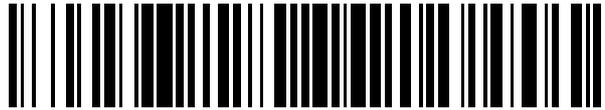


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 747 902**

51 Int. Cl.:

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

D06B 11/00 (2006.01)

D06F 35/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.07.2016 PCT/GB2016/052314**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.02.2017 WO17017455**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.07.2016 E 16747578 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019 EP 3328980**

54 Título: **Método, aparato de limpieza y utilización**

30 Prioridad:

29.07.2015 GB 201513346

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

12.03.2020

73 Titular/es:

**XEROS LIMITED (100.0%)
Unit 2 Evolution Advanced Manufacturing Park,
Whittle Way
Catcliffe, Rotherham S60 5BL, GB**

72 Inventor/es:

**BIRD, ROBERT ANDREW;
JENKINS, STEPHEN DEREK;
KLOKE, PHILIPP;
KNEISEL, SIMON;
SATHYANARAYANA, SHYAM y
SCHOEMER, MARTINA**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 747 902 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

Método, aparato de limpieza y utilización

5 **Descripción**

[0001] Esta invención se refiere a un método mejorado para la limpieza de un sustrato que es o comprende un material textil, especialmente un método para la limpieza de lavandería de sustratos sucios. Esta invención también se refiere a un aparato adecuado para realizar dicho método.

10

ANTECEDENTES

[0002] El uso de partículas de polímero en métodos de limpieza se conoce en la técnica. Por ejemplo, la publicación de patente PCT WO 2007/128962 describe un método para limpiar un sustrato sucio usando una multiplicidad de partículas poliméricas. Otras publicaciones de patentes PCT que tienen descripciones similares en relación con los métodos de limpieza incluyen: WO2012/056252, WO2014/006424; WO2015/0004444; WO2014/06425, WO 2012/035343 y WO2012/167545. El documento WO 2011/051140 describe un método para limpiar y/o acondicionar materiales de banda textil, en donde el material húmedo de banda textil a limpiar y/o acondicionar se pone en contacto con una fórmula que comprende a) al menos un cuerpo de polímero, b) una composición detergente, y c) peróxido de hidrógeno (H₂O₂).

15

20

[0003] Estos documentos de la técnica anterior describen un método para limpiar un sustrato sucio que ofrece varias ventajas sobre los métodos de lavado convencionales que incluyen: rendimiento de limpieza mejorado y/o consumo reducido de agua y/o consumo reducido de detergente y/o mejor baja temperatura (y, por lo tanto, limpieza de energía más eficiente).

25

[0004] Dicho esto, los presentes inventores dirigieron sus esfuerzos para lograr aún mejores características de rendimiento. En particular, los presentes inventores deseaban resolver uno o más de los siguientes problemas técnicos:

30

I. Para proporcionar un mejor rendimiento de limpieza;

II. Para proporcionar un rendimiento de limpieza bueno o mejorado junto con cantidades más pequeñas y/o formulaciones de detergente simplificadas;

35

III. Para proporcionar un rendimiento de limpieza que fuera más repetible y/o confiable;

IV. Para inhibir la transferencia de colorante (especialmente tinte) desde un sustrato y depositar sobre otro;

40

V. Para mantener los colores de los textiles más brillantes por más tiempo e inhibir el desvanecimiento del color que a menudo tiende a seguir a la limpieza repetida;

VI. Para evitar que la tierra limpia de un sustrato sucio se vuelva a depositar en el textil;

45

VII. Proporcionar una solución técnica que ofrezca una o más de las ventajas anteriores en muchos ciclos de limpieza.

[0005] Sin estar limitado por ninguna teoría, se observó sorprendentemente que cuando las partículas de limpieza comprendían una poliamida termoplástica y un material hidrófilo al menos parte del cual se encuentra dentro de la partícula de limpieza, los problemas técnicos anteriores podrían resolverse, al menos en parte. Esto fue particularmente sorprendente para los inventores porque no era del todo predecible que un material hidrofílico exhibiría algún efecto deseable cuando estuviera presente en una matriz de poliamida termoplástica. Además, no era del todo predecible que el material hidrofílico exhibiría efectos deseables durante muchos ciclos de lavado.

50

55 **DESCRIPCIÓN**

[0006] Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para limpiar un sustrato que es o comprende un textil, comprendiendo el método agitar el sustrato y una composición limpiadora que comprende:

60

i. partículas de limpieza que comprenden una poliamida termoplástica y un material hidrófilo al menos parte del cual se encuentra dentro de la partícula de limpieza, teniendo dichas partículas de limpieza un tamaño medio de partícula de 1 a 100 mm; y

ii. un medio líquido acuoso,

65

en donde el material hidrofílico es o comprende un tensioactivo, un inhibidor de transferencia de colorante (DTI) o un

adyuvante, o en donde el material hidrofílico es o comprende un poliéter.

[0007] Preferiblemente, la invención proporciona un método para la limpieza de múltiples cargas de lavado, en el que una carga de lavado comprende al menos un sustrato que es o comprende un material textil, comprendiendo el procedimiento agitar una primera carga de lavado y una composición de limpieza que comprende:

- i. partículas de limpieza que comprenden una poliamida termoplástica y un material hidrófilo al menos parte del cual se encuentra dentro de la partícula de limpieza, teniendo dichas partículas de limpieza un tamaño medio de partícula de 1 a 100 mm; y
- ii. un medio líquido

en donde dicho método comprende además los pasos de (a) recuperar dichas partículas de limpieza que comprenden dicha poliamida termoplástica y dicho material hidrofílico al menos parte del cual se encuentra dentro de dicha partícula de limpieza; (b) agitar una segunda carga de lavado que comprende al menos un sustrato y una composición limpiadora que comprende las partículas limpiadoras recuperadas de la etapa (a), en donde dicho sustrato es o comprende un textil; y (c) opcionalmente repetir los pasos (a) y (b) para cargas de lavado posteriores que comprenden al menos un sustrato que es o comprende un textil.

[0008] La limpieza de una carga de lavado individual comprende típicamente las etapas de agitación de la carga de lavado con dicha composición de limpieza en un aparato de limpieza para un ciclo de limpieza. Un ciclo de limpieza comprende típicamente uno o más pasos de limpieza discretos y opcionalmente uno o más pasos de tratamiento post-limpieza, opcionalmente uno o más pasos de enjuague, opcionalmente uno o más pasos de separación de la limpieza. partículas de la carga de lavado limpiada, opcionalmente uno o más pasos de secado y opcionalmente el paso de retirar la carga de lavado limpiada del aparato de limpieza.

[0009] Según la presente invención, las etapas (a) y (b) se pueden repetir al menos 1 hora, preferiblemente al menos 2 veces, preferiblemente al menos 3 veces, preferiblemente al menos 5 veces, preferiblemente al menos 10 veces, preferiblemente al menos 20 veces, preferiblemente al menos 50 veces, preferiblemente al menos 100 veces, preferiblemente al menos 200 veces, preferiblemente al menos 300 veces, preferiblemente al menos 400 al menos o preferiblemente al menos 500 veces.

[0010] Preferiblemente, la carga de lavado comprende al menos un sustrato sucio.

[0011] Preferiblemente, el medio líquido es un medio acuoso.

[0012] Como se señaló anteriormente, es sorprendente que las partículas de limpieza definidos en este documento retengan el material hidrófilo cuando se utiliza para limpiar múltiples cargas de lavado de sustrato(s) sucio(s) en un medio acuoso. Se apreciará que la recuperación y reutilización de las partículas de limpieza de acuerdo con el método de la presente invención para limpiar múltiples cargas de lavado no requieran la reintroducción o la nueva aplicación de material hidrofílico en o sobre la partícula de limpieza que comprende la poliamida termoplástica. Por lo tanto, en el método de la presente invención, el material hidrofílico no necesita reintroducirse o aplicarse nuevamente en o sobre las partículas de limpieza que comprenden la poliamida termoplástica entre cargas de lavado, es decir, antes de reutilizar la partícula de limpieza para limpiar una carga de lavado posterior.

SUSTRATO

[0013] El sustrato es preferiblemente un sustrato sucio. El suelo puede estar en forma de, por ejemplo, polvo, suciedad, alimentos, bebidas, productos animales como sudor, sangre, orina, heces, materiales vegetales como hierba y tintas y pinturas.

TEXTIL

[0014] El material textil puede estar en la forma de una prenda de vestir como un abrigo, chaqueta, pantalón, camisa, falda, vestido, puente, ropa interior, sombrero, bufanda, monos, pantalones cortos, trajes de baño, medias y trajes. El textil también puede tener la forma de una bolsa, cinturón, cortinas, alfombra, manta, sábana o una cubierta de muebles. El textil también puede tener la forma de un panel, lámina o rollo de material que luego se usa para preparar el artículo o artículos terminados.

[0015] El textil puede ser o comprender una fibra sintética, una fibra natural o una combinación de los mismos. El textil puede comprender una fibra natural que ha sufrido una o más modificaciones químicas.

[0016] Ejemplos de fibras naturales incluyen pelo (p. ej., lana), seda y algodón. Los ejemplos de fibras textiles sintéticas incluyen nylon (p. ej., nylon 6,6), acrílico, poliéster y mezclas de los mismos.

[0017] El textil es preferiblemente al menos parcialmente coloreado, más preferiblemente al menos en parte teñido.

[0018] El textil se puede teñir con un colorante de cuba, más preferiblemente un colorante azul VAT y especialmente un tinte de índigo. Se ha encontrado que la presente invención es especialmente adecuada para prevenir la transferencia de colorantes y/o el desvanecimiento del color de los textiles teñidos con estos colorantes. Un textil que a menudo se tiñe con estos tintes (p. ej., tinte índigo) es el denim.

[0019] El textil se puede teñir con un colorante directo. Ejemplos de colorantes directos incluyen Azul Directo 71, Negro Directo 22, Rojo Directo 81,1 y Naranja Directa 39.

[0020] El material textil puede comprender uno o más elementos que tienen diferentes colores en diferentes regiones del elemento y/o cuando dos o más materias textiles son limpiadas juntas, los textiles pueden comprender artículos que tienen diferentes colores.

[0021] El colorante puede estar unido químicamente al material textil. Los ejemplos de unión química incluyen enlaces covalentes, enlaces de hidrógeno y enlaces iónicos. Alternativamente, el tinte se puede adsorber físicamente sobre el textil.

[0022] Uno o más textiles se pueden limpiar simultáneamente por el método de acuerdo con el primer aspecto de la invención. El número exacto de textiles dependerá del tamaño de los textiles y la capacidad del aparato de limpieza utilizado.

[0023] El peso total de textiles secos limpiados al mismo tiempo es típicamente de 1 a 200 kg, más típicamente de 1 a 100 kg, aún más típicamente de 2 a 50 kg y especialmente de 2 a 30 kg.

PARTÍCULAS DE LIMPIEZA

[0024] Las partículas de limpieza pueden tener una masa media de desde aproximadamente 1 µg a aproximadamente 1000 mg, o de aproximadamente 1 µg a aproximadamente 700 mg, o de aproximadamente 1 µg a aproximadamente 500 mg, o de aproximadamente 1 µg a aproximadamente 300 mg, o de aproximadamente 1 µg a aproximadamente 150 mg, o de aproximadamente 1 µg a aproximadamente 70 mg, o de aproximadamente 1 µg a aproximadamente 50 mg, o de aproximadamente 1 µg a aproximadamente 35 mg, o de aproximadamente 10 µg a aproximadamente 30 mg, o de aproximadamente 12 µg a aproximadamente 25 mg, o de aproximadamente 10 µg a aproximadamente 800 mg, o de aproximadamente 20 µg a aproximadamente 700 mg, o de aproximadamente 50 µg a aproximadamente 700 mg, o de aproximadamente 70 µg a aproximadamente 600 µg de aproximadamente 20 µg a alrededor de 600 mg.

[0025] El volumen medio de las partículas de limpieza puede estar en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 500 mm³, de aproximadamente 5 a aproximadamente 275 mm³, a partir de aproximadamente 8 a aproximadamente 140 mm³, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 120 mm³, o al menos 40 mm³, por ejemplo de aproximadamente 40 a aproximadamente 500 mm³, o de aproximadamente 40 a aproximadamente 275 mm³.

[0026] Las partículas de limpieza tienen preferiblemente un tamaño medio de partícula de al menos 1 mm, más preferiblemente al menos 2 mm y especialmente al menos 3 mm.

[0027] Las partículas de limpieza tienen preferiblemente un tamaño de partícula promedio no más de 70 mm, más preferiblemente no más de 50 mm, incluso más preferiblemente no más de 40 mm, aún más preferiblemente no más de 30 mm, todavía más preferiblemente no más de 20 mm y lo más preferiblemente no más de 10 mm.

[0028] Preferiblemente, las partículas de limpieza tienen un tamaño medio de partícula de 1 a 20 mm, más preferiblemente de 1 a 10 mm.

[0029] Las partículas de limpieza que ofrecen una efectividad especialmente prolongada durante un número de ciclos de lavado son los que tienen un tamaño medio de partícula de al menos 5 mm, preferiblemente de 5 a 10 mm.

[0030] Los tamaños de partículas mencionados anteriormente proporcionan especialmente buen rendimiento de limpieza mientras que se permite también que las partículas de limpieza sean fácilmente separables del sustrato al final del método de limpieza.

[0031] El tamaño medio de partícula es preferiblemente un promedio en número. La determinación del tamaño medio de partícula se realiza preferiblemente midiendo el tamaño de partícula de al menos 10, más preferiblemente al menos 100 partículas de limpieza y especialmente al menos 1000 partículas de limpieza.

[0032] El tamaño es preferiblemente la mayor dimensión lineal (la longitud). Para una esfera, esto equivale al diámetro. El tamaño se determina preferiblemente usando pinzas Vernier.

[0033] Las partículas de limpieza comprenden una poliamida termoplástica. Un termoplástico como se usa en el presente documento significa preferiblemente un material que se vuelve blando cuando se calienta y duro cuando se enfría. Esto debe distinguirse de los termoestables (p. ej., gomas) que no se ablandarán al calentar. Un termoplástico

más preferido es el que se puede usar en la composición y extrusión de fusión en caliente.

[0034] La poliamida termoplástica es preferiblemente o comprende una poliamida alifática o aromática, más preferiblemente es o comprende una poliamida alifática.

[0035] Las poliamidas preferidas son aquellas cadenas alifáticas que comprenden, especialmente cadenas alifáticas C₄-C₁₆, C₄-C₁₂ y C₄-C₁₀.

[0036] La poliamida tiene preferiblemente una solubilidad en agua de no más de 1% en peso, más preferiblemente no más de 0,1% en peso en agua y más preferiblemente la poliamida es insoluble en agua. Preferiblemente, el agua tiene un pH 7 y una temperatura de 20°C mientras se realiza la prueba de solubilidad. La prueba de solubilidad se realiza preferiblemente durante un período de 24 horas. La poliamida preferiblemente no es degradable. Por las palabras "no degradable" se entiende preferiblemente que la poliamida es estable en agua sin mostrar una tendencia apreciable a disolverse o hidrolizarse. Por ejemplo, la poliamida no muestra una tendencia apreciable a disolverse o hidrolizarse durante un período de 24 horas en agua a pH 7 y a una temperatura de 20°C. Preferiblemente, una poliamida no muestra una tendencia apreciable a disolverse o hidrolizarse si no más de aproximadamente 1% en peso, preferiblemente no más de aproximadamente 0,1% en peso y preferiblemente ninguna de las poliamidas se disuelve o hidroliza, preferiblemente en las condiciones definidas anteriormente.

[0037] Poliamidas termoplásticas preferidas son o comprenden Nylons. Los Nylon preferidos incluyen Nylon 4,6, Nylon 4,10, Nylon 5, Nylon 5,10, Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 6/6,6, Nylon 6,6/6,10, Nylon 6,10, Nylon 6,12, Nylon 7, Nylon 9, Nylon 10, Nylon 10,10, Nylon 11, Nylon 12, Nylon 12,12 y copolímeros o mezclas de los mismos. De estos, se prefieren Nylon 6, Nylon 6,6 y Nylon 6,10 y copolímeros o mezclas de los mismos. Se apreciará que estas calidades de poliamidas de nylon no son degradables, en donde la palabra degradable es preferiblemente como se definió anteriormente.

[0038] La poliamida puede ser cristalina o amorfa o una mezcla de las mismas.

[0039] Otros polímeros pueden estar presentes además de la poliamida.

[0040] La poliamida puede ser lineal, ramificada o parcialmente reticulada (a condición de que la poliamida es todavía de carácter termoplástico), más preferiblemente la poliamida es lineal.

[0041] partículas de la limpieza tienen preferiblemente una densidad media de más de 1 g/cm³, más preferiblemente mayor que 1,1 g/cm³ mayor e incluso más preferiblemente de 1,2 g/cm³ y especialmente preferiblemente mayor que 1,3 g/cm³.

[0042] Las partículas de limpieza tienen preferiblemente una densidad media de no más de 3 g/cm³ y, especialmente, no más de 2,5 g/cm³.

[0043] Preferiblemente, las partículas de limpieza tienen una densidad media de 1,2 a 3 g/cm³.

[0044] Estas densidades son ventajosas para mejorar aún más el grado de acción mecánica que ayuda al proceso de limpieza y que puede ayudar a permitir una mejor separación de las partículas de limpieza del sustrato después de la limpieza.

[0045] Preferiblemente, las partículas de limpieza comprenden un material de carga. La carga está presente preferiblemente en la partícula de limpieza en una cantidad de al menos 5% en peso, más preferiblemente al menos 10% en peso, incluso más preferiblemente al menos 20% en peso, aún más preferiblemente al menos 30% en peso y especialmente al menos 40% en peso con respecto al total peso de la partícula limpiadora. El relleno está típicamente presente en la partícula de limpieza en una cantidad de no más del 90% en peso, más preferiblemente no más del 85% en peso, incluso más preferiblemente no más del 80% en peso, aún más preferiblemente no más del 75% en peso, especialmente no más del 70% en peso, más especialmente no más de 65% en peso y más especialmente no más de 60% en peso con respecto al peso total de la partícula de limpieza.

[0046] El porcentaje en peso de carga se establece preferentemente por incineración. Los métodos de incineración preferidos incluyen ASTM D2584, D5630 e ISO3451, y preferiblemente el método de prueba se realiza de acuerdo con ASTM D5630. Para cualquier norma mencionada en la presente invención, a menos que se especifique lo contrario, la versión definitiva de la norma es la versión más reciente que precede a la fecha de presentación de prioridad de esta solicitud de patente.

[0047] Las partículas de limpieza pueden ser sustancialmente esférica, elipsoidal, cilíndrica o en forma de paralelepípedo. También son posibles las partículas de limpieza que tienen formas que son intermedias entre estas formas.

[0048] Los mejores resultados para el rendimiento de limpieza y separación de rendimiento (que separa el sustrato a

partir de las partículas de limpieza después de las etapas de limpieza) en combinación se observan típicamente con partículas elipsoidales. Las partículas esféricas tienden a separarse mejor pero no se limpian con la misma eficacia. Por el contrario, las partículas cilíndricas o cuboides se separan mal pero limpian de manera efectiva.

5 **[0049]** Preferiblemente, las partículas de limpieza no son perfectamente esféricas. Preferiblemente, las partículas de limpieza tienen una relación de aspecto promedio mayor que 1, más preferiblemente mayor que 1,05, incluso más preferiblemente mayor que 1,07 y especialmente mayor que 1,1. Preferiblemente, las partículas de limpieza tienen una relación de aspecto promedio de menos de 5, más preferiblemente menos de 3, incluso más preferiblemente menos de 2, aún más preferiblemente menos de 1,7 y especialmente menos de 1,5. El promedio es preferiblemente un promedio numérico. El promedio se realiza preferiblemente en al menos 10, más preferiblemente al menos 100 partículas de limpieza y especialmente al menos 1000 partículas de limpieza. La relación de aspecto para cada partícula está dada preferiblemente por la relación de la dimensión lineal más larga dividida por la dimensión lineal más corta. Esto se mide preferiblemente usando pinzas Vernier.

15 **[0050]** Un equilibrio particularmente bueno de rendimiento de limpieza y el sustrato cuidado se pueden lograr cuando la relación de aspecto promedio está dentro de los valores antes mencionados. Cuando las partículas de limpieza tienen una relación de aspecto muy baja (p. ej., partículas de limpieza altamente esféricas o en forma de bola) se observa que las partículas de limpieza no proporcionan suficiente acción mecánica para desarrollar buenas características de limpieza. Cuando las partículas de limpieza tienen una relación de aspecto que es demasiado alta, se observa que la eliminación de las partículas del textil se vuelve más difícil y/o la abrasión en el textil puede llegar a ser demasiado alta y provocar daños no deseados en el textil.

25 **[0051]** El método de la presente invención utiliza preferiblemente una multiplicidad (gran número) de partículas de limpieza. Típicamente, el número de partículas de limpieza no es menor que 1000, más típicamente no menor que 10.000, aún más típicamente no menor que 100.000. Los presentes inventores consideran que el gran número de partículas de limpieza es particularmente ventajoso para evitar arrugas y/o para mejorar la uniformidad de limpieza del textil.

30 **[0052]** Preferiblemente, la relación de la limpieza de las partículas de sustrato seco es al menos 0,1, especialmente al menos 0,5 y más especialmente al menos 1:1 p/p. Preferiblemente, la relación de partículas de limpieza a sustrato seco no es más de 30:1, más preferiblemente no más de 20:1, especialmente no más de 15:1 y más especialmente no más de 10:1 p/p.

35 **[0053]** Preferiblemente, la relación de las partículas de limpieza a sustrato seco es de 0,1:1 a 30:1, más preferiblemente de 0,5:1 a 20:1, especialmente de 1:1 a 15:1 p/p y más especialmente de 1:1 a 10:1 p/p.

MEDIO LÍQUIDO

40 **[0054]** El medio líquido es preferentemente acuoso (es decir, el medio líquido es o comprende agua). En orden creciente de preferencia, el medio líquido comprende al menos 50% en peso, al menos 60% en peso, al menos 70% en peso, al menos 80% en peso, al menos 90% en peso, al menos 95% en peso y al menos 98% en peso de agua.

45 **[0055]** El medio líquido puede comprender opcionalmente uno o más líquidos orgánicos que incluyen por ejemplo alcoholes, glicoles, éteres de glicol, amidas y ésteres. Preferiblemente, la suma total de todos los líquidos orgánicos presentes en el medio líquido no es más del 10% en peso, más preferiblemente no más del 5% en peso, incluso más preferiblemente no más del 2% en peso, especialmente no más del 1% y más especialmente el medio líquido está sustancialmente libre de líquidos orgánicos.

50 **[0056]** El medio líquido tiene preferiblemente un pH de 3 a 13, más preferiblemente de 4 a 12, incluso más preferiblemente 5 a 10, especialmente de 6 a 9 y muy especialmente de 7 a 9. Estas condiciones de pH son de tipo especialmente textil.

55 **[0057]** También puede ser deseable limpiar un sustrato en condiciones de pH alto. Tales condiciones ofrecen un rendimiento de limpieza mejorado, pero pueden ser menos amables con algunos sustratos. Por lo tanto, puede ser deseable que el medio líquido tenga un pH de 7 a 13, más preferiblemente de 7 a 12, incluso más preferiblemente de 8 a 12 y especialmente de 9 a 12.

60 **[0058]** Con el fin de obtener los valores de pH anteriormente mencionados es ventajoso que la composición de limpieza comprenda además un ácido y/o una base. Preferiblemente, el pH mencionado anteriormente se mantiene durante al menos una parte de la duración, más preferiblemente toda la duración de la agitación.

[0059] Para evitar que el pH del medio líquido se desplace durante la limpieza, es ventajoso que la composición de limpieza comprenda un tampón.

65 **[0060]** Los presentes inventores han encontrado que es posible utilizar cantidades sorprendentemente pequeñas de medio líquido, mientras que todavía se logra un buen rendimiento de limpieza. Esto tiene beneficios ambientales en

términos de uso de agua, tratamiento de aguas residuales y la energía requerida para calentar o enfriar el agua a la temperatura deseada.

[0061] Preferiblemente, la relación en peso del medio líquido al sustrato seco no es más que 20:1, más preferiblemente no más de 10:1, especialmente no más de 5:1, más especialmente no más de 4,5:1 y incluso más especialmente no más de 4:1 y más especialmente no más de 3:1. Preferiblemente, la relación en peso del medio líquido al sustrato seco es al menos 0,1:1, más preferiblemente al menos 0,5:1 y especialmente al menos 1:1.

MATERIAL HIDRÓFILO

[0062] El material hidrófilo es preferiblemente o comprende un material que es soluble o hinchable en agua, más preferiblemente soluble en agua. El material hidrofílico es o comprende un material que es preferiblemente al menos 1% en peso soluble, incluso más preferiblemente 5% en peso soluble y especialmente al menos 10% en peso soluble en agua. Cuando el material hidrofílico se hincha en agua, absorbe preferiblemente al menos 30% en peso, más preferiblemente al menos 50% en peso, incluso más preferiblemente al menos 70% en peso, aún más preferiblemente al menos 100% en peso de agua con respecto al peso del material hidrofílico.

[0063] La temperatura para cualquier medición de solubilidad o capacidad de hinchamiento es preferiblemente 25°C. El pH para la medición de solubilidad o hinchabilidad es preferiblemente 7. Cuando el material hidrofílico tiene grupos iónicos, estos están preferiblemente en forma de sal. Para grupos aniónicos estos están preferiblemente en forma de sal de sodio, para grupos catiónicos estos están preferiblemente en forma de cloruro. Debido a que la disolución y la hinchazón pueden llevar algún tiempo, las mediciones anteriores se realizan preferiblemente después de 24 horas de contacto del material hidrofílico con agua.

[0064] Materiales hidrófilos preferidos comprenden al menos un grupo hidrófilo en la estructura molecular. Los grupos hidrofílicos pueden ser iónicos (que pueden ser catiónicos y/o aniónicos) o no iónicos.

[0065] Los ejemplos preferidos de grupos hidrófilos no iónicos incluyen grupos -OH, grupos pirrolidona, grupos imidazol y grupos etilenoxi.

[0066] Los ejemplos preferidos de grupos hidrófilos no iónicos incluyen las unidades de repetición: $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_n-$ (residuo de etilenglicol) y $-(\text{CH}_2\text{CHZ})_n-$ en donde Z es un grupo OH (resto de alcohol de vinilo), un grupo amida (especialmente un residuo de acrilamida), un grupo pirrolidona (residuo de n-vinil pirrolidona) o un grupo imidazol (residuo de n-vinil imidazol) y n tiene un valor de 1 o más.

[0067] Los ejemplos preferidos de grupos hidrófilos aniónicos incluyen carboxilatos, sulfonatos, sulfatos, fosfonatos y fosfatos. Estos pueden estar en el ácido libre, en forma de sal o una mezcla de los mismos. Preferiblemente, los grupos hidrófilos aniónicos están al menos parcialmente, más preferiblemente completamente en forma de sal. Preferiblemente, la forma de sal es un metal alcalino tal como sodio, litio o potasio. Los grupos hidrofílicos en el material hidrofílico pueden proporcionarse hidrolizando un grupo hidrolizable. Los ejemplos adecuados de grupos hidrolizables incluyen ésteres de ácido carboxílico y anhídridos de ácido (a veces llamados anhídridos de ácido orgánico). Cuando los grupos hidrófilos son carboxilatos, estos pueden proporcionarse sintetizando un compuesto que tiene uno o más grupos éster de ácido carboxílico y/o anhídrido de ácido que se hidroliza posteriormente. Se prefieren los ésteres metílico, etílico y *t*-butílico de los ácidos carboxílicos y especialmente los anhídridos de ácido. La hidrólisis puede realizarse por pH ácido o básico, utilizando temperaturas algo elevadas de 30 a 100°C y en presencia de agua.

[0068] Los ejemplos preferidos de grupos hidrófilos catiónicos incluyen grupos de amonio (tales como sales de alquilo y de amonio arilo), grupos azetidinio, grupos piridinio, grupos imidazolío, grupos morfolinio, guanida y grupos biguanida. Estos pueden estar en el ácido libre, en forma de sal o una mezcla de los mismos. Preferiblemente, los grupos hidrófilos catiónicos están al menos parcialmente, más preferiblemente completamente en forma de sal. Preferiblemente, la forma de sal es un haluro, especialmente un cloruro.

[0069] El material hidrófilo puede ser o comprender un polímero. El polímero puede ser lineal, ramificado o reticulado. Los materiales hidrofílicos hinchables a menudo están reticulados. Los materiales hidrofílicos solubles son generalmente lineales o ramificados. Los materiales hidrofílicos reticulados hinchables también se conocen en la técnica como aquellos capaces de formar hidrogeles.

[0070] El material hidrófilo es preferiblemente o comprende un tensioactivo, un colorante de transferencia de agente inhibidor (DTI) o un constructor. El material hidrofílico puede ser o comprender un poliéter.

[0071] Las partículas de limpieza pueden comprender cada una un material hidrófilo o dos o más materiales hidrófilos. Cada partícula limpiadora puede comprender dos o más materiales hidrófilos seleccionados de los grupos i a iii; i. tensioactivos, ii. DTI y iii. constructores. Los materiales hidrófilos pueden seleccionarse de un grupo diferente, del mismo grupo o combinaciones de los mismos. Igualmente, las partículas de limpieza pueden ser una mezcla física de dos o más partículas de limpieza diferentes, cada una de las cuales contiene un material hidrófilo diferente.

[0072] Preferiblemente, el material hidrófilo es térmicamente estable, incluso a las temperaturas de fusión en caliente requeridas, por ejemplo, para fundir la mezcla en caliente y extruir Nylon. Es decir que el material hidrofílico es preferiblemente térmicamente estable a una temperatura de 200°C, más preferiblemente a 225°C, especialmente a 250°C, más especialmente a 275°C y más especialmente a 300°C.

5 **[0073]** Los presentes inventores han encontrado sorprendentemente que las características de rendimiento del presente método se mejoran mediante el método de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención. Aún más sorprendente es que el rendimiento se mantiene incluso después de muchos ciclos de limpieza.

10 **[0074]** En orden de preferencia creciente, el material hidrófilo es todavía presente en las partículas de limpieza después de 2, después de 3, después de 5, después de 10, después de 20, después de 50, después de 100, después de 200, después de 300, después de 400 y después de 500 ciclos de limpieza. Un ciclo de limpieza termina después de que las partículas de limpieza se separan del sustrato. Un ciclo de limpieza típico dura aproximadamente 1 hora. Una temperatura de limpieza típica es de 25°C. Preferiblemente, en orden creciente de preferencia, las partículas de limpieza todavía comprenden al menos 1% en peso, al menos 5% en peso, al menos 10% en peso, al menos 20% en peso, al menos 30% en peso, al menos 40% en peso y al menos 50% en peso de la cantidad original de material hidrofílico después de los números de ciclos mencionados anteriormente.

15 **[0075]** La cantidad de material hidrófilo restante en la partícula de limpieza se puede medir por extracción y extracción especialmente Soxhlet. El material hidrofílico puede detectarse y cuantificarse en el extracto mediante muchos métodos, incluida la detección UV, la detección IR y especialmente el análisis gravimétrico.

SURFACTANTES COMO MATERIALES HIDRÓFILOS

20 **[0076]** El material hidrófilo puede ser o comprender un agente tensioactivo. El tensioactivo puede ser un tensioactivo no iónico, catiónico, aniónico o zwitteriónico.

25 **[0077]** De estos, se prefieren los tensioactivos aniónicos. Como se mencionó anteriormente, estos pueden estar en el ácido libre, la forma de sal o como una mezcla de los mismos.

30 **[0078]** Los tensioactivos preferidos son aquellos que comprenden uno o más grupos sulfonato y/o sulfato, más preferiblemente uno o más grupos sulfonato. Los tensioactivos especialmente adecuados incluyen alquil sulfonatos, aril sulfonatos y alquilaril sulfonatos. Algunos ejemplos de tensioactivos de sulfonato adecuados son alquilbencenosulfonatos, naftalenosulfonatos, alfa-olefin sulfonatos, sulfonatos de petróleo y sulfonatos en los que el grupo hidrofóbico incluye al menos un enlace que se selecciona de enlaces éster, enlaces amida, enlaces éter (como, por ejemplo, ejemplo, dialquil sulfosuccinatos, amido sulfonatos, ésteres de sulfoalquilo de ácidos grasos y ésteres sulfonatos de ácidos grasos), y combinaciones de los mismos. Algunos tensioactivos de sulfato adecuados incluyen, por ejemplo, tensioactivos de sulfato de alcohol, tensioactivos de alcohol alquílico etoxilado y sulfatado, tensioactivos de alquilfenol etoxilado y sulfatado, ácidos carboxílicos sulfatados, aminas sulfatadas, ésteres sulfatados y grasas o aceites naturales sulfatados.

35 **[0079]** Sulfonato de benceno de dodecilo es un tensioactivo especialmente preferido. Se ha descubierto que este tensioactivo proporciona un rendimiento de limpieza especialmente bueno y es particularmente estable térmicamente. Se prefieren las sales de metales alcalinos y especialmente la sal de sodio del dodecylbencenosulfonato.

40 **[0080]** Los diferentes polímeros tienden a tener propiedades de barrera muy diferentes. Algunos polímeros inhibirán o evitarán notablemente la difusión de un material hidrofílico y especialmente un tensioactivo, mientras que otros polímeros permitirán que la difusión progrese tan rápidamente que no se puedan obtener beneficios a largo plazo. En este contexto, se descubrió sorprendentemente que el rendimiento de limpieza de la presente invención mejoraba cuando el material hidrofílico era un tensioactivo.

45 **[0081]** Se encontró que un mayor beneficio sorprendente de la presente invención era que el tensioactivo no se lixivia de la limpieza de partículas de más de un solo ciclo de limpieza. Por lo tanto, se observaron mejoras deseables en el rendimiento de limpieza durante muchos ciclos de lavado.

50 **[0082]** El material hidrófilo puede comprender dos o más tensioactivos. Una mezcla de tensioactivos no iónicos y aniónicos puede ser especialmente ventajosa. En consecuencia, es posible utilizar partículas de limpieza, comprendiendo cada partícula dos tensioactivos más diferentes, comprendiendo especialmente cada partícula de limpieza un tensioactivo iónico (preferiblemente aniónico) y uno no iónico.

55 **[0083]** También es posible utilizar una mezcla física de dos o más tipos diferentes de partículas de limpieza. Por ejemplo, las primeras partículas de limpieza pueden comprender un tensioactivo iónico (especialmente aniónico) y las segundas partículas de limpieza pueden comprender un tensioactivo no iónico.

60 **INHIBIDORES DE TRANSFERENCIA DE TINTOS (DTI) COMO LOS MATERIALES HIDRÓFILOS**

65

[0084] El material hidrófilo puede ser o comprender un inhibidor de transferencia de colorante (DTI). Un inhibidor de transferencia de colorante es un material que tiende a unirse o asociarse con un colorante. En el método de limpieza, un inhibidor de transferencia de colorante es especialmente útil para inhibir o prevenir la transferencia de color a color, por ejemplo de un textil a otro.

[0085] El material hidrófilo puede comprender dos o más DTI.

[0086] Preferiblemente, el DTI es o comprende un polímero y más preferiblemente es o comprende un polímero que contiene nitrógeno.

[0087] Los ejemplos adecuados de DTI poliméricos incluyen: homo- o copolímeros de etilenimina, nitrógeno que contiene (met)acrilatos, N-vinilpirrolidona, N-vinilimidazol, N-vinilcaprolactama, 4-vinilpiridina, cloruro de dialildimetilamonio, N-vinilformamida, N-vinilacetamida, vinilamina, alilamina, acrilamida y acrilamidas N-sustituidas y en donde los átomos de nitrógeno se derivatizan opcionalmente.

[0088] Los ejemplos preferidos de DTI poliméricos incluyen aquellos en los que el polímero comprende una o más unidades de repetición obtenidas por polimerización de vinil pirrolidona. Más preferiblemente, el DTI polimérico comprende las unidades de repetición obtenidas copolimerizando vinil pirrolidona y vinil imidazol. Los DTI especialmente preferidos incluyen Sokalan® HP, más preferiblemente HP56, Sokalan es un nombre comercial de BASF. También son adecuados los materiales Kollidon® y especialmente Kollidon® K30 (lineal) y Kollidon® CL (que está reticulado), que se obtiene por polimerización de vinilpirrolidona. Kollidon es un nombre comercial de BASF. Otro polímero que se encuentra útil como DTI de este tipo es Divergan® HM, este es un copolímero reticulado obtenido por copolimerización de vinil pirrolidona y vinil imidazol. Se ha encontrado que estos DTI poliméricos preferidos proporcionan ventajas de rendimiento durante un número prolongado de ciclos de lavado.

[0089] DTI poliméricos obtenidos por polimerización de vinilpirrolidona y especialmente obtenidos por copolimerización de vinil pirrolidona y vinil imidazol se han encontrado para proporcionar especialmente buena inhibición de transferencia de tinte y/o la inhibición de desvanecimiento del color, especialmente cuando el material textil se tiñe con un colorante de cuba, más especialmente cuando teñido con un tinte azul VAT y aún más especialmente cuando el textil se tiñe con un tinte índigo. Un textil particularmente adecuado es el algodón, más especialmente el denim. Por lo tanto, la presente invención proporciona un método para limpiar un tejido de mezclilla teñido con un tinte azul VAT (especialmente tinte índigo) que proporciona una decoloración de color significativamente reducida después de uno o más ciclos de limpieza según el método de la presente invención.

[0090] Se ha descubierto que los DTI poliméricos obtenidos mediante la polimerización de vinilpirrolidona y especialmente obtenidos mediante la copolimerización de vinilpirrolidona y vinilimidazol proporcionan una inhibición de transferencia de tinte especialmente buena y/o inhibición de la decoloración del color, especialmente cuando el tejido se tiñe con un tinte directo, especialmente Negro Directo 22, Azul Directo 71 o Rojo Directo 83,1.

[0091] Los presentes inventores han encontrado que la presencia de un DTI en la partícula de limpieza es capaz de proporcionar la transferencia de colorante reducido incluso después de muchos ciclos de lavado. También se observó que la presencia de un DTI mejora el brillo de los colores en los textiles, especialmente después de una limpieza repetida de acuerdo con el método del primer aspecto de la presente invención. Es decir que se inhibe el desvanecimiento del color del textil. Esto fue sorprendente ya que uno podría suponer o esperar que la adsorción de tinte vagabundo para rendimiento de DTI mejorado podría ser a expensas del desvanecimiento del color. Estos beneficios durante muchos ciclos fueron particularmente notables con los DTI preferidos como se mencionó anteriormente.

[0092] Un DTI polimérico hidrófilo más preferido es uno que es o comprende un poliéter, más preferiblemente una poliamida de bloque de poliéter. El bloque de poliéter es preferiblemente polietilenoxi. Preferiblemente, los segmentos de bloque de poliéter del copolímero son flexibles y los segmentos de bloque de poliamida son rígidos en el copolímero de bloque. La poliamida en este contexto es preferiblemente una poliamida alifática, y preferiblemente seleccionada de poliamidas alifáticas convencionales tales como poliamida 6 y poliamida 12. Un grado especialmente preferido de poliamida de bloque de poliéter es el vendido por Arkema bajo el nombre comercial de Pebax y especialmente Pebax MH1657. Se ha encontrado que este tipo de materiales hidrofílicos es particularmente efectivo en la inhibición de la transferencia de tinte y/o la reducción del desvanecimiento del color con tintes textiles con tintes directos, especialmente Naranja Directa 39. Además, este tipo de materiales hidrofílicos también pueden ayudar a reducir la contracción de la prenda que a veces ocurre durante la limpieza.

[0093] Se ha encontrado que la combinación de un material hidrófilo que es un DTI obtenido por polimerización de vinilpirrolidona (especialmente obtenido por copolimerización de vinilpirrolidona y vinil imidazol) y un material hidrófilo que es un poliéter (especialmente una poliamida de bloque de poliéter) es especialmente ventajosa para la inhibición mejorada de la transferencia de colorante y/o la reducción del color del textil. De esta manera, se puede ampliar el rango de colorantes que se inhiben efectivamente de la transferencia y las cantidades de colorantes transferidos se pueden reducir sinérgicamente.

[0094] Como antes, los materiales hidrófilos pueden estar presentes en las mismas partículas de limpieza o las partículas de limpieza pueden ser de dos o más clases que son físicamente mezcladas. Por lo tanto, una realización preferida de la presente invención es en donde las partículas de limpieza comprenden una combinación de un primer tipo de partícula de limpieza que comprende un DTI obtenido por polimerización de vinilpirrolidona y un segundo tipo de partícula de limpieza que comprende un poliéter.

[0095] Cuando el material hidrófilo es un polímero, el polímero puede ser también un polímero de poliéster, policarbonato o poliuretano hidrófilo, típicamente que comprende uno o más grupos hidrófilos, especialmente uno o más grupos polietilenoxi.

[0096] Los presentes inventores encontraron que las partículas de limpieza que comprenden poliamidas de bloque de poliéter proporcionaron beneficios en relación a inhibición de transferencia de tinte y/o la mejora de la retención a largo plazo de los textiles de color. Esto fue sorprendente ya que las poliamidas de bloque de poliéter se venden típicamente por su transpirabilidad o carácter antiestático. Para los fines de la presente invención, los poliéteres y especialmente las poliamidas en bloque de poliéster deben considerarse DTI.

CONSTRUCTOR COMO EL MATERIAL HIDRÓFILO

[0097] El material hidrófilo puede ser o comprender un constructor. Los constructores son compuestos químicos que ablandan el agua, generalmente al eliminar los cationes (especialmente los cationes de calcio y magnesio).

[0098] Los coadyuvantes adecuados incluyen las sales de polifosfatos, silicatos de metales alcalinos, aluminosilicatos, compuestos de policarboxilato, éter hidroxipolicarboxilatos de metal alcalino, amonio y alcanolamónio, copolímeros de anhídrido maleico con ácido acrílico, etileno o vinil metil éter, ácido 1, 3, 5-trihidroxibenceno-2,4,6-trisulfónico y ácido carboximetil-oxisuccínico, varias sales de metales alcalinos, amonio y amonio sustituido de ácidos poliacéticos como ácido etilendiaminotetraacético y ácido nitrilotriacético, así como policarboxilatos tales como ácido melítico, ácido succínico, ácido oxidisuccínico, ácido polimaleico, ácido 1,3,5-tricarboxílico de benceno, ácido carboximetiloxisuccínico y sus sales.

[0099] Preferiblemente, el mejorador es o comprende un polímero que tiene grupos ácido carboxílico o sales de los mismos. Las sales preferidas son los metales alcalinos (p. ej., sodio y potasio), especialmente sodio.

[0100] Preferiblemente, el mejorador es o comprende un polímero que comprende unidades repetidas obtenidas de la polimerización de uno o más de los monómeros seleccionados de ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido vinilacético, ácido alilacético, ácido itacónico, 2-carboxi acrilato de etilo y ácido crotónico que pueden estar en forma de ácido libre o sal del mismo, más preferiblemente uno o más monómeros de ácido acrílico, metacrílico y ácido maleico seleccionados que pueden estar en forma de ácido libre o sal del mismo.

[0101] Más preferiblemente el mejorador es o comprende un polímero o copolímero de ácido maleico, incluso más preferiblemente el mejorador es o comprende un copolímero de ácido maleico-ácido co-acrílico que puede estar en forma de ácido libre o sal del mismo. Un ejemplo preferido de esto es Sokalan® CP5 disponible de BASF que para los fines de esta invención se considera un mejorador.

[0102] Los presentes inventores han encontrado mejoras en el rendimiento de limpieza cuando las partículas de limpieza comprenden un adyuvante incluso después de varios ciclos de lavado.

[0103] Dos o más mejoradores pueden estar presentes. Estos mejoradores pueden estar en las mismas partículas de limpieza o en diferentes partículas de limpieza que luego se mezclan físicamente.

CANTIDADES DE MATERIAL HIDRÓFILO

[0104] El material hidrófilo está presente preferiblemente en una cantidad de al menos 0,01% en peso, más preferiblemente al menos 0,1% en peso, incluso más preferiblemente al menos 0,5% en peso y especialmente al menos 1% en peso con respecto al peso total de las partículas de limpieza.

[0105] En orden de preferencia creciente el material hidrófilo está presente en una cantidad de no más de 90% en peso, no más de 80% en peso, no más de 70% en peso, no más de 60% en peso, no más de 50% en peso, no más de 40% en peso, no más de 30% en peso, no más de 25% en peso, no más de 20% en peso, no más de 15% en peso y no más de 10% en peso con relación al peso total de las partículas de limpieza.

[0106] Preferiblemente, el material hidrófilo está presente en una cantidad de 0,1 a 15% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 10% en peso y especialmente de 1 a 10% en peso con respecto al peso total de las partículas de limpieza.

[0107] Las cantidades descritas inmediatamente arriba se prefieren para materiales hidrófilos distintos de los poliéteres (especialmente poliamidas de bloque de poliéter) que se describen en este documento.

[0108] Cuando el material hidrofílico es o comprende un poliéter (más preferiblemente es o comprende una poliamida de bloque de poliéter), entonces, en orden creciente de preferencia, la cantidad de poliéter presente es al menos 1% en peso, al menos 2% en peso, al menos 5% en peso, al menos 10% en peso, al menos 15% en peso y al menos 20% en peso con respecto al peso total de la partícula de limpieza. Cuando el material hidrofílico es o comprende un poliéter (más preferiblemente es o comprende una poliamida de bloque de poliéter), entonces, en orden creciente de preferencia, la cantidad de poliéter presente no es más del 95% en peso, no más del 90% en peso, no más del 80% en peso, no más del 70% en peso, no más del 60% en peso y no más del 50% en peso con respecto al peso total de las partículas de limpieza. Preferiblemente, la cantidad de poliéter (más preferiblemente poliamida en bloque de poliéter) presente es de 1 a 50% en peso, más preferiblemente de 5 a 50% en peso con respecto al peso total de la partícula de limpieza.

UBICADO DENTRO DE LAS PARTÍCULAS DE LIMPIEZA

[0109] Al menos una parte del material hidrofílico debe estar presente dentro de las partículas. Por lo tanto, simplemente adsorber o depositar materiales hidrófilos en la superficie de las partículas de limpieza no está dentro del alcance de la presente invención. Por ejemplo, la absorción de un tensioactivo sobre una partícula de poliamida termoplástica no está dentro del alcance de la presente invención porque el tensioactivo no está ubicado dentro de la partícula de limpieza.

[0110] Por ubicarse en el interior, se entiende preferiblemente que el material hidrófilo se encuentra debajo de la superficie de la partícula de limpieza, típicamente debajo de la poliamida termoplástica u otros componentes opcionales. Típicamente, el material hidrofílico se dispersa por toda la poliamida termoplástica. Una porción del material hidrofílico puede adsorberse sobre la superficie de las partículas de relleno opcionales.

[0111] En orden de preferencia creciente, al menos 5% en peso, al menos 10% en peso, al menos 20% en peso, al menos 30% en peso, al menos 40% en peso, al menos 50% en peso, al menos 60% en peso, al menos 70% en peso, al menos 80% en peso, al menos 90% en peso y al menos 95% en peso del material hidrofílico se encuentra dentro de la partícula de limpieza. El resto del material hidrofílico (es decir, para obtener el 100% en peso) está presente en la superficie de la partícula de limpieza.

[0112] Existen varios métodos para cuantificar la cantidad de material hidrófilo dentro de la partícula de limpieza y la cantidad en la superficie.

[0113] Para establecer la cantidad de material hidrófilo en la superficie, un método preferido es lavar las partículas de limpieza con agua a 20°C y determinar la cantidad de material hidrófilo en el agua. Preferiblemente, se mezcla un peso igual de las partículas de limpieza y el agua durante 10 minutos a 20°C. El agua utilizada para lavar las partículas de limpieza es preferiblemente adecuadamente pura y libre de solutos. Preferiblemente, el agua se ha purificado por medio de ósmosis inversa, desionización, destilación o una combinación de los mismos. El agua destilada es especialmente adecuada. Las partículas de limpieza se eliminan por filtración dejando un filtrado que contiene el material hidrofílico de la superficie de las partículas de limpieza. Luego se toma una muestra del filtrado y se establece la cantidad de material hidrofílico en el filtrado por métodos tales como análisis gravimétrico, espectroscopía UV-visible o medición de viscosidad, pero más preferiblemente por mediciones de índice de refracción. Una cantidad conocida del filtrado también se puede secar y la cantidad de material hidrófilo se puede establecer gravimétricamente. En cualquier caso, la cantidad total de material hidrofílico es simplemente la concentración en el filtrado multiplicada por la cantidad total de filtrado. Más preferiblemente, la concentración de material hidrófilo en el filtrado se determina mediante GPC equipado con un detector de índice de refracción. Las respuestas del detector de índice de refracción se calibran preferiblemente usando concentraciones conocidas del material hidrófilo en agua. Una vez que se conoce la concentración del material hidrofílico en el filtrado, multiplicando esto por la cantidad total del filtrado se obtiene la cantidad total de material hidrofílico en la superficie de las partículas de limpieza.

[0114] Alternativamente, el peso de las partículas de limpieza antes y después del lavado con agua a 20°C puede usarse para calcular gravimétricamente la cantidad de material hidrófilo en la superficie de la partícula. Los pesos de las partículas de limpieza tanto antes como después de los pasos de lavado/filtración se pueden medir siguiendo el paso de acondicionar las partículas de limpieza al 70% de humedad relativa a 20°C durante un período de 3 días. Las partículas de limpieza obtenidas después de la filtración se secan preferiblemente parcialmente mediante un método de secado por goteo que permite que las partículas de limpieza goteen agua durante un período de 10 minutos antes del acondicionamiento.

[0115] Para establecer la cantidad total de material hidrófilo (ubicado dentro y en la superficie), se pueden utilizar técnicas tales como espectroscopía de masas, espectroscopía de absorción atómica, espectroscopía de infrarrojos, UV y RMN, pero se prefiere establecer la cantidad total de material hidrofílico extrayendo el material hidrofílico por reflujo de agua sobre las partículas de limpieza. La calidad del agua utilizada para la extracción es la preferida para lavar las partículas de limpieza como se mencionó anteriormente. La extracción se realiza preferiblemente a una temperatura de 100°C. La extracción se realiza preferiblemente durante 16 horas, más preferiblemente 24 horas y especialmente 48 horas. La cantidad de material hidrofílico se puede establecer mediante análisis gravimétrico, típicamente pesando las partículas de limpieza antes y después de la extracción. El peso de las partículas de limpieza

se obtiene preferiblemente después de la etapa de acondicionamiento mencionada anteriormente. El método de secado por goteo mencionado anteriormente se emplea preferiblemente para las perlas extraídas antes de la etapa de acondicionamiento. Sin embargo, más preferiblemente, la concentración de material hidrofílico en el extracto se determina mediante GPC equipado con un detector de índice de refracción. Las respuestas del detector de índice de refracción se calibran preferiblemente usando concentraciones conocidas del material hidrofílico en agua. Una vez que se conoce la concentración del material hidrofílico en el extracto, multiplicando esto por la cantidad total del extracto se obtiene la cantidad total de material hidrofílico extraído de las partículas de limpieza (dentro y en la superficie de las partículas de limpieza).

[0116] Un método más preferido para establecer la cantidad total de material hidrofílico (ubicado dentro y en la superficie) disuelve completamente las partículas en un disolvente para la poliamida termoplástica. Los ejemplos de disolventes adecuados incluyen ácido fórmico, fenoles, cresoles y ácido sulfúrico. De estos, el ácido fórmico es especialmente preferido. Preferiblemente, las partículas de limpieza se dejan disolver en el ácido fórmico a una temperatura de 25°C. Una vez que se obtiene la solución, la cantidad de material hidrofílico se puede establecer, por ejemplo, por HPLC o GPC, especialmente usando un detector de índice de refracción. Este método tiene la ventaja de que funciona incluso con aquellos materiales hidrofílicos que se extraen menos rápidamente en agua.

[0117] Los métodos semicuantitativos para establecer que el material hidrofílico no está simplemente en la superficie incluyen seccionar las partículas de limpieza y explorar el interior de la partícula usando métodos tales como microscopía visible o más preferiblemente microscopía electrónica de barrido (SEM). Las regiones o áreas del material hidrofílico ya pueden tener suficiente contraste para que sean visibles o el contraste se puede mejorar mediante técnicas de tinción. En el caso de SEM, también es posible utilizar espectroscopía de rayos X con dispersión de energía para ayudar a identificar los lugares donde reside el material hidrofílico. La microscopía de fuerza atómica (AFM) también se puede utilizar. La ventaja de estos métodos semicuantitativos es la visualización de gradientes de concentración.

[0118] El material hidrofílico puede estar situado dentro de cada partícula de limpieza en áreas discretas, el material hidrofílico puede ser disuelto molecularmente en la matriz de poliamida termoplástica o el material hidrofílico puede existir en ambos estados en diferentes partes de las partículas de limpieza.

[0119] Preferiblemente, el material hidrofílico se dispersa a través de cada partícula de limpieza. Preferiblemente, el material hidrofílico se dispersa de manera sustancialmente uniforme en cada partícula de limpieza.

[0120] Preferiblemente, en cualquier partícula de limpieza no hay sustancialmente dominios separados por fases del material hidrofílico que tenga una dimensión lineal que sea mayor que 1 mm, más preferiblemente mayor que 0,5 mm y especialmente mayor que 0,2 mm. El método preferido para establecer el tamaño del dominio de las regiones hidrofílicas es la sección transversal de las partículas de limpieza, seguido por el colado y luego la investigación mediante microscopía electrónica de barrido o tomografía de computadora.

PREPARACIÓN DE PARTÍCULAS DE LIMPIEZA

[0121] Las partículas de limpieza pueden prepararse por cualquier número de métodos adecuados siempre que el resultado sea que al menos parte del material hidrofílico se encuentra dentro de las partículas resultantes. Preferiblemente, las partículas de limpieza se preparan mediante un proceso que comprende extrusión, especialmente extrusión de una mezcla que comprende la poliamida termoplástica y el material hidrofílico junto con cualquier material opcional. Preferiblemente, la extrusión se realiza a temperaturas elevadas para que la mezcla sea fluida. La extrusión se realiza típicamente forzando la mezcla de la poliamida termoplástica y el material hidrofílico a través de una matriz que tiene uno o más agujeros.

[0122] El material extruido se corta preferiblemente al tamaño deseado usando uno o más cortadores.

[0123] La combinación de extrusión y corte se denomina generalmente granulación. Se prefiere especialmente que la peletización sea peletización bajo líquido (especialmente bajo el agua), por ejemplo como se describe en la publicación de patente PCT WO2004/080679.

[0124] Preferiblemente, la extrusión se realiza de tal manera que el material extruido entra en una cámara de corte que contiene un líquido refrigerante. El refrigerante es preferiblemente o comprende agua. La cámara de corte puede estar a presión atmosférica o elevada. Preferiblemente, el corte se realiza cuando el material extruido entra en la cámara de corte que contiene un líquido refrigerante. El refrigerante tiene preferiblemente una temperatura de 0 a 130°C, más preferiblemente de 5 a 100°C, incluso más preferiblemente de 5 a 98°C. El refrigerante también puede tener una temperatura de 10 a 70°C o de 20 a 50°.

[0125] Al preparar partículas de limpieza que contienen uno o más tensioactivos, se prefiere que el refrigerante líquido comprenda uno o más agentes antiespumantes (a veces también llamados agentes antiespumantes). Sin agentes antiespumantes, los inventores observaron problemas significativos con la producción excesiva de espuma durante la preparación de las partículas de limpieza que comprenden uno o más tensioactivos.

- 5 **[0126]** Los ejemplos de agentes antiespumantes incluyen agentes antiespumantes a base de aceite, a base de polvo, a base de agua, a base de silicio, a base de polialquilenoxi y a base de polialquil acrilato. La palabra "basada" como se usa en el presente documento tiene el mismo significado que comprende. Por lo tanto, a base de silicio también significa un agente antiespumante que comprende silicio.
- [0127]** Agentes antiespumantes a base de aceite adecuados incluyen aceite mineral, aceite vegetal y aceite blanco.
- 10 **[0128]** Agentes antiespumantes a base de energía adecuados incluyen, por ejemplo sílice en partículas, la sílice se dispersa en una composición que comprende un agente antiespumante a base de aceite.
- [0129]** Agentes antiespumantes a base de agua adecuados son típicamente agentes antiespumantes a base de aceite, ceras, ácidos grasos o ésteres que se dispersan en agua.
- 15 **[0130]** Agentes antiespumantes basados en silicio preferidos son aquellos que comprenden silicona (enlaces -Si-O-) y especialmente polidialquilsiloxanos tales como polidimetilsiloxano (PDMS). Opcionalmente, estos también pueden comprender átomos de flúor (siloxanos de fluoro).
- 20 **[0131]** Agentes antiespumantes a base de polialquilenoxi adecuados incluyen aquellos que comprenden unidades de repetición tanto de etilenoxi como de propileno (EO/PO), que pueden ser distribuidos al azar o más típicamente distribuidos en bloques.
- [0132]** Los agentes antiespumantes preferidos son estearatos y especialmente agentes antiespumantes basados en silicio como se mencionó anteriormente.
- 25 **[0133]** La cantidad de agente antiespumante presente en el líquido refrigerante es típicamente bastante pequeña, por ejemplo, menos del 5%, más preferiblemente menos del 2%, incluso más preferiblemente menos del 1% y en algunos casos menos del 0,1% en peso con respecto al peso del refrigerante. La cantidad de agente antiespumante presente en el refrigerante líquido es preferiblemente al menos 0,0001%, más preferiblemente al menos 0,001% en peso con respecto al peso del refrigerante.
- 30 **[0134]** La cámara de corte puede estar presurizada a una presión de hasta 10 bar, más preferiblemente de hasta 6 bar, incluso más preferiblemente de 1 a 5 bar, todavía más preferiblemente de 1 a 4 bar, en especial preferiblemente de 1 a 3 bar y más especialmente de 1 a 2 bar.
- 35 **[0135]** La cámara de corte puede estar a presión atmosférica.
- [0136]** El corte se realiza preferiblemente mediante una o más cabezas de cuchilla que típicamente pueden girar a velocidades de 300 a 5000 revoluciones por minuto.
- 40 **[0137]** El tiempo entre el extruido que sale del troquel y su corte es típicamente del orden de milisegundos. Los tiempos preferidos no son más de 20, más preferiblemente no más de 10 y especialmente no más de 5 milisegundos.
- 45 **[0138]** La temperatura del material extruido a medida que sale de la matriz es típicamente de 150 a 380°C, más preferiblemente 180 a 370°C y aún más especialmente desde 250 hasta 370°C. Preferiblemente, la temperatura del extruido en el momento del corte no es inferior a 20°C por debajo de las temperaturas de salida mencionadas directamente anteriormente.
- 50 **[0139]** Antes de la extrusión, generalmente es ventajoso mezclar homogéneamente la poliamida termoplástica y el material hidrófilo junto con cualquier aditivo opcional. La mezcla se realiza preferiblemente en mezcladoras tales como extrusoras de tornillo, extrusoras de doble tornillo, mezcladoras Brabender, mezcladoras Banbury y aparatos de amasado. Típicamente, la mezcla se realiza a altas temperaturas, típicamente de 240 a 350°C, más típicamente de 245 a 310°C. El tiempo requerido para mezclar es típicamente de 0,2 a 30 minutos. Los tiempos de mezcla más largos pueden ser ventajosos para promover dominios más pequeños del material hidrófilo dentro de la poliamida termoplástica. También puede ser ventajoso volver a extruir las partículas de limpieza. Esto se puede hacer una o más veces. Como ejemplo, las partículas de limpieza se pueden extruir 2, 3 o 4 veces en total.
- 55 **[0140]** El material hidrofílico y otros componentes opcionales (p. ej., carga) se pueden agregar a la poliamida termoplástica en un mezclador, mezclada y luego extruida.
- 60 **[0141]** Algunas extrusoras disponibles comercialmente operan con diferentes zonas de alimentación para alimentar los materiales al termoplástico. Se prefieren extrusoras que tienen 2 o más zonas de alimentación, especialmente aquellas que tienen de 2 a 30 zonas de alimentación, más preferiblemente de 2 a 15 zonas de alimentación, incluso más preferiblemente de 2 a 12 zonas de alimentación o de 2 a 9 zonas de alimentación. Las extrusoras típicamente comprenden uno o más tornillos que actúan para mezclar los materiales e impulsarlos hacia la matriz. Más lejos del troquel (zona 1 o 2) la temperatura en esa zona es preferiblemente más fría y más cerca del troquel (p. ej., zonas 4 o
- 65

5) la temperatura en esa zona es preferiblemente más alta. En el proceso de extrusión, el material hidrofílico puede alimentarse a la poliamida en una o más de las diferentes zonas de alimentación. Dicho esto, para proporcionar partículas de limpieza con una eficacia más prolongada durante muchos ciclos de lavado, se encontró que era preferible agregar el material hidrofílico a la poliamida en una zona de alimentación anterior (más alejada de la matriz). Este procedimiento a veces se conoce como "extrusión de alimentación en frío". El material hidrofílico se alimenta preferiblemente al extrusor en la zona 1, 2 o 3, más preferiblemente en la zona 1 o 2 y especialmente en la zona 1. Al alimentar el material hidrofílico de esta manera, el material hidrofílico y la poliamida se distribuyen de manera más homogénea. Esto, a su vez, condujo a una lixiviación más lenta del material hidrofílico y, por lo tanto, a un efecto más duradero. En particular, las partículas de limpieza preparadas por extrusión alimentada en frío proporcionaron sus beneficios (p. ej., rendimiento de limpieza o mejoras DTI) para un mayor número de ciclos de limpieza.

[0142] Para mejorar aún más la eficacia a largo plazo de las perlas de limpieza durante muchos ciclos de lavado, es preferible usar una extrusora con una relación de longitud de barril a diámetro de al menos 5:1, más preferiblemente al menos 10:1, incluso más preferiblemente al menos 30:1 lo más preferiblemente al menos 40:1.

[0143] El proceso de extrusión puede ser discontinuo o continuo.

[0144] Las partículas de limpieza pueden comprender aditivos opcionales. Los aditivos opcionales adecuados incluyen: estabilizadores, lubricantes, agentes de liberación, colorantes y polímeros que no sean poliamidas termoplásticas.

[0145] Los estabilizadores pueden ser estabilizadores térmicos (p. ej., antioxidantes) y/o estabilizadores de UV.

[0146] Después de la preparación, las partículas de limpieza se pueden secar por cualquier método adecuado incluyendo secado por aire, horno y lecho fluidizado.

[0147] Las partículas de limpieza pueden comprender un agente antiespumante. Se prefiere que las partículas de limpieza solo comprendan cantidades relativamente pequeñas de agente antiespumante. Preferiblemente, el agente antiespumante está presente de 0,001 a 5% en peso, más preferiblemente de 0,001 a 3% en peso y especialmente de 0,01 a 2% en peso. La presencia de un agente antiespumante es particularmente ventajosa cuando el material hidrofílico es o comprende uno o más tensioactivos (especialmente tensioactivos aniónicos).

COMPOSICIÓN DETERGENTE

[0148] La composición de limpieza comprende también preferiblemente iii. una composición detergente.

[0149] La composición detergente puede comprender uno o más de los siguientes componentes: tensioactivos, inhibidores de transferencia de colorante, mejoradores, enzimas, agentes quelantes de metales, biocidas, solventes, estabilizantes, ácidos, bases y tampones.

[0150] La composición detergente puede estar libre del material hidrófilo presente en la partícula de limpieza. La composición detergente puede estar libre de cualquier tensioactivo cuando el material hidrofílico es un tensioactivo, puede estar libre de cualquier DTI cuando el material hidrofílico es un DTI o puede estar libre de cualquier adyuvante cuando el material hidrofílico es un adyuvante. Si no está completamente libre de estos materiales, la composición detergente puede comprender menos del 1% en peso, más preferiblemente menos del 0,5% en peso y especialmente menos del 0,1% en peso de estos materiales.

DEPLECIÓN LENTA DEL MATERIAL HIDRÓFILO

[0151] El método de la presente invención utiliza preferiblemente una composición de limpieza que comprende un detergente en el que el detergente comprende el mismo material hidrófilo como está presente en las partículas de limpieza, que es ventajoso en el entecimiento o minimización de cualquier agotamiento del material hidrófilo de las partículas de limpieza después de múltiples ciclos de lavado. Por lo tanto, cuando el material hidrófilo es un tensioactivo, el detergente comprende adecuadamente un tensioactivo, cuando el material hidrófilo es un DTI, el detergente comprende adecuadamente un DTI y cuando el material hidrófilo es un adyuvante, el detergente comprende adecuadamente un adyuvante. Así, por ejemplo, un detergente que comprende dodecilsulfonato de sodio (SDBS) puede usarse en combinación con partículas de limpieza que comprenden SDBS. Igualmente, un detergente que comprende un polímero que comprende unidades repetidas de polivinilpirrolidona se usa preferiblemente en combinación con partículas de limpieza que comprenden un polímero que comprende unidades repetidas de polivinilpirrolidona.

MÉTODO

[0152] El método de limpieza de la presente invención agita el sustrato en presencia de la composición de limpieza. La agitación puede ser en forma de agitación, remoción, chorro y caída. De estos, se prefiere especialmente el volteo. Preferiblemente, el sustrato y la composición de limpieza se colocan en una cámara de limpieza giratoria que se hace

girar para provocar un volteo. La rotación puede ser tal que proporcione una fuerza centrípeta de 0,05 a 1G y especialmente de 0,05 a 0,7G. Cuando el método de limpieza se realiza en un aparato de limpieza que comprende una cámara de limpieza que es un tambor, la fuerza centrípeta es preferiblemente la calculada en las paredes interiores del tambor más alejadas del eje de rotación.

5 **[0153]** La agitación puede ser continua o intermitente. Preferiblemente, el método se realiza durante un período de 1 minuto a 10 horas, más preferiblemente de 5 minutos a 3 horas e incluso más preferiblemente de 10 minutos a 2 horas.

10 **[0154]** Preferiblemente, las partículas de limpieza pueden contactar el sustrato, más preferiblemente las partículas de limpieza pueden mezclarse con el sustrato durante la agitación. Dicho esto, también se pueden obtener resultados de lavado ventajosos incluso cuando las partículas de limpieza no pueden mezclar y/o contactar el sustrato. Por lo tanto, el método según el primer aspecto de la presente invención puede realizarse en el que las partículas de limpieza se retienen o no en un recipiente preferiblemente que permite la entrada y salida del medio líquido pero que no permite la entrada y salida de partículas de limpieza. El contenedor puede ser flexible o rígido. Un recipiente flexible preferido es una bolsa de malla que tiene agujeros que son más pequeños que el tamaño promedio de las partículas de limpieza. Preferiblemente, el recipiente tiene agujeros con un tamaño de no más de 4 mm, más preferiblemente no más de 3 mm, incluso más preferiblemente no más de 2 mm y especialmente no más de 1 mm. Los agujeros en el recipiente son preferiblemente de al menos 0,01 mm. Mediante el uso de tales recipientes es posible realizar el método de la presente invención incluso usando un aparato de lavado convencional. El contenedor evita que las partículas de limpieza interactúen negativamente con cualquiera de los componentes de la lavadora convencional. Cuando se usa un recipiente, el sustrato textil también se agrega preferiblemente dentro del recipiente junto con las partículas de limpieza. Esto permite el contacto y la mezcla preferidos del sustrato y las partículas de limpieza.

25 **[0155]** El método de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención se realiza preferiblemente a una temperatura de 5 a 95°C, más preferiblemente de 10 a 90°C, incluso más preferiblemente de 15 a 70°C, y ventajosamente de 15 a 50°C, 15 a 40°C o 15 a 30°C. Dichas temperaturas más suaves permiten que las partículas de limpieza utilizadas en el método de la presente invención proporcionen los beneficios (tales como, por ejemplo, un rendimiento de limpieza mejorado o inhibición del desvanecimiento del color) durante un mayor número de ciclos de limpieza. Preferiblemente, cuando se limpian varias cargas de lavado, cada ciclo de limpieza se realiza a no más de una temperatura de 95°C, más preferiblemente a no más de 90°C, incluso más preferiblemente a no más de 80°C, especialmente a no más a más de 70°C, más especialmente a no más de 60°C y más especialmente a no más de 50°C. Estas temperaturas más bajas nuevamente permiten que las partículas de limpieza brinden los beneficios para un mayor número de ciclos de lavado.

35 **[0156]** El método es preferiblemente un método de limpieza de ropa.

40 **[0157]** El método de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención puede comprender adicionalmente uno o más de los pasos que incluyen: separar las partículas de limpieza del sustrato limpio; enjuagar el sustrato limpio; retirar el sustrato y secar el sustrato limpio.

45 **[0158]** Preferiblemente, las partículas de limpieza se reutilizan en procedimientos de limpieza adicionales de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención. En orden creciente de preferencia, las partículas de limpieza pueden reutilizarse durante al menos 2, al menos 3, al menos 5, al menos 10, al menos 20, al menos 50, al menos 100, al menos 200, al menos 300, al menos 400 y al menos 500 procedimientos de limpieza según el primer aspecto de la presente invención.

50 **[0159]** Se apreciará que las condiciones de duración y temperatura descritas anteriormente están asociadas con la limpieza de una carga de lavado individual, que comprende al menos uno de dicho(s) sustrato(s). La limpieza de una carga de lavado individual típicamente comprende los pasos de agitar la carga de lavado con dicha composición de limpieza en un aparato de limpieza para un ciclo de limpieza. Un ciclo de limpieza comprende típicamente uno o más pasos de limpieza discretos y opcionalmente uno o más pasos de tratamiento post-limpieza, opcionalmente uno o más pasos de enjuague, opcionalmente uno o más pasos de separación de las partículas de limpieza de la carga de lavado limpiada, opcionalmente uno o más pasos de secado y opcionalmente el paso de retirar la carga de lavado limpiada del aparato de limpieza. Se apreciará que la agitación de la carga de lavado con dicha composición de limpieza se lleva a cabo adecuadamente en dicho uno o más pasos de limpieza discretos del ciclo de limpieza mencionado anteriormente. Por lo tanto, las condiciones de duración y temperatura descritas anteriormente se asocian preferiblemente con el paso de agitar la carga de lavado que comprende al menos uno de dicho(s) sustrato(s) con la composición de limpieza, es decir, dicho uno o más pasos de limpieza discretos del ciclo de limpieza mencionado anteriormente.

60 **[0160]** Se prefiere que el método de la presente invención comprenda adicionalmente: separar las partículas de limpieza del sustrato limpio. Preferiblemente, las partículas limpiadas se almacenan en un tanque de almacenamiento de partículas para su uso en el siguiente procedimiento de limpieza.

65 **[0161]** El método de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención puede comprender la etapa adicional de

aclarado del sustrato limpiado. El enjuague se realiza preferiblemente añadiendo un medio líquido de enjuague al sustrato limpio. El medio líquido de enjuague es preferiblemente o comprende agua. Los aditivos opcionales de limpieza posterior que pueden estar presentes en el medio líquido de enjuague incluyen agentes ópticos de brillo, fragancias y suavizantes de telas.

5

APARATO

[0162] Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un aparato adecuado para realizar el método según el primer aspecto de la presente invención que comprende una cámara de limpieza giratoria y un tanque de almacenamiento de partículas que contiene las partículas de limpieza como se define en el primer aspecto de la presente invención.

10

[0163] La cámara de limpieza giratoria es preferiblemente un tambor que está provisto preferiblemente de perforaciones que permiten que las partículas de limpieza pasen a través del tambor.

15

[0164] El aparato preferiblemente comprende adicionalmente una bomba para transferir las partículas de limpieza a la cámara de limpieza.

[0165] El aparato preferido de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención es como se describe en WO2011/098815 en el que la segunda cámara inferior contiene las partículas de limpieza como se define en el primer aspecto de la presente invención.

20

UTILIZACIÓN

[0166] Según un tercer aspecto de la presente invención, también se proporciona el uso de las partículas de limpieza como se define en el primer aspecto de la presente invención para limpiar un sustrato que es o comprende un textil.

25

GENERAL

[0167] En la presente invención, las palabras "un" y "una" significan uno o más. Así, a modo de ejemplo, un textil significa uno o más textiles, igualmente una poliamida termoplástica significa una o más poliamidas termoplásticas y un material hidrofílico significa uno o más materiales hidrofílicos.

30

EJEMPLOS

35

[0168] La invención se ilustrará ahora adicionalmente, aunque sin limitar en modo alguno el alcance de la misma, con referencia a los siguientes ejemplos.

1. MATERIALES

40

[0169] Los siguientes materiales se utilizaron para preparar las partículas de limpieza de poliamida termoplásticas que comprenden materiales hidrofílicos:

[0170] Ultramid® B40 es una poliamida termoplástica (Nylon-6) obtenida de BASF SE que tiene un índice de viscosidad de 250 ml/g.

45

[0171] Ultramid® A34 es una poliamida termoplástica (Nylon-6,6) obtenida de BASF SE que tiene un índice de viscosidad de 190-220 ml/g.

[0172] Los números de viscosidad se midieron de acuerdo con DIN ISO307 en todos los casos. El disolvente es preferiblemente ácido sulfúrico al 96%.

50

[0173] La carga es una carga mineral inorgánica.

[0174] El SDBS es un tensioactivo que es dodecylbencenosulfonato de sodio.

55

[0175] Sokalan® HP56 es un inhibidor de transferencia de colorante de BASF, es un copolímero obtenido por polimerización de vinilpirrolidona y vinilimidazol.

[0176] Kollidon® K30 actúa como un inhibidor de transferencia de colorante, se obtiene de BASF y es un polímero que comprende polivinilpirrolidona.

60

[0177] Pebax® MH1657 es una poliamida de bloque de poliéter de Arkema, y se usa aquí como un inhibidor de transferencia de colorante.

65

[0178] Sokalan® CP5 actúa como un constructor, se obtiene de BASF y es un copolímero de ácido maleico y ácido

acrílico que se neutraliza parcialmente con hidróxido de sodio.

2. COMPOSICIONES DE LAS PARTÍCULAS DE LIMPIEZA Y CONDICIONES DE EXTRUSIÓN

5 [0179] Tablas 1a y 1b: Componentes utilizados para preparar las partículas de limpieza.

Tabla 1a

Componente	Ejemplo 1 (SDBS)	Ejemplo 2 (HP56)	Ejemplo 3 (K30)	Ejemplo 4 (Pebax)	Ejemplo 5 CP5	Ejemplo comparativo 1
Referencia	UFO28A_13/01	GMO951_12/3	UFO52_13/9A	GMO951_12/6	UFO52_13/5	UFO52_13/21
Ultramid® B40	57	42	57	25	-	65
Ultramid® A34	-	-	-	-	60	-
Relleno	35	50	35	50	32	35
SDBS	8	-	-	-	-	-
Sokalan® HP56	-	8	-	-	-	-
Kollidon® K30	-	-	8	-	-	-
Pebax® MH1657	-	-	-	25	-	-
Sokalan® CP5	-	-	-	-	8	-
Condiciones de extrusión	ES=203 M=50 Tfusión=310 Tw=25	ES=200 M=60 Tfusión=307 Tw=65	ES=300 M=100 Tfusión=346 Tw=65	ES=200 M=100 Tfusión=272 Tw=65	ES=300 M=20 Tfusión=326 Tw=65	ES=200 M=60 Tfusión=323 Tw=40
Zona de alimentación de material hidrofílico en extrusión	5	5	5	5	5	-
Tamaño medio de partícula de limpieza (mm)	3.56	4.14	4.07	4.83	3.70	-

Tabla 1b

Componente	Ejemplo 6 (HP56)	Ejemplo 7 (SDBS)	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo 8 (HP56)	Ejemplo 9 (HP56)
Referencia	GMO951 22/13	GMO951_12/14	GMO951 22/15	GMO951 16/12	GMO951 24/4
Ultramid® B40	48	48	55	28	53
Ultramid® A34	-	-	-	-	-
Relleno	50	50	45	70	45
SDBS	-	2	-	-	-
Sokalan® HP56	2	-	-	2	2
Condiciones de extrusión	ES = 252 M = 120 Tfusión = 286 Tw = 90	ES = 250 M = 150 Tfusión = 285 Tw = 89	ES = 200 M = 100 Tfusión = 323 Tw = 89	ES = 200 M = 100 Tfusión = 288 Tw = 70	ES = 252 M = 150 Tfusión = 280 Tw = 90
Zona de alimentación de material hidrofílico en extrusión	1	1	-	4 4	1
Tamaño medio de partículas de limpieza	4,45	4,78	4,32	4,59	6,78

[0180] ES - Velocidad del extrusor en rpm; M -Rendimiento en Kg/hora; Tfusión: temperatura de la masa fundida en la matriz en °C y Tw: temperatura del agua en °C.

[0181] Los componentes como tabulan en la Tabla 1a y 1b se mezclaron y se extruyeron usando una extrusora de doble tornillo a una temperatura de fusión de 270 a 350°C. La extrusora tenía 9 zonas de alimentación en total. La carga se midió usando una alimentación lateral con un balance de medición gravimétrica. La extrusora de doble tornillo se utilizó para extruir la masa fundida en una cámara de corte que contenía agua como líquido refrigerante. Las velocidades de corte y las presiones de extrusión se ajustaron para obtener el tamaño de partícula de limpieza promedio deseado de alrededor de 4 mm o alrededor de 6 mm (medido como se describe aquí). El método de extrusión fue como se describe en WO2004/080679 en el Ejemplo 1. Las condiciones utilizadas para el proceso de extrusión fueron las indicadas en las Tablas 1a y 1b.

3. PRUEBAS DE LIMPIEZA - RENDIMIENTO DE LIMPIEZA

[0182] Se realizaron pruebas de rendimiento de limpieza para las siguientes partículas de limpieza: Ejemplo comparativo 1, Ejemplo 1 - SDBS y Ejemplo 5 - CP5.

[0183] Los ensayos de limpieza se triplicaron para cada partícula de limpieza usando un aparato de lavado Xeros como se describe en la publicación de patente PCT WO 2011/098815 con una carga de ropa seca recomendada de 25 kg. El ciclo de lavado se llevó a cabo usando 20 kg de un lastre para cubiertos textiles de algodón. El ciclo de lavado se ejecutó durante 60 minutos a una temperatura de 20°C utilizando 250 g de formulación de limpieza Conjunto 1 suministrada por Xeros Ltd. En todos los casos se utilizaron 69 m² de superficie de partículas de limpieza. El medio líquido era agua. Las partículas de limpieza se reciclaron a través del aparato de limpieza durante el ciclo de lavado durante 10 minutos del ciclo de lavado.

[0184] Después de cada ciclo de limpieza, la carga de lavado se enjuagó y el aparato de lavado realizó un ciclo de separación durante un período de 30 minutos (ciclos de enjuague y separación).

[0185] Para ensayar el rendimiento de limpieza, se usaron 5x WFK (Ref N° PCMS-55 05-05x05) hojas de prueba de manchas textiles obtenidas de WFK Testgewebe GmbH para cada tipo de partícula de limpieza en cada uno de los experimentos de limpieza por triplicado. Después de cada prueba de lavado, las hojas de tinción se retiraron y se secaron colgando a temperatura ambiente. Los valores L*, a*, b* de cada mancha se midieron antes y después de la limpieza usando un espectrofotómetro Konica Minolta CM-3600A. Para las hojas de tinción obtenidas con cada tipo de partícula de limpieza, se calculó el valor delta E promedio de acuerdo con CIE76.

Tabla 2: Resultados de limpieza para el Ejemplo 1 y el Ejemplo comparativo 1

Partículas de limpieza	Delta E promedio						
Tipo de mancha	AL	GD	B	A	P	S	OG

(continúa)

Partículas de limpieza	Delta promedio						
Ejemplo comparativo 1	15,34	12,10	22,63	11,92	26,82	12,98	9,66
Ejemplo 1 SDBS	16,27	12,93	23,79	14,08	28,88	13,20	10,71

[0186] Delta E promedio – Delta E promedio; AL - Todas las manchas; GD - Detergencia general; B-manchas blanqueables; Tinciones sensibles a A-amilasa; Manchas sensibles a la P-proteasa; S-sebo; OG - Manchas de aceite y grasa.

[0187] Los valores de Delta E promedio más altos corresponden a una mejor limpieza.

[0188] Como se puede ver, los resultados de limpieza fueron notablemente mejores cuando el método de la presente invención fue realizado usando las partículas de limpieza que contienen un tensioactivo tal como SDBS.

Tabla 3: Resultados de limpieza para el ejemplo comparativo 1 y el ejemplo 5 - CP5

Partículas de limpieza	Delta promedio						
Tipo de mancha	AL	GD	B	A	P	S	OG
Ejemplo comparativo 1	16,25	13,52	22,39	11,40	27,14	15,89	10,68
Ejemplo 5 - CP5	17,66	13,68	26,60	16,58	32,71	12,72	9,87

[0189] Delta E promedio – Delta E promedio; AL - Todas las manchas; GD - Detergencia general; B-manchas blanqueables; Tinciones sensibles a A-amilasa; Manchas sensibles a la P-proteasa; S-sebo; OG - Manchas de aceite y grasa.

[0190] Como puede verse, los resultados de limpieza fueron superiores cuando se llevó a cabo el método de la presente invención usando las partículas de limpieza que contengan un constructor tales como ácido poliacrílico-co-ácido maleico) en forma de Sokalan® CP5. Los resultados de limpieza fueron especialmente buenos para las manchas enzimáticas como la amilasa y la proteasa.

4. PRUEBAS DE LIMPIEZA - INHIBICIÓN DE TRANSFERENCIA DE TINTE

[0191] Se realizaron pruebas de rendimiento de inhibición de transferencia de colorante para las siguientes partículas de limpieza: Ejemplo comparativo 1, Ejemplo 2 - HP56, Ejemplo 3 - K30 y Ejemplo 4 - Pebax.

[0192] Las pruebas de inhibición de transferencia de colorante (DTI) se duplicaron para cada partícula de limpieza usando una máquina doméstica Beko de 5 kg. Se usó 1 kg de lastre textil de poliéster para cada prueba. El lastre comprendía cuadrados de tela de poliéster de 25x25cm. Se utilizaron 2,8 m² de superficie de partículas de limpieza en cada caso. Se agregaron cuatro muestras textiles de algodón blanco de 20x20 cm a cada prueba para determinar la cantidad de tinte vagabundo depositado.

[0193] Materiales textiles donantes de colorante se obtuvieron de Swissatest Testmaterialien AG. Cada material donante de tinte se cortó en cuadrados de 20x20 mm. El tipo de colorante y el número de cuadrados utilizados en cada prueba de DTI fueron los que se muestran en la tabla 4.

Tabla 4: Materiales donadores de tinte

Colorante	Número de cuadrados de 20x20 cm utilizados en cada prueba
Negro Directo 22	1
Azul Directo 71	1
Rojo Directo 83,1	1
Naranja Directo 39	1/2

[0194] Los artículos para cada carga de lavado se colocaron en una bolsa de malla neta. Las partículas de limpieza

se mezclaron completamente con los materiales de textil. La bolsa de malla se lavó en una lavadora doméstica Beko usando un ciclo de algodón a 40°C con 12,5 g de detergente Xeros Pack I y la velocidad de centrifugado se ajustó a 1200 rpm. Al final del ciclo de lavado, se recuperaron los cuadrados de algodón blanco, se secaron colgando a temperatura ambiente.

[0195] Se usó un espectrofotómetro Konica Minolta CM-3600A para obtener valores de L*, a* y b* de las muestras de algodón blanco después de cada prueba de DTI. Para las muestras obtenidas con cada tipo de partícula de limpieza, el valor delta E promedio se calculó de acuerdo con CIE76. Se usaron muestras de algodón blanco lavadas sin material donante de tinte como control para calcular el deltaE para cada prueba de DTI.

Tabla 5: Resultados DTI

Partículas de limpieza	Delta E promedio
Sin partículas de limpieza	11,19
Ejemplo comparativo 1	6,95
Ejemplo 3 - K30	4,46
Ejemplo 4 - Pebax	3,96
Ejemplo 2 - HP56	0,46

[0196] Los valores más bajos para los valores de Delta E corresponden a que menos tinte sido depositado en las muestras de algodón blanco a partir del material donante de colorante. Estos resultados mostraron que las partículas de limpieza que contenían materiales de transferencia de colorantes hidrofílicos proporcionaron mejoras marcadas en la inhibición de la transferencia de colorantes.

PRUEBAS DE LIMPIEZA - INHIBICIÓN DE TRANSFERENCIA DE TINTE (Pebax y HP56)

[0197] Las pruebas de rendimiento de inhibición de transferencia de tinte se llevaron a cabo por las siguientes partículas de limpieza: Ejemplo Comparativo 2, el Ejemplo 6 - HP56 y el Ejemplo 4 - Pebax.

[0198] Las pruebas de inhibición de transferencia de colorante (DTI) se duplicaron para cada partícula de limpieza usando una máquina doméstica Beko de 5 kg. Se usaron 250 g de lastre textil de poliolefina para cada prueba. El lastre comprendía láminas textiles de polipropileno cortadas en cuadrados de aproximadamente 20x20 cm. Un área de superficie de 1,4 m² de las partículas de limpieza (1,5 kg de partículas) se utilizó en cada caso. Se agregaron cuatro muestras textiles de algodón blanco de 20x20 cm a cada prueba para determinar la cantidad de tinte vagabundo depositado.

[0199] Los materiales donantes de tinte se obtuvieron de Swisstat Testmaterialien AG. Cada material donante de tinte se cortó en cuadrados de 20x20 mm. El tipo de colorante y el número de cuadrados utilizados en cada prueba de DTI fueron los que se muestran en la tabla 4. Cada tipo de colorante se ensayó por separado.

[0200] El lastre, las muestras y uno de los materiales donantes de colorante para cada carga de lavado se colocaron en una bolsa de malla. Las partículas de limpieza se mezclaron a fondo con el contenido de la bolsa de malla. La bolsa de malla se lavó en una lavadora doméstica Beko de 5 kg utilizando un ciclo de algodón a 40°C con 12,5 g de detergente Xeros Conjunto I y la velocidad de centrifugado se ajustó a 1200 rpm. Al final del ciclo de lavado, se recuperaron muestras textiles de algodón blanco, se secaron colgando a temperatura ambiente.

[0201] Se usó un espectrofotómetro Konica Minolta CM-3600A para obtener valores de L*, a* y b* de las muestras de algodón blanco después de cada prueba de DTI. Para las muestras obtenidas utilizando cada tipo de partícula de limpieza, el valor Delta E promedio se calculó de acuerdo con CIE76. Se utilizaron muestras de algodón blanco limpiadas sin material donante de tinte como control para calcular la DE para cada prueba de DTI.

Tabla 6: Resultados DTI

	Delta E promedio: negro directo 22	Delta E promedio: azul directo 71	Delta E promedio: rojo directo 83,1	Delta E promedio: Naranja Directo 39	Delta E promedio: todos los tintes
Ejemplo comparativo 2	2,04	3,10	6,26	10,00	21,4
Ejemplo 6 HP56	1,63	0,94	2,10	11,91	16,58
Ejemplo 4 Pebax	1,99	2,66	8,07	7,57	20,29
50% en peso: 50% en peso de la mezcla del Ejemplo 6 HP56 y el Ejemplo 4 Pebax	1,96	0,74	1,54	8,32	12,56

[0202] Los valores más bajos para los valores de Delta E corresponden a que menos tinte ha sido depositado en las muestras de algodón blanco a partir del material donante de colorante y por lo tanto a un mejor rendimiento DTI. Estos resultados mostraron que el rendimiento de las partículas de limpieza que contienen diferentes DTI hidrófilos varía según el tipo de tinte. HP56 en las partículas de limpieza del Ejemplo 6 es particularmente eficaz como DTI con textiles teñidos con Negro Directo 22, Azul Directo 71 o Rojo Directo 83,1. En contraste, Pebax en las partículas de limpieza del Ejemplo 4 es particularmente efectivo como DTI con textiles teñidos con Naranja Directo 39. Al mezclar físicamente el 50% en peso de las partículas de limpieza del Ejemplo 6 (HP56) y el 50% en peso de las partículas de Ejemplo 4 (Pebax), se observaron mejoras en el rendimiento DTI de los tintes textiles con una gama más amplia de tintes. Además, los textiles teñidos con Azul Directo 71 y Rojo Directo 83,1 mostraron un mejor rendimiento de DTI con la mezcla de partículas de limpieza 50:50 que con cada una de las partículas de limpieza que contienen DTI de forma aislada. Esto demostró que tener partículas de limpieza con dos o más DTI diferentes es especialmente ventajoso y sinérgico.

DTI - PRUEBA DE VIDA ÚTIL

[0203] Se realizaron pruebas de vida útil para las siguientes partículas de limpieza: Ejemplo comparativo 2 y Ejemplo 6 - HP56.

[0204] Análisis de DTI se realizaron utilizando un aparato de lavado Xeros como se describe en la publicación de patente PCT WO 2011/098815 con una carga de ropa seca recomendada de 25 kg. El ciclo de lavado se llevó a cabo usando 20 kg de un lastre para cubiertos textiles de algodón. El ciclo de lavado se ejecutó durante 60 minutos a una temperatura de 40°C usando 250 g de formulación de limpieza Conjunto 1 suministrada por Xeros Ltd. En todos los casos se usaron 69 m² de superficie de partículas de limpieza. Las partículas de limpieza fueron el Ejemplo 6 - HP56 y el Ejemplo comparativo 2 y fueron como se fabricaron, es decir, las partículas de limpieza nunca habían pasado por un ciclo de limpieza (virgen). El medio líquido era agua. Las partículas de limpieza se reciclaron a través del aparato de limpieza durante el ciclo de lavado durante 20 minutos del ciclo de limpieza.

[0205] Después de cada ciclo de limpieza, la carga de lavado se enjuagó y el aparato de lavado realizó un ciclo de separación durante un período de 30 minutos (ciclos de enjuague y separación).

[0206] Además del lastre, la carga de lavado también contenía: 5 muestras textiles de algodón blanco de Whaley para evaluar el rendimiento DTI. El tinte vagabundo se suministró por medio de nuevas prendas textiles: 2xl camisetas de frutos rojos del telar, 2 pares de vaqueros Primark (1x negro para mujeres, 1x azul para hombres) y 2 tops de chaleco Primark (1x naranja y 1x amarillo).

[0207] Se llevaron a cabo 5 ciclos de limpieza. Después de cada ciclo de limpieza, las muestras de algodón blanco se retiraron y se secaron en una secadora Danube Tumble durante 5 minutos a 75°C y se dejaron enfriar a temperatura ambiente. Se usó un espectrofotómetro Konica Minolta CM-3600A para obtener los valores de L*, a* y b* de las muestras de algodón blanco antes de devolverlas a la máquina para el siguiente de los 5 ciclos de limpieza. Para muestras de cada tipo de partícula de limpieza, el valor delta E promedio se calculó de acuerdo con CIE76.

[0208] Después de las pruebas iniciales de rendimiento de DTI comenzando con partículas de limpieza vírgenes del Ejemplo 6 - HP56, las partículas se lavaron en muchos ciclos para simular un uso prolongado.

[0209] Los ciclos de limpieza se llevaron a cabo durante 45 minutos a una temperatura de 20°C utilizando 100 g de formulación de limpieza de Conjunto 1 suministrada por Xeros Ltd. 69m² de superficie de área de las partículas de limpieza se utilizaron en todos los casos. El medio líquido era agua. Las partículas de limpieza se reciclaron a través del aparato de limpieza durante el ciclo de lavado durante 15 minutos del ciclo de lavado.

[0210] Después de cada ciclo de limpieza, la carga de lavado se enjuagó y el aparato de lavado realizó un ciclo de

separación durante un período de 25 minutos (ciclos de enjuague y separación).

[0211] Esto se repitió hasta que las partículas de limpieza se utilizaron durante 500 ciclos. La prueba de rendimiento DTI se repitió.

Tabla 7: Ejemplo 6 - Resultados de la prueba de vida útil de HP56

Prueba	Delta E				
	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5
Ejemplo comparativo 2	2,53	3,15	3,32	4,06	4,54
Ejemplo 6 - HP56 (Virgen)	1,62	2,06	2,59	3,02	3,28
Ejemplo 6 - HP56 (500 ciclos)	1,71	2,36	2,59	2,88	3,38
Diferencia entre Virgen Ej,6 y 500 ciclos Ej,6	+0,09	+0,30	0,00	-0,14	+0,10

[0212] Los valores más bajos para los valores delta E corresponden a menos tinte depositado en las muestras de algodón blanco de las prendas de donante de tinte. Estos resultados mostraron que las partículas de limpieza del Ejemplo 6 - HP56 proporcionaron mejoras marcadas en la inhibición de transferencia de colorante. Los resultados mostraron solo una pequeña diferencia entre el rendimiento DTI de las partículas de limpieza del Ejemplo 6 (virgen) y del Ejemplo 6 (después de 500 ciclos), es decir, la diferencia promedio en Delta E entre los 5 ciclos fue de solo +0,07. Por lo tanto, las partículas de limpieza que contienen un DTI sorprendentemente retienen beneficios deseables durante muchos ciclos. Se hubiera esperado que el material hidrofílico simplemente se disolviera o se perdiera de las partículas de limpieza después del primer ciclo de lavado y, por lo tanto, no se hubiera esperado que proporcionara beneficios en los ciclos de lavado posteriores.

7. PRUEBA DE VIDA ÚTIL DE LIMPIEZA

[0213] Se realizaron pruebas de rendimiento de limpieza para las siguientes partículas de limpieza: Ejemplo comparativo 2, Ejemplo 7 - SDBS.

[0214] Las pruebas de limpieza se realizaron usando un aparato de lavado Xeros como se describe en la publicación de patente PCT WO 2011/098815 con una carga de lavado en seco recomendada de 25 kg. El ciclo de lavado se llevó a cabo usando 20 kg de un lastre para cubiertos textiles de algodón. El ciclo de lavado se ejecutó durante 60 minutos a una temperatura de 20°C utilizando 250 g de formulación de limpieza Conjunto 1 suministrada por Xeros Ltd. En todos los casos se utilizaron 69 m² de superficie de partículas de limpieza. Las partículas de limpieza del Ejemplo 7 - SDBS y el Ejemplo Comparativo 2 fueron como se fabricaron, es decir, no habían pasado previamente por ningún ciclo de limpieza. El medio líquido era agua. Las partículas de limpieza se reciclaron a través del aparato de limpieza durante el ciclo de lavado durante 15 minutos del ciclo de lavado.

[0215] Después de cada ciclo de limpieza, la carga de lavado se enjuagó y el aparato de lavado realizó un ciclo de separación durante un período de 30 minutos (ciclos de enjuague y separación).

[0216] Para ensayar el rendimiento de limpieza, se usaron 5x WFK (Ref N° PCMS-55 05-05x05) hojas de prueba de manchas textiles obtenidas de WFK Testgewebe GmbH para cada tipo de partícula de limpieza en cada uno de los experimentos de limpieza por triplicado. Después de cada prueba de lavado, las hojas de tinción se retiraron y se secaron colgando a temperatura ambiente. Los valores L*, a*, b* de cada mancha se midieron antes y después de la limpieza usando un espectrofotómetro Konica Minolta CM-3600A. Para las hojas de tinción utilizadas con cada tipo de partícula de limpieza, el valor delta E promedio se calculó de acuerdo con CIE76.

[0217] Después de la prueba de rendimiento de limpieza inicial del Ejemplo virgen 7 - SDBS, las partículas de limpieza se usaron para ciclos de lavado repetidos.

[0218] Los ciclos de lavado se realizaron durante 45 minutos a una temperatura de 20°C usando 100 g de formulación de limpieza Conjunto 1 suministrada por Xeros Ltd. En todos los casos se usaron 69 m² de superficie de partículas de limpieza. El medio líquido era agua. Las partículas de limpieza se reciclaron a través del aparato de limpieza durante el ciclo de lavado durante 15 minutos del ciclo de lavado.

[0219] Después de cada ciclo de limpieza, la carga de lavado se enjuagó y el aparato de lavado realizó un ciclo de separación durante un período de 25 minutos.

[0220] Esto se repitió hasta que las partículas de limpieza se usaron durante 50 ciclos. Luego se repitió la prueba de rendimiento de limpieza.

Tabla 8: Ejemplo 7: resultados de la prueba de vida útil de limpieza

Partículas de limpieza	Delta promedio	Delta promedio	Delta promedio	Delta promedio
Tipo de mancha	AL	GD	S	OG
Ejemplo comparativo - 2	17,95	14,21	16,33	12,40
Ejemplo 7 - SDBS (Virgen)	18,59	14,93	17,80	13,36
Ejemplo 7 - SDBS (50 ciclos)	18,29	14,83	17,47	13,15

[0221] Delta E promedio - Delta E promedio; AL - Todas las manchas; GD - Detergencia general; S-sebo; OG - Manchas de aceite y grasa.

[0222] Los valores de delta E promedio más altos corresponden a un mejor rendimiento de limpieza.

[0223] Como se puede ver en la Tabla 8, los resultados de limpieza fueron notablemente mejores cuando el método se realizó usando las partículas de limpieza que contienen un tensioactivo tal como SDBS tanto en estado virgen como usado. Los resultados también demuestran que, sorprendentemente, las partículas de limpieza conservan su rendimiento de limpieza superior incluso después de muchos ciclos de lavado.

8. PRUEBAS DE EXTRACCIÓN HP56

[0224] Las partículas de limpieza preparadas anteriormente que contenían Sokalan HP56 (Ejemplos 6, 8 y 9) se pesaron (W1) y se extrajeron en un extractor de soxhlet usando agua destilada como líquido de extracción a una temperatura de 100°C. Las partículas de limpieza en los ejemplos 6, 8 y 9 inicialmente contenían 2% en peso Sokalan HP 56. La extracción continuó durante 5, 24 o 48 horas.

[0225] Después de la extracción, la concentración (c) de Sokalan HP56 en el extracto se determinó por cromatografía de permeación en gel con un detector de índice de refracción. El método GPC se usó como método cuantitativo con la ayuda de una calibración usando concentraciones conocidas de Sokalan HP 56 en agua. El peso extraído de Sokalan HP 56 (W2) se calculó a partir de la cantidad total de extracto de agua (V) y la concentración derivada de la medición cuantitativa de GPC descrita anteriormente. ($W2 = c \times V$)

[0226] El porcentaje relativo de material extraído (HP56) en relación con el total de HP56 incorporado inicialmente se calculó entonces como $(W1-W2)/W1 \times 100/0,02$. El porcentaje relativo es tal que el 100% del porcentaje relativo corresponde a una extracción completa de todo el HP56 que estaba presente en las partículas de limpieza inicial.

Tabla 9: Porcentaje relativo de material extraído de los Ejemplos 6, 8 y 9

Tamaño medio de partícula de la zona de alimentación (mm)	Ejemplo 6 Zona 1	Ejemplo 8 Zona 4	Ejemplo 9 Zona 1
5 horas	1,01%	2,98%	0,20%
24 horas	2,31%	4,51%	0,70%
48 horas	2,41%	5,26%	0,85%

[0227] Se evidenció claramente que las partículas de limpieza usadas en el método de la presente invención preparadas mediante un proceso en el que el material hidrofílico se alimentó en la zona anterior (fría) de la extrusora mostró una liberación marcadamente más lenta del material hidrofílico (HP56) en comparación con las partículas de limpieza preparadas por un proceso en el que el material hidrofílico se alimentó en la zona posterior (caliente). Además, se evidenció que las partículas de limpieza de un tamaño de partícula promedio más grande, por ejemplo, 5-10 mm, liberaron más lentamente el material hidrofílico en comparación con las partículas de limpieza que tienen un tamaño de partícula promedio de 1 a poco menos de 5 mm. Aunque no se limita a ninguna teoría en particular, los inventores consideran que la adición de la zona fría del material hidrofílico conduce a una inclusión más homogénea del material hidrofílico en la matriz de poliamida. La difusión del material hidrofílico de una mezcla más homogénea se considera más lenta, lo que da como resultado una eficacia más prolongada de las partículas de limpieza en el método según el primer aspecto de la presente invención. Además, la difusión del material hidrofílico de una partícula más grande se considera más lenta en comparación con una partícula más pequeña debido a la ruta de difusión más larga, lo que resulta en una efectividad más prolongada de las partículas de limpieza en el método de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Un método para limpiar un sustrato que es o comprende un textil, comprendiendo el método la agitación del sustrato y una composición limpiadora que comprende:
- 10 i. partículas de limpieza que comprenden una poliamida termoplástica y un material hidrófilo al menos parte del cual se encuentra dentro de la partícula de limpieza, dichas partículas de limpieza tienen un tamaño medio de partícula de 1 a 100 nm; y
- 15 ii. un medio líquido acuoso,
- en donde el material hidrófilo es o comprende un tensioactivo, un inhibidor de transferencia de colorante (DTI) o un adyuvante, o en donde el material hidrófilo es o comprende un poliéter.
- 20 **2.** Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material hidrófilo es o comprende un tensioactivo; opcionalmente en donde el tensioactivo es un tensioactivo aniónico; opcionalmente en el que el tensioactivo aniónico comprende uno o más grupos sulfonato y/o sulfato; opcionalmente en el que el tensioactivo aniónico es dodecilsulfonato.
- 25 **3.** Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material hidrófilo es o comprende un inhibidor de transferencia de colorante (DTI); opcionalmente en donde el DTI es o comprende un polímero; opcionalmente en donde el polímero comprende una o más unidades repetidas obtenidas por polimerización de vinilpirrolidona; opcionalmente en el que el polímero comprende unidades repetidas obtenidas copolimerizando vinil pirrolidona y vinil imidazol.
- 30 **4.** Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material hidrófilo es o comprende un adyuvante; opcionalmente en el que el adyuvante es o comprende un polímero que tiene grupos de ácido carboxílico o sales de los mismos; opcionalmente en el que el constructor es o comprende un polímero que comprende unidades repetidas obtenidas de la polimerización de uno o más de los monómeros seleccionados de ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido vinilacético, ácido alilacético, ácido itacónico, acrilato de 2-carboxietilo y ácido crotónico que puede estar en forma de ácido libre o sal del mismo; opcionalmente en el que el adyuvante es o comprende un polímero que comprende las unidades repetidas obtenidas mediante la polimerización de uno o más de los monómeros seleccionados de ácido acrílico, metacrílico y ácido maleico que pueden estar en forma de ácido libre o sal del mismo;
- 35 opcionalmente en el que el adyuvante es o comprende un copolímero de ácido maleico-ácido co-acrílico que puede estar en forma de ácido libre o sal del mismo.
- 40 **5.** Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material hidrófilo es o comprende un poliéter; opcionalmente en donde el poliéter es o comprende poliamida en bloque de poliéter.
- 45 **6.** Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material hidrófilo está presente en una cantidad de 0,01 a 70% en peso con respecto al peso total de las partículas de limpieza; opcionalmente en donde el material hidrófilo está presente en una cantidad de 0,1 a 15% en peso basado en el peso total de la partícula de limpieza.
- 50 **7.** Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la poliamida termoplástica es o comprende una poliamida alifática o aromática; preferiblemente en donde la poliamida termoplástica es o comprende una poliamida alifática.
- 55 **8.** Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la poliamida termoplástica es o comprende Nylon 4,6, Nylon 4,10, Nylon 5, Nylon 5,10, Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 6/6,6, Nylon 6,6/6,10, Nylon 6,10, Nylon 6,12, Nylon 7, Nylon 9, Nylon 10, Nylon 10,10, Nylon 11, Nylon 12, Nylon 12,12 y copolímeros o mezclas de los mismos; preferiblemente en donde la poliamida termoplástica es o comprende Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 6,10 y copolímeros o mezclas de los mismos.
- 60 **9.** Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de limpieza comprenden una carga.
- 65 **10.** Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de limpieza tienen una densidad media de al menos 1,3 g/cm³.
- 11.** Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato es un sustrato sucio.

5 **12.** Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de limpieza tienen un tamaño medio de partícula de 1 a 10 mm; opcionalmente en donde las partículas de limpieza tienen un tamaño de partícula promedio de 5 a 10 mm; y/o, en donde las partículas de limpieza son elipsoidales, esféricas, cilíndricas o cuboides.

10 **13.** Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de limpieza se reutilizan en procedimientos adicionales de acuerdo con el método; opcionalmente en el que las partículas de limpieza se reutilizan para al menos 10 procedimientos de limpieza según el método.

15 **14.** Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de limpieza se preparan mediante un proceso que comprende extrusión usando una extrusora con una relación de longitud de cilindro a diámetro de al menos 5:1.

20 **15.** Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material hidrofílico se dispersa por cada partícula de limpieza; y/o, En donde las partículas de limpieza no comprenden sustancialmente dominios separados por fases del material hidrófilo que tenga cualquier dimensión lineal que sea mayor que 1 mm.

25 **16.** Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente para limpiar múltiples cargas de lavado, en el que una carga de lavado comprende al menos un sustrato que es o comprende un textil, comprendiendo el método la agitación de una primera carga de lavado y una composición de limpieza que comprende:

- 30 i. partículas de limpieza que comprenden una poliamida termoplástica y un material hidrófilo al menos parte del cual se encuentra dentro de la partícula de limpieza, dichas partículas de limpieza tienen un tamaño medio de partícula de 1 a 100 mm; y
- 35 ii. un medio líquido

40 en el que dicho método comprende además los pasos de (a) recuperar dichas partículas de limpieza que comprenden dicha poliamida termoplástica y dicho material hidrofílico al menos parte del cual se encuentra dentro de dicha partícula de limpieza; (b) agitar una segunda carga de lavado que comprende al menos un sustrato y una composición de limpieza que comprende las partículas de limpieza recuperadas de la etapa (a), en donde dicho sustrato es o comprende un textil; y (c) opcionalmente repetir los pasos (a) y (b) para cargas de lavado posteriores que comprenden al menos un sustrato que es o comprende un textil; opcionalmente en el que el método se realiza a una temperatura de 15 a 50°C.

45 **17.** Un aparato adecuado para realizar el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende una cámara de limpieza giratoria y un tanque de almacenamiento de partículas que contiene las partículas de limpieza como se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

50 **18.** Aparato según la reivindicación 17, en el que la cámara de limpieza giratoria es un tambor provisto de perforaciones que permiten que las partículas de limpieza pasen a través del tambor; y/o, en donde el aparato comprende adicionalmente una bomba para transferir las partículas de limpieza a la cámara de limpieza.

55 **19.** Uso de las partículas de limpieza como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 para limpiar un sustrato que es o comprende un textil.

60

65