía por que a medida que se aumenta la fuerza de compresión, la velocidad de disolución de los comprimidos llega a ser más reducida.

Por lo tanto, el objeto que se tiene que resolver por la presente invención fue proporcionar una forma de dosificación almacenable para detergentes, preferiblemente para aplicaciones de autolavado, que pueden estar presentes en una forma muy concentrada y se pueden usar de una manera simple y segura por el consumidor sin ninguna de las desventajas mencionadas anteriormente.

Sorprendentemente, ahora se ha descubierto que este objeto se resuelve mediante formulaciones de detergente de dosis discreta o única presentes en la forma de un comprimido y que comprenden uno o más copolímeros A que a su vez comprenden a2) de desde 1 a 50% en peso de una o más de las unidades estructurales repetitivas de la fórmula (2)



donde

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son, independientemente entre sí, hidrógeno o metilo,

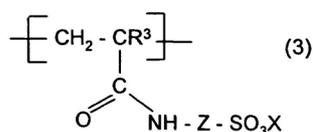
R<sup>6</sup> es hidrógeno o un radical hidrocarbonado (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) n-alifático, isoalifático, olefinico, cicloalifático, arilalifático o aromático,

5 Y es O o NH y

m y n son los coeficientes estequiométricos relativos a las unidades de óxido de etileno (EO) y unidades de óxido de propileno (PO) y son, independientemente entre sí, de desde 0 a 50 donde la suma de m y n deben ser de promedio ≥ 1 y la distribución de las unidades de EO y PO sobre la cadena de -[EO]<sub>m</sub>-[PO]<sub>n</sub>- puede ser aleatoria, de tipo bloque, alterna o tipo gradiente,

10 y

b) de desde 49,99 a 98,99% en peso de una o más de las unidades estructurales repetitivas de la fórmula (3)



donde

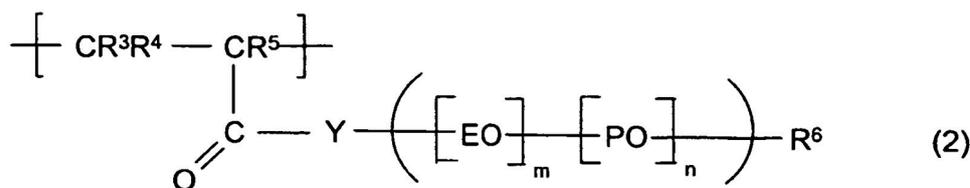
R<sup>3</sup> es hidrógeno o metilo,

15 Z es alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) y

X se selecciona del grupo que consiste en: H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>++</sup>/2, Ca<sup>++</sup>/2, Al<sup>+++</sup>/3, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, monoalquilamonio, dialquilamonio, trialquilamonio y tetraalquilamonio, donde los grupos alquilo en estos iones amonio comprenden, independientemente entre sí, de desde 1 a 30 átomos de carbono.

20 Por lo tanto, la invención proporciona formulaciones de detergente de dosis discreta o única presentes en la forma de un comprimido y que comprenden uno o más copolímeros A que comprenden

a2) de desde 1 a 50% en peso de una o más de las unidades estructurales repetitivas de la fórmula (2)



donde

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son, independientemente entre sí, hidrógeno o metilo,

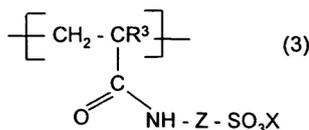
25 R<sup>6</sup> es hidrógeno o un radical hidrocarbonado (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) n-alifático, isoalifático, olefinico, cicloalifático, arilalifático o aromático,

Y es O o NH y

30 m y n son los coeficientes estequiométricos relativos a las unidades de óxido de etileno (EO) y unidades de óxido de propileno (PO) y son, independientemente entre sí, de desde 0 a 50 donde la suma de m y n deben ser de promedio ≥ 1 y la distribución de las unidades de EO y PO sobre la cadena de -[EO]<sub>m</sub>-[PO]<sub>n</sub>- puede ser aleatoria, de tipo bloque, alterna o tipo gradiente,

y

b) de desde 49,99 a 98,99% en peso de una o más de las unidades estructurales repetitivas de la fórmula (3)



donde

R<sup>3</sup> es hidrógeno o metilo,

Z es alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) y

- 5 X se selecciona del grupo que consiste en: H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>++</sup>/2, Ca<sup>++</sup>/2, Al<sup>+++</sup>/3, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, monoalquilamonio, dialquilamonio, trialquilamonio y tetraalquilamonio, donde los grupos alquilo en estos iones amonio comprenden, independientemente entre sí, de desde 1 a 30 átomos de carbono.

- 10 Las formulaciones de detergente de dosis discreta o única inventivas están presentes en la forma de un comprimido. A diferencia de polvos o gránulos las formulaciones de detergente de dosis discreta o única inventivas presentan un peso mayor comparado con el material en forma de partículas único del polvo o gránulo. Preferiblemente, el peso de las formulaciones de detergente de dosis discretas o únicas inventivas, es decir, de los objetos únicos tales como un comprimido único, es 1,0 g o más.

- 15 Las formulaciones de detergente de dosis discreta o única inventivas poseen estabilidad, robustez e integridad de producto mejoradas junto con excelentes características de disolución. Además muestran efectos de aclarado ventajosos cuando se aplican en lavavajillas y reducen las fuerzas de adhesión entre la superficie de la vajilla o los vasos y alimento adherido.

Los copolímeros A y su preparación se describen por ej., en las patentes europeas EP 1 116 733 y EP 1 069 142.

Los copolímeros A comprenden unidades estructurales de las fórmulas (2) y (3) y unidades estructurales opcionalmente adicionales.

- 20 En una realización preferida de la invención los copolímeros A comprenden unidades estructurales de las fórmulas (2) y (3) y no son reticulados.

En una realización preferida más de la invención los copolímeros A comprenden unidades estructurales de las fórmulas (2) y (3) y son reticulados.

- 25 En una realización preferida más de la invención los copolímeros A comprenden de desde 2 a 30% en peso, preferiblemente de desde 3 a 20% en peso y en particular preferiblemente de desde 3 a 15% en peso, de una o más unidades estructurales de la fórmula (2), y de desde 69,5 a 97,5% en peso, preferiblemente de desde 79,5 a 96,5% en peso y en particular preferiblemente de desde 84,5 a 96,5% en peso, de una o más unidades estructurales de la fórmula (3).

- 30 En una realización preferida más de la invención los copolímeros A comprenden de desde 1,1 a 50% en peso, preferiblemente de desde 2 a 30% en peso, en particular preferiblemente de desde 3 a 20% en peso y especialmente preferiblemente de desde 3 a 15% en peso, de una o más unidades estructurales de la fórmula (2) y de desde 50 a 98,9% en peso, preferiblemente de desde 70 a 98% en peso, en particular preferiblemente de desde 80 a 97% en peso y especialmente preferiblemente de desde 85 a 97% en peso, de una o más unidades estructurales de la fórmula (3).

- 35 Los copolímeros A pueden ser o no reticulados o reticulados.

En una realización preferida de la invención los copolímeros A son reticulados. En este caso comprenden preferiblemente de desde 0,01 a 8% en peso, en particular preferiblemente de desde 0,2 a 3% en peso y especialmente preferiblemente de desde 0,5 a 2% en peso de una o más estructuras de reticulación que se originan de uno o más monómeros con al menos dos dobles enlaces olefínicos.

- 40 Uno o más monómeros con al menos dos dobles enlaces olefínicos se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en: acrilato de alilo, metacrilato de alilo, diacrilato de tetraetilenglicol, triacrilato de trimetilpropano, trimetacrilato de trimetilpropano, dipropilenglicol dialil éter, poliglicol dialil éter, hidroquinona dialil éter, trimetilpropano dialil éter, tetraaliloxietano, trietilenglicol divinil éter u otros alil o vinil éteres de alcoholes polifuncionales, trialilamina, metilbisacrilamida y divinilbenceno.

- 45 Se da preferencia particular a acrilato de alilo, metacrilato de alilo, triacrilato de trimetilpropano y/o trimetacrilato de trimetilpropano.

- 5 En una realización preferida más de la invención los copolímeros A poseen un peso molecular  $M_p$  de desde  $10^3$  a  $10^9$  g/mol. En particular preferiblemente los copolímeros A poseen un peso molecular  $M_p$  de desde  $10^4$  a  $10^7$  g/mol y especialmente preferiblemente los copolímeros A poseen un peso molecular  $M_p$  de desde  $5 \cdot 10^4$  a  $5 \cdot 10^6$  g/mol.  $M_p$  es para los fines de esta invención en general para determinarse por GPC (cromatografía de permeación en gel) frente a ácido poliestirenosulfónico.
- En una realización preferida más de la invención en una o más unidades estructurales de la fórmula (2)  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  son, independientemente entre sí, hidrógeno o metilo,  $R^6$  es un radical hidrocarbonado ( $C_8$ - $C_{22}$ ) n-alifático, isoalifático u olefínico, Y es O o NH, preferiblemente Y es O, n es 0 y m es 1 a 30.
- 10 En una realización preferida más de la invención en una o más unidades estructurales de la fórmula (3)  $R^3$  es hidrógeno o metilo, Z es alquileo- $C_4$ , preferiblemente Z es  $-C(CH_3)_2-CH_2-$  y X se selecciona del grupo que consiste en  $H^+$ ,  $Na^+$  y  $NH_4^+$ . En particular preferiblemente uno o más copolímeros A comprenden unidades estructurales de la fórmula (3) en la que  $R^3$  es hidrógeno, Z es  $-C(CH_3)_2-CH_2-$  y X es  $Na^+$ .
- 15 En una o más unidades estructurales repetitivas de la fórmula (3) X puede ser  $H^+$ . Si los copolímeros A comprenden una o más unidades estructurales repetitivas de la fórmula (3) en la que X es  $H^+$  el grado de neutralización de una o más unidades estructurales repetitivas de la fórmula (3) es preferiblemente 90% o más. Esto significa que X tiene un significado diferente de  $H^+$  en 90% en moles o más de una o más unidades estructurales repetitivas de la fórmula (3). Si los copolímeros A comprenden una o más unidades estructurales repetitivas de la fórmula (3) en la que X es  $H^+$  el grado de neutralización de una o más unidades estructurales repetitivas de la fórmula (3) en particular preferiblemente es 95% o más y especialmente preferiblemente es 98% o más.
- 20 En otra realización preferida de la invención todos los contraiones X en una o más unidades estructurales repetitivas de la fórmula (3) presentan un significado diferente de  $H^+$ , es decir, en esta realización preferida de la invención el grado de neutralización de una o más unidades estructurales repetitivas de la fórmula (3) es 100%.
- En una realización preferida más de la invención los copolímeros A consisten en una o más unidades estructurales de fórmula (2), una o más unidades estructurales de la fórmula (3) y opcionalmente una o más estructuras de reticulación que se originan de uno o más monómeros con al menos dos dobles enlaces olefínicos.
- 25 Las formulaciones de detergente de dosis discreta o única inventivas comprenden preferiblemente uno o más copolímeros A en una cantidad de desde 0,1 a 10% en peso, en particular preferiblemente en una cantidad de desde 0,5 a 7% en peso y especialmente preferiblemente en una cantidad de desde 2 a 5% en peso, basado en el peso total de la formulación de detergente de dosis discreta o única inventiva.
- 30 En una realización preferida de la invención las formulaciones de detergente de dosis discreta o única están presentes en forma de un comprimido multifase.
- En una realización preferida más de la invención las formulaciones de detergente de dosis discreta o única están recubiertas o encapsuladas, preferiblemente en hojas de polímero soluble en agua tales como hojas de alcohol polivinílico.
- 35 En una realización preferida más de la invención las formulaciones de detergente de dosis discreta o única están presentes en forma de sólidos en forma de partículas comprimidos.
- Las formulaciones de detergente de dosis discreta o única inventivas pueden comprender tensioactivos, reforzantes de la detergencia, enzimas, blanqueadores, activadores del blanqueo, catalizadores del blanqueo, portadores de álcali, polímeros orgánicos, sequestrantes de metales pesados, inhibidores de la corrosión, reguladores del pH, agentes para producir alteraciones y/o hidrótrofos. Dichos componentes son conocidos para los expertos en la materia.
- 40 Los tensioactivos adecuados en la presente memoria incluyen tensioactivos aniónicos, no iónicos y/o anfóteros, más especialmente tensioactivos no iónicos de baja formación de espuma. Dichos compuestos son preferiblemente alquil  $C_{12-18}$  polietilenglicol polipropilenglicol éteres que contienen hasta 25 moles de unidades de óxido de etileno y hasta 8 moles de unidades de óxido de propileno en la molécula. Sin embargo, también se pueden usar otros tensioactivos no iónicos de baja formación de espuma conocidos, incluyendo por ejemplo alquil  $C_{12-18}$  polietilenglicol polibutilenglicol éteres que contienen hasta 8 moles de unidades de óxido de etileno y hasta 8 moles de unidades de óxido de butileno en la molécula, éteres mixtos de polialquilenglicol taponado terminalmente con alquilo y el espumante, pero alquil  $C_{8-14}$  poliglucósidos ecológicamente atractivos con un grado de polimerización de
- 50 aproximadamente 1 a 4 y/o alquil  $C_{12-14}$  polietilenglicoles que contienen 3 a 8 unidades de óxido de etileno en la molécula. También son adecuados los tensioactivos de la familia de las glucamidas, por ejemplo alquil-N-metilglucamidas en que el resto alquilo emana preferiblemente de un alcohol graso  $C_{6-14}$ . Los tensioactivos descritos también se pueden usar de manera ventajosa en forma de mezclas, por ejemplo en forma de una mezcla de alquilpoliglucósido con etoxilatos de alcohol graso o una mezcla de glucamida con alquilpoliglucósidos.
- 55 Otros tensioactivos adecuados son alquilsulfatos, alquil éter sulfatos, alquilbencenosulfonatos,

alquilglicerilsulfonatos, alquil y alqueniilsulfonatos, alquiletoxicarboxilatos, N-acilsarcosinatos, N-aciltauratos y alquilsuccinatos y sulfosuccinatos, en los que el resto alquilo, alqueniilo o acilo es C<sub>5-20</sub>, preferiblemente C<sub>10-18</sub> y es además lineal o ramificado.

5 Los tensioactivos están presentes preferiblemente a un nivel de desde 0,2 a 30% en peso, en particular preferiblemente de desde 0,5 a 10% en peso y especialmente preferiblemente de desde 1 a 5% en peso, basado en el peso total de la formulación de detergente de dosis discreta o única inventiva.

10 Los reforzantes de la detergencia adecuados para uso en la presente memoria incluyen reforzantes de la detergencia solubles en agua tales como citratos, carbonatos y polifosfatos y reforzantes de la detergencia parcialmente solubles o insolubles en agua tales como silicatos y aluminosilicatos estratificados cristalinos inclusive de Zeolitas A, B, P, X, HS y MAP.

El reforzante de la detergencia está presente preferiblemente a un nivel de desde 1 a 80% en peso, en particular preferiblemente de desde 10 a 70% en peso y especialmente preferiblemente de desde 20 a 60% en peso, basado en el peso total de la formulación de detergente de dosis discreta o única inventiva.

15 Las enzimas adecuadas en la presente memoria incluyen celulasas bacterianas y fúngicas tales como Carezyme y Celluzyme (Novo Nordisk A/S); peroxidases; lipasas tales como Amano-P (Amano Pharmaceutical Co.), M 1 Lipase® y Lipomax® (Gist-Brocades) y Lipolase® y Lipolase Ultra® (Novo); cutinasas; proteasas tales como Esperase®, Alcalase®, Durazym® y Savinase® (Novo) y Maxatase®, Maxacal®, Properase® y Maxapem® (Gist-Brocades) y amilasas tales como Purafect Ox Am® (Genencor) y Termamyl®, Ban®, Fungamyl®, Duramyl® y Natalase® (Novo); Subtilisin® y mezclas de los mismos.

20 Las enzimas se añaden preferiblemente en la presente memoria como comprimidos, granulados o cogranulados a niveles preferiblemente en el intervalo de desde 0,0001 a 2% en peso de enzima pura, basado en el peso total de la formulación de detergente de dosis discreta o única inventiva.

25 Las formulaciones de detergente de dosis discreta o única inventivas pueden comprender blanqueadores o composiciones de blanqueo que consisten en uno o más blanqueadores y uno o más activadores del blanqueo a niveles preferiblemente de desde 0,1 a 30% en peso y en particular preferiblemente de desde 1 a 5% en peso, basado en el peso total de la formulación de detergente de dosis discreta o única.

Si hay, la cantidad de activador del blanqueo será preferiblemente de desde 0,1 a 60% en peso y en particular preferiblemente de desde 0,5 a 40% en peso, en base al peso total de la composición de blanqueo que consiste en blanqueador y activador del blanqueo.

30 Los blanqueadores a base de oxígeno adecuados son perborato de metal alcalino monohidratado y tetrahidratado y/o percarbonato de metal alcalino y persulfatos, persilicatos y percitratos de metal alcalino siendo el sodio el metal alcalino preferido. El uso de percarbonato de sodio presenta ventajas, especialmente en detergentes para lavavajillas, debido a que presenta un efecto favorable en particular sobre el comportamiento de corrosión de los vasos. De acuerdo con esto, el blanqueador a base de oxígeno es preferiblemente un percarbonato de metal  
35 alcalino y en particular preferiblemente percarbonato de sodio. Los ácidos peroxicarboxílicos conocidos, por ejemplo dodecanodiperácido o ácidos ftalimidopercarboxílico que se pueden sustituir opcionalmente en el radical aromático pueden estar presentes además de o, más en particular, como una alternativa al blanqueador a base de oxígeno. Por otra parte, la adición de pequeñas cantidades de estabilizantes del blanqueo conocidos, por ejemplo fosfonatos, boratos y metaboratos y metasilicatos y también sales de magnesio, tales como sulfato de magnesio, puede ser útil.

40 También se pueden usar mezclas de blanqueadores.

Los blanqueadores de peróxígeno tales como perboratos, percarbonatos, etc., se combinan preferiblemente con activadores del blanqueo, que conduce a la producción in situ en disolución acuosa (es decir, durante el procedimiento de lavado) del peroxiácido correspondiente al activador del blanqueo.

45 Se pueden usar activadores del blanqueo convencionales conocidos, es decir, compuestos que forman ácidos peroxocarboxílicos alifáticos que contienen preferiblemente 1 a 10 átomos de carbono y en particular que contienen preferiblemente 2 a 4 átomos de carbono y/u ácido perbenzoico opcionalmente sustituido en condiciones de perhidrólisis. Los activadores del blanqueo convencionales adecuados son sustancias que soportan grupos O- y/o N-acilo con el número de átomos de carbono mencionado y/u opcionalmente grupos benzoílo sustituidos. Los activadores del blanqueo convencionales preferidos son alquilendiaminas poliaciladas, en particular preferiblemente  
50 tetraacetiletilendiamina (TAED), derivados de triazina acilados, en particular preferiblemente 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en particular preferiblemente tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimididas, en particular preferiblemente N-nonanoilsuccinimida (NOSI), anhídridos carboxílicos, en particular preferiblemente anhídrido ftálico, alcoholes polihídricos acilados, en particular preferiblemente triacetina, diacetato de etilenglicol, 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano y el enol y también sorbitol y manitol acetilados y las  
55 mezclas de los mismos (SORMAN), derivados de azúcar acilados, en particular preferiblemente pentaacetilglucosa (PAG), pentaacetilfructosa, tetraacetilxilosa y octaacetilactosa y acetilados, opcionalmente N-alquilados, glucamina

y glucolactona y/o las lactamas N-aciladas, por ejemplo N-benzoilcaprolactama.

Los activadores del blanqueo muy preferidos son nonanoiloxibencenosulfonato (NOBS) y tetraacetilendiamina (TAED) y mezclas de los mismos.

5 Además de o en vez de los activadores del blanqueo convencionales mencionados anteriormente, pueden estar presentes complejos de metal de transición como los denominados catalizadores del blanqueo. Se describen compuestos de metal de transición adecuados por ej., en la patente de EE.UU. 6.015.784.

Las formulaciones de detergente de dosis discreta o única inventivas pueden comprender catalizadores del blanqueo, preferiblemente de desde 0,01 a 0,1% en peso, a base del peso total de la formulación de detergente de dosis discreta o única inventiva.

10 La formulación de detergente de dosis discreta o única inventiva puede comprender los portadores de álcali normales, por ejemplo silicatos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino y/o hidrogenocarbonatos de metal alcalino. Los portadores de álcali normalmente usados incluyen carbonatos, hidrogenocarbonatos y silicatos de metal alcalino con una relación molar  $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$  (M=átomo de metal alcalino) de 1:1 a 2,5:1. Los silicatos de metal  
15 alcalino pueden estar presentes preferiblemente en cantidades de hasta 40% en peso, basado en el peso total de la formulación de detergente de dosis discreta o única inventiva.

El sistema de portador alcalino usado preferiblemente en las formulaciones de detergente de dosis discreta o única inventivas es una mezcla de carbonato e hidrogenocarbonato, preferiblemente carbonato e hidrogenocarbonato de sodio, que preferiblemente está presente en una cantidad de hasta 50% en peso y en particular preferiblemente en una cantidad de desde 5 a 40% en peso, basado en el peso total de la formulación de detergente de dosis discreta o  
20 única inventiva. La relación de carbonato usado a hidrogenocarbonato usado varía según el valor de pH requerido por último.

Otros componentes adecuados en la presente memoria incluyen polímeros orgánicos con propiedades dispersantes, antiredeposición, de liberación de suciedad u otras propiedades de detergencia. Estos polímeros orgánicos se usan preferiblemente a niveles de desde 0,1 a 30% en peso, en particular preferiblemente de desde 0,5 a 15% en peso y  
25 especialmente preferiblemente de desde 1 a 10% en peso, basado en el peso total de la formulación de detergente de dosis discreta o única inventiva.

Los secuestrantes de metales pesados son adecuados para uso en la presente memoria a niveles preferiblemente de desde 0,005 a 20% en peso, en particular preferiblemente de desde 0,1 a 10% en peso, especialmente preferiblemente de desde 0,25 a 7,5% en peso y extraordinariamente preferiblemente de desde 0,5 a 5% en peso, basado en el peso total de la formulación de detergente de dosis discreta o única inventiva, por ejemplo dietilentiainopenta(metilenofosfonato), etilendiaminotetra(metilenofosfonato),  
30 hexametilendiaminotetra(metilenofosfonato), etilenodifosfonato, hidroxietileno-1,1-difosfonato, nitrilotriacetato, etilendiaminotetraacetato, etilendiamino-N,N'-disuccinato en sus formas de sal y de ácido libre.

Las formulaciones de detergente de dosis discreta o única inventivas pueden comprender un inhibidor de la corrosión tal como agentes de recubrimiento de plata orgánicos a niveles preferiblemente de desde 0,05 a 10% en peso y en particular preferiblemente de desde 0,1 a 5% en peso, basado en el peso total de la formulación inventiva de detergente de dosis discreta o única (especialmente parafinas tales como Winog 70 vendidas en Wintershall, Salzbergen, Alemania), compuestos inhibidores de la corrosión que contienen nitrógeno (por ejemplo benzotriazol y benzimidazol) y compuestos de Mn (II), preferiblemente sales de Mn (II) de ligandos orgánicos, a niveles preferiblemente de desde 0,005 a 5% en peso, en particular preferiblemente de desde 0,01 a 1% en peso y especialmente preferiblemente de desde 0,02 a 0,4% en peso, basado en el peso total de la formulación inventiva de  
40 detergente de dosis discreta o única.

Para establecer un valor de pH deseado que no esté establecido de manera automática por la mezcla de los demás componentes, las formulaciones de detergente de dosis discreta o única inventivas pueden comprender ácidos compatibles con el sistema y compatibles con el medio ambiente, preferiblemente ácido cítrico, ácido acético, ácido tartárico, ácido málico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido succínico, ácido glutárico y/o ácido adípico y también ácidos minerales, preferiblemente ácido sulfúrico o hidrogenosulfatos o bases de metal alcalino, preferiblemente hidróxidos de amonio o metales alcalinos. Los reguladores del pH tales como éstos pueden estar presentes en las formulaciones de detergente de dosis discreta o única inventivas en cantidades de preferiblemente no más del 10%  
50 en peso y en particular preferiblemente en cantidades de desde 0,5 a 6% en peso, basado en el peso total de la formulación inventiva de detergente de dosis discreta o única.

Para conseguir una disolución más rápida la formulación inventiva de detergente de dosis discreta o única también puede comprender un destructor, por ejemplo una mezcla de compuestos tales como un ácido y una base que entran en efervescencia cuando están en presencia de agua. Un destructor adecuado es una mezcla de un ácido tal como ácido cítrico y un carbonato o bicarbonato tal como carbonato de sodio o bicarbonato de sodio.  
55

Se seleccionan hidrótrópos preferiblemente del grupo que consiste en alquilarilsulfonatos y arilsulfonatos y en

particular preferiblemente de cumenosulfonato, toluenosulfonato y xilenosulfonato y mezclas de los mismos.

La disolución acuosa, preferiblemente la disolución acuosa al 1% en peso, de las formulaciones de detergente de dosis discreta o única inventivas en el lavavajillas presenta preferiblemente un pH de desde 7 a 13, en particular preferiblemente un pH de desde 8 a 12 y especialmente preferiblemente un pH de desde 9 a 11.

- 5 Las formulaciones de detergente de dosis discreta o única inventivas se preparan preferiblemente por mezcla de todos los ingredientes en un mezclador y comprimiendo o formado comprimidos de la mezcla resultante en dispositivos adecuados tales como prensas para comprimidos convencionales, por ejemplo prensas excéntricas o prensas rotatorias, preferiblemente bajo presiones de desde  $200 \cdot 10^5$  a  $1.500 \cdot 10^5$  Pa. Los comprimidos resistentes a la fractura que aún se disuelven suficientemente rápido en las condiciones en uso con resistencias a la flexión de normalmente por encima de 150 N se obtienen fácilmente de esta manera.

Por lo tanto, la invención proporciona además un procedimiento para la preparación de formulaciones de detergente de dosis discreta o única inventivas que comprenden la etapa de mezclar todos los ingredientes en un mezclador y comprimir o formar comprimidos de la mezcla resultante.

- 15 En una realización preferida de la invención las formulaciones de detergente de dosis discreta o única inventivas pesan de desde 15 a 40 g y preferiblemente de desde 20 a 30 g, preferiblemente para un diámetro de desde 35 a 40 mm y preferiblemente están presentes en forma de comprimidos.

Las formulaciones de detergente de dosis discreta o única inventivas son adecuadas en particular para tratar vajilla o vasos en lavavajillas.

- 20 Por lo tanto, la invención proporciona además un método para tratar vajilla o vasos en un lavavajillas que comprende la etapa de disolver una formulación de detergente de dosis discreta o única inventiva en agua y poniendo en contacto la superficie de la vajilla o los vasos con esta disolución.

Preferiblemente este método inventivo comprende una etapa de limpieza y/o una de aclarado y en particular preferiblemente una etapa de limpieza y/o una de aclarado.

- 25 Debido a las fuerzas de adhesión entre la superficie de la vajilla o los vasos y el alimento adherido tal como en forma de incrustación de alimento la eliminación del alimento en los lavavajillas con frecuencia es incompleta o requiere excesivo tratamiento tal como tiempos de lavado más prolongados y/o temperaturas superiores etc. cuando se usan formulaciones de detergente de la técnica anterior.

Sin embargo, se encontró que las formulaciones de detergente de dosis discreta o única inventivas cuando se usan en lavavajillas reducen las fuerzas de adhesión entre la superficie de la vajilla o los vasos y el alimento.

- 30 El alimento que se adhiere a la vajilla o los vasos después de que se han tratado una vez con las formulaciones de detergente de dosis discreta o única inventivas en un lavavajillas se adhiere menos fuertemente a la vajilla o los vasos y así, se puede eliminar más fácilmente en los ciclos de lavado siguientes proporcionando un efecto de limpieza la siguiente vez.

- 35 Sin desear estar limitados a esta teoría se cree que los copolímeros A aplicados en el método inventivo crean una capa protectora en la superficie de la vajilla o los vasos que reduce las fuerzas de adhesión entre la superficie de la vajilla o los vasos y el alimento.

- 40 Las formulaciones de detergente de dosis discreta o única inventivas se pueden usar tanto en lavavajillas domésticos como en lavavajillas institucionales. Se añaden a mano o mediante dispensadores adecuados. Las concentraciones en uso en el agua de lavado son preferiblemente de desde 1 a 8 g/l y en particular preferiblemente de desde 2 a 5 g/l.

Un programa de lavado a máquina se aumenta en general y se termina por unos aclarados intermedios con agua clara después del ciclo de lavado principal y un aclarado final con un agente auxiliar de aclarado convencional. Usando las formulaciones inventivas de detergente de dosis discretas o únicas, se obtienen platos completamente limpios e higiénicamente satisfactorios después de secado.

- 45 Los ejemplos a continuación sirven para ilustrar la invención con más detalle sin limitarla, sin embargo, a los mismos. Todos los porcentajes proporcionados en estos ejemplos son porcentajes en peso (% en peso).

En los siguientes ejemplos se describen formulaciones de detergente de dosis discretas o únicas inventivas que se tienen que usar en lavavajillas.

#### **Ejemplo A**

## ES 2 483 732 T3

Trifosfato de Pentasodio	25,0 %
Carbonato de Sodio	7,2 %
TAED	7,8 %
Sulfato de Sodio	2,4 %
Cloruro de Sodio	0,1 %
alcohol graso C <sub>10-18</sub> con 16 EO y 1 PO	14,1 %
Sokalan® CP5	12,4 %
Alcohol polivinílico	13,7 %
Sacarosa	10,8 %
Proteasa	0,16 %
Amilasa	0,14 %
Copolímero A (se selecciona uno de los Copolímeros 1 - 4)	3,0 %
Agua	añadir a 100 %

### **Ejemplo B**

Trifosfato de Pentasodio	23,0 %
Carbonato de Sodio	12,6 %
Peroxidicarbonato de Sodio	4,0 %
Agua	añadir a 100 %
TAED	5,0 %
PEG-90	4,5 %
Alcoholes, C <sub>12-18</sub> , 7 EO	19,5 %
Silicato de Sodio	12,5 %
PEG-4	0,5 %
Dietilentriaminpenta(metilenofosfonato)	7,0 %
Sulfato de Cinc	1,1 %
Subtilisin®	0,05 %
Benzotriazol	0,05 %
Copolímero A (se selecciona uno de los Copolímeros 1 – 4)	1,5 %
Complejo de Mn	0,05 %
Perfume	c. s.
Direct Blue 86	c. s.
Alfa-Amilasa	0,05 %
Amarillo Ácido 36	c. s.

## ES 2 483 732 T3

Benzisotiazolinona 0,05 %

### Ejemplo C

Trifosfato de Pentasodio	21,0 %
Carbonato de Sodio	7,5 %
Perborato de Sodio	4,5 %
Agua	añadir a 100 %
Alcoholes, C <sub>11</sub> , 8 EO, 2 PO	9,0 %
TAED	6,0 %
Alcoholes, C <sub>8-10</sub> , 22 EO	9,1 %
Silicato de Sodio	10,5 %
Etidronato de Disodio	6,0 %
Proteasa	0,05 %
PEG-80	12,0 %
Amilasa	0,05 %
PEG-8	6,0 %
Copolímero A (se selecciona uno de los Copolímeros 1 - 4)	1,0 %
Perfume	c. s.
Colorante	c. s.

### Ejemplo D

Trifosfato de Pentasodio	26,0 %
Carbonato de Sodio	6,5 %
Perborato de Sodio	4,5 %
Agua	añadir a 100 %
Disilicato de Disodio	4,2 %
Alcoholes, C <sub>12-16</sub> , 2 EO, 5 PO	19,5 %
PEG-80	12,0 %
Silicato de Sodio	2,5 %
Glucosidasa	0,05 %
Sulfato de Sodio	3,0 %
Proteasa	0,05 %
Aceite de Parafina	4,5 %
Etidronato de Disodio	3,5 %
Benzotriazol	0,5 %

## ES 2 483 732 T3

Perfume	c. s.
Copolímero A (se selecciona uno de los Copolímeros 1 – 4)	3,0 %
Colorante	c. s.
Limoneno	c. s.

### Ejemplo E

Trifosfato de Pentasodio	23,0 %
Carbonato de Sodio	6,5 %
Peroxidocarbonato de Sodio	4,5 %
Alcoholes, C <sub>13-15</sub> , 2 EO, 5 PO	19,1 %
Sulfato de Sodio	2,5 %
Copolímero A (se selecciona uno de los Copolímeros 1 – 4)	0,5 %
Trideceth-7	2,0 %
Dipropilenglicol	6,0 %
TAED	5,5 %
Agua	añadir a 100 %
Silicato de Sodio	1,5 %
Proteasa	0,05 %
Glucosidasa	0,05 %
Glicerina	1,0 %
Óxido de Lauramina	3,0 %
C <sub>9-11</sub> Pareth-N (N = 3 a 8)	3,0 %
PEG-4	9,5 %
Perfume	c. s.
Dimeticona Sililato de Sílice	1,5 %
Benzotriazol	0,5 %
Carbonato de Magnesio	1,0 %
PEG-80	2,0 %
Dinitrato de (Acetato)Pentaaminocobalto	0,05 %
Colorante	c. s.
Geraniol	c. s.
Limoneno	c. s.

Preparación de los Ejemplos A a E:

Todos los ingredientes se mezclan juntos en un mezclador. Se forman comprimidos de las mezclas resultantes en prensas de comprimidos convencionales a una presión de  $750 \cdot 10^5$  Pa.

Cada una de las formulaciones según los Ejemplos A a E se han preparado con cada uno de los Copolímeros 1 a 4.

## ES 2 483 732 T3

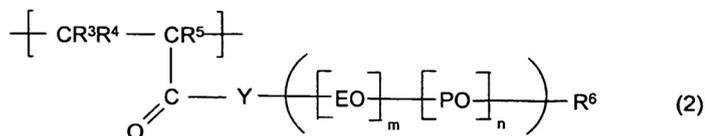
Nombres químicos de los ingredientes de los Ejemplos A a E.

C <sub>9-11</sub> Pareth	Alcoholes, C <sub>9-11</sub> , etoxilados  (relación molar promedio de 8 moles de EO)
Copolímero 1	Copolímero de acriloidimetiltaurato (83,3% en peso) y Genapol® T-250 metacrilato (16,7% en peso); sal de amonio; no reticulado; preparado según la patente europea EP 1 069 142
Copolímero 2	Copolímero de acriloidimetiltaurato (75,0% en peso) y Genapol® UD-80 metacrilato (25,0% en peso); sal de amonio; no reticulado; preparado según la patente europea EP 1 069 142.
Copolímero 3	Copolímero de acriloidimetiltaurato (74,1% en peso) y Genapol® T-250 metacrilato (24,7% en peso); sal de amonio; reticulado (1,2% en peso de metilenbisacrilamida); preparado según la patente europea EP 1 069 142.
Copolímero 4	Copolímero de Acriloidimetiltaurato con alquilamina como contraión; patente internacional WO 2009/083130, Ejemplo 22
Etidronato de Disodio	bisfosfonato
Genapol® T-250	alcohol graso (C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> ) poliglicol éter con 25 unidades de EO (óxido de etileno)
Genapol® UD-80	oxoalcohol C <sub>11</sub> poliglicol éter con 8 unidades de EO (óxido de etileno)
Complejo de Mn	[Mn (IV) <sub>2</sub> (μ-O) <sub>3</sub> (1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacilononano) <sub>2</sub> ] 2PF <sub>6</sub>
PEG-4	Polietilenglicol, 4 EO
PEG-8	Polietilenglicol, 8 EO
PEG-80	Polietilenglicol, 80 EO
PEG-90	Polietilenglicol, 90 EO
Sokalan® CP5	poli(ácido carboxílico)
Subtilisin®	Serina-Proteasa
TAED	tetraacetiletildiamina

REIVINDICACIONES

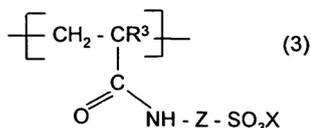
1. Una formulación de detergente de dosis discreta o única presente en la forma de un comprimido y que comprende uno o más copolímeros A que comprenden:

a2) de desde 1 a 50% en peso de una o más de las unidades estructurales repetitivas de la fórmula (2)



- 5 donde
- $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  y  $\text{R}^5$  son, independientemente entre sí, hidrógeno o metilo,
- $\text{R}^6$  es hidrógeno o un radical hidrocarbonado ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ ) n-alifático, isoalifático, olefinico, cicloalifático, arilalifático o aromático,
- 10 Y es O o NH y
- m y n son los coeficientes estequiométricos relativos a las unidades de óxido de etileno (EO) y unidades de óxido de propileno (PO) y son, independientemente entre sí, de desde 0 a 50, donde la suma de m y n debe ser de promedio  $\geq 1$  y la distribución de las unidades de EO y PO sobre la cadena de  $[\text{EO}]_m[\text{PO}]_n$  puede ser aleatoria, de tipo bloque, alterna o tipo gradiente,

- 15 y
- b) de desde 49,99 a 98,99% en peso de una o más de las unidades estructurales repetitivas de la fórmula (3)



- donde
- $\text{R}^3$  es hidrógeno o metilo,
- 20 Z es alquileo ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ ) y
- X se selecciona del grupo que consiste en:  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}/2$ ,  $\text{Ca}^{++}/2$ ,  $\text{Al}^{+++}/3$ ,  $\text{NH}_4^+$ , monoalquilamonio, dialquilamonio, trialquilamonio y tetraalquilamonio, donde los grupos alquilo en estos iones amonio comprenden, independientemente entre sí, de desde 1 a 30 átomos de carbono.

25 2. Una formulación de detergente de dosis discreta o única según la reivindicación 1, caracterizada por que uno o más copolímeros A comprenden de desde 0,01 a 8% en peso de una o más estructuras de reticulación que se originan de uno o más monómeros con al menos dos dobles enlaces olefínicos.

3. Una formulación de detergente de dosis discreta o única según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada por que los copolímeros A poseen un peso molecular  $M_w$  de desde  $10^3$  a  $10^9$  g/mol.

30 4. Una formulación de detergente de dosis discreta o única según a una o más de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que en una o más unidades estructurales de la fórmula (2)  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  y  $\text{R}^5$  son, independientemente entre sí, hidrógeno o metilo,  $\text{R}^6$  es un radical hidrocarbonado ( $\text{C}_8$ - $\text{C}_{22}$ ) n-alifático, isoalifático u olefinico, Y es O o NH, n es 0 y m es 1 a 30.

35 5. Una formulación de detergente de dosis discreta o única según una o más de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que en una o más unidades estructurales de la fórmula (3)  $\text{R}^3$  es hidrógeno o metilo, Z es alquileo  $-\text{C}_4$  y X se selecciona del grupo que consiste en  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{NH}_4^+$ .

6. Una formulación de detergente de dosis discreta o única según una o más de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que comprende uno o más copolímeros A en una cantidad de desde 0,1 a 10% en peso.

7. Procedimiento para la preparación de una formulación de detergente de dosis discreta o única según una o más de las reivindicaciones 1 a 6 que comprende la etapa de mezclar todos los ingredientes en un mezclador y comprimir o formar comprimidos con la mezcla resultante.
- 5 8. Un método para tratar vajilla o vasos en un lavavajillas que comprende la etapa de disolver una formulación de detergente de dosis discreta o única según una o más de las reivindicaciones 1 a 6 en agua y poniendo en contacto la superficie de la vajilla o los vasos con esta disolución.
9. Un método según la reivindicación 8, caracterizado por que comprende una etapa de limpieza y/o una de aclarado.