



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 774 420

51 Int. Cl.:

C11D 3/20 (2006.01) C11D 3/37 (2006.01) C11D 17/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 28.04.2015 PCT/US2015/028014

(87) Fecha y número de publicación internacional: 12.11.2015 WO15171366

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 28.04.2015 E 15789944 (4)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 27.11.2019 EP 3247781

(54) Título: Polímero para la liberación de la suciedad en un producto ácido sólido

(30) Prioridad:

09.05.2014 US 201414273936

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 21.07.2020

(73) Titular/es:

ECOLAB USA INC. (100.0%) 1 Ecolab Place St. Paul, MN 55102, US

(72) Inventor/es:

LUNDBERG, STEVEN; FAST, JONATHAN, P. y HEI, ROBERT, D., P.

(74) Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

DESCRIPCIÓN

Polímero para la liberación de la suciedad en un producto ácido sólido

5 Campo de la invención

10

35

40

55

65

La presente invención se refiere a composiciones ácidas sólidas para la liberación de la suciedad aceitosa de tejidos sintéticos, así como también a la neutralización de la alcalinidad residual en una etapa de enjuague final del proceso de lavado. Se describen composiciones de tratamiento sólidas y métodos de uso, así como también métodos de fabricación de las mismas.

Antecedentes de la invención

- En los procesos de lavado comerciales o industriales típicos, los materiales textiles tales como sábanas, toallas, toallitas, prendas de vestir, manteles, etcétera, se lavan comúnmente a temperaturas elevadas con materiales detergentes alcalinos. Dichos materiales detergentes contienen típicamente una fuente de alcalinidad tal como un hidróxido de metal alcalino, silicato de metal alcalino, carbonato de metal alcalino u otro componente básico de este tipo. Cuando el tejido se trata con una composición detergente alcalina, puede producirse una cierta cantidad de alcalinidad de arrastre. La alcalinidad de arrastre se refiere a la química contenida dentro del tejido (que no se ha eliminado por completo) que está disponible para la siguiente etapa. Por ejemplo, cuando la disolución de uso como detergente proporciona un ambiente alcalino, se espera que la disolución de uso como detergente proporcione una cierta cantidad de alcalinidad de arrastre para una etapa de tratamiento ácida posterior a menos que toda la disolución de uso como detergente se elimine mediante enjuague.
- Los componentes residuales de los detergentes alcalinos que quedan en o sobre el elemento lavado pueden provocar daños en el tejido e irritación de la piel por parte del usuario del tejido lavado. Esto es particularmente un problema con toallas, sábanas y prendas de vestir. Los materiales ácidos contienen componentes ácidos que neutralizan los residuos alcalinos en el tejido.
- Otro problema recurrente en el campo del lavado es la eliminación de la suciedad y/o manchas de grasa de los tejidos sintéticos. Las fibras sintéticas (tejidos con fibras sintéticas incorporadas en ellos o hechos completamente de fibras sintéticas) son hidrófobas y oleófilas. Como tal, las características oleófilas de la fibra permiten que el aceite y la mugre se incrusten fácilmente en la fibra, y las propiedades hidrófobas de la fibra evitan que el agua ingrese a la fibra para eliminar los contaminantes de la fibra.
 - La eliminación de manchas oleosas, especialmente en poliéster, no se ha abordado con éxito. Se han propuesto varias soluciones mediante el uso de polímeros para la liberación de la suciedad. Los polímeros para la liberación de la suciedad se conocen ampliamente por ser eficaces para ayudar a eliminar la suciedad aceitosa de los tejidos sintéticos en un proceso de lavado de ropa. Los polímeros funcionan al tener tanto bloques hidrófobos como hidrófilos que les permiten adherirse a la superficie del poliéster y hacerlo más hidrófilo. Al hacer que la superficie sea más hidrófila, se reduce la afinidad de las suciedades aceitosas, como el aceite de motor sucio, con el poliéster, lo que hace que la suciedad sea más fácil de eliminar. Este efecto es mayor cuando los polímeros para la liberación de la suciedad se usan en múltiples ciclos de lavado, ya que se conoce que los polímeros se acumulan en el tejido.
- La etapa de lavado principal de un ciclo de lavado industrial o institucional típico tiene una disolución de uso tanto con alto contenido de tensioactivo como con alta alcalinidad (~pH 11 o superior). Por el contrario, el licor de lavado de la etapa de enjuague final es menos reactivo ya que el pH es casi neutro y cualquier surfactante ya se ha enjuagado. Por lo tanto, es conveniente usar un polímero para la liberación de la suciedad en la etapa de enjuague final. Desafortunadamente, esta clase de polímero no es estable en un producto ácido líquido porque se basan en poliéster y reaccionan con el ácido o el oxidante.
 - El documento WO96/24657 describe una composición detergente de alta alcalinidad que comprende un tensioactivo no iónico y un polímero para la liberación de la suciedad. La composición está en forma de polvo y se suministra en el lavado principal de un proceso institucional de lavado de material textil. La Patente de Estados Unidos Núm. 6.200.351 se refiere a un proceso institucional de lavado de materiales textiles en donde se usa un polímero para la liberación de la suciedad en una etapa de pretratamiento separada.
- El documento US 2012/0324652 describe composiciones suavizantes moldeadas sólidas ácidas que comprenden un compuesto de amonio cuaternario, ácido cítrico, ácido succínico, ácido esteárico, sales, PEG y polímero para la liberación de la suciedad. Las composiciones suavizantes se usan después del lavado de la ropa en una etapa de enjuague, en donde el lavado se lleva a cabo en condiciones alcalinas.
 - El documento US 3.893.929 describe un proceso de lavado, en el que, en una primera etapa, la ropa para lavar se lava con un detergente alcalino. Después, la ropa para lavar se enjuaga en el ciclo de enjuague con una composición preparada a partir de un concentrado sólido que comprende polímero para la liberación de la suciedad y NaHF₂.

Como puede verse, existe una necesidad continua en la técnica para el desarrollo de tratamientos con productos ácidos de la ropa para lavar después del lavado alcalino que eliminen el cáustico residual, pero que también sean amigables con el medio ambiente y sostenibles.

- Es un objeto de la presente invención proporcionar una composición sólida usada como una etapa de lavado posterior al lavado que incluye no solo un componente ácido para tratar y eliminar la alcalinidad de arrastre, sino que incluye, además, un componente para la eliminación de manchas para proporcionar un mecanismo para la eliminación posterior de manchas oleosas, particularmente de poliéster u otros tejidos sintéticos.
- Otros objetos, aspectos y ventajas de esta invención serán evidentes para un experto en la técnica en vista de la siguiente descripción, los dibujos y las reivindicaciones adjuntas.

Compendio de la invención

15 La presente invención proporciona:

30

40

45

- (1) Una composición ácida sólida para el lavado de ropa moldeada, prensada o extrudida que comprende:
- de 15 a 95 % en peso de una fuente de ácido, en donde el ácido comprende un ácido orgánico; 20 de 0,1 a 25 % en peso de un polímero para la liberación de la suciedad, y un auxiliar de solidificación.
 - (2) La composición de (1) comprende entre 20 % en peso a 90 % en peso de ácido.
- 25 (3) La composición de (1) en donde dicho ácido es un ácido dicarboxílico.
 - (4) La composición de (1) en donde dicho polímero para la liberación de la suciedad es un poliéster.
 - (5) La composición de (1) que comprende, además, un suavizante de tejidos.
 - (6) La composición de (1) en donde dicha composición comprende de 1 % en peso a 15 % en peso de polímero para la liberación de la suciedad.
- (7) La composición de (1) en donde dicho sólido es un comprimido, una pastilla, un disco, una briqueta, un lingote o un bloque sólido, o en donde dicho sólido es una dosis unitaria.
 - (8) Un método para el tratamiento de materiales textiles, para reducir o eliminar manchas y alcalinidad residual que comprende;
 - lavar el material textil con un detergente a un pH alcalino en una lavadora, enjuagar dicho material textil y añadir agua a una composición ácida sólida de acuerdo con uno cualquiera de (1) a (7) que comprende un ácido orgánico y un polímero para la liberación de la suciedad para formar una composición de uso y aplicar dicha composición de uso a dicho material textil.
 - (9) El método de (8) en donde dicho material textil es un material textil sintético.
 - (10) El método de (8) en donde dicho material textil es un poliéster.
 - (11) El método de (8) en donde la composición ácida sólida comprende de 20 a 90 % en peso de ácido y de 1 a 15 % en peso de un polímero para la liberación de la suciedad.
 - (12) El método de (8) en donde dicho polímero para la liberación de la suciedad es un poliéster.
 - (13) El método de (8) en donde dichas etapas de enjuaque, adición y aplicación se realizan simultáneamente.
- (14) Un método para preparar una composición ácida sólida de acuerdo con uno cualquiera de (1) a (7) que comprende: mezclar una fuente de ácido, un polímero para la liberación de la suciedad y un auxiliar de solidificación para formar una mezcla; y después solidificar dicha mezcla para formar un sólido prensado, moldeado o extrudido.
- (15) El método de (14) en donde dicha composición ácida sólida está sustancialmente libre de ácido fluoroacético, ácido fluorhídrico y ácido hexafluorosilícico.
 - (16) El método de (14) en donde dicha mezcla comprende de 20 % en peso a 90 % en peso de ácido, de 1 % en peso a 15 % en peso de polímero para la liberación de la suciedad y de 1 % en peso a 15 % en peso de auxiliar de solidificación.
- 65 (17) El método de (14) en donde dicho auxiliar de solidificación es polietilenglicol.

Los solicitantes han desarrollado una composición sólida física y químicamente estable, es decir, no hidrolizante, que contiene un polímero para la liberación de la suciedad y un acidulante. Típicamente, se esperaba que los polímeros para la liberación de la suciedad fueran demasiado inestables para formar una formulación sólida adecuada, en combinación con un acidulante. La nueva composición ácida de la invención puede lograr tanto la eliminación de manchas como la eliminación de la alcalinidad residual.

Se describe un método novedoso de usar un polímero para la liberación de la suciedad y un acidulante juntos en la misma etapa posterior al lavado de un proceso de lavado de ropa. De hecho, los solicitantes encontraron sorprendentemente que los polímeros para la liberación de la suciedad limpian los tejidos sintéticos mejor después de la etapa de lavado que cuando se usan antes o durante la etapa de lavado con alcalinidad. La invención incluye, además, un proceso de preparación de una composición sólida con un polímero para la liberación de la suciedad y un acidulante que es físicamente estable, incluso durante la dispensación acuosa, es decir, no precipita y no chorrea. El sólido podría formarse mediante un proceso de fundido, moldeado o prensado.

- Las composiciones ácidas para el lavado de ropa y los procesos de la invención hacen uso de un producto ácido sólido para el lavado de ropa que se usa después de la limpieza con un detergente alcalino, particularmente en tejidos sintéticos. En un proceso de la invención, los elementos de tejidos pueden ponerse en contacto con un material detergente alcalino con el fin de aflojar y eliminar la suciedad del tejido para producir un elemento tratado. Los elementos tratados se ponen en contacto posteriormente con una disolución de uso de la composición ácida sólida de la invención.
- La composición ácida sólida incluye de 15 % en peso a 95 % en peso de una fuente de ácido que comprende un ácido orgánico, y de 0,1 % en peso a 25 % en peso de un polímero para la liberación de la suciedad. En algunas modalidades, la composición puede incluir uno o más auxiliares de solidificación, un componente suavizante de tejidos, auxiliares de blanqueo. Además, pueden presentarse componentes adicionales tales como quelantes, oxidantes, fragancias y otros componentes típicos de detergentes/pretratamientos/productos ácidos para el lavado de ropa tales como tensioactivos. La operación de acidificación se logra a un pH dentro del intervalo de aproximadamente 4 a 6,5 y la cantidad de producto ácido requerido dependerá del grado de alcalinidad residual arrastrada en los tejidos a partir del ciclo de lavado con detergente alcalino.
- 30 En aún otra modalidad, se describe un método para preparar una composición ácida sólida. El proceso puede incluir las etapas de: (a) añadir una cantidad adecuada de auxiliar de solidificación a una mezcla de una fuente de ácido y un polímero para la liberación de la suciedad y (b) formar un sólido a partir de la mezcla anterior para que se forme un sólido estable que no chorree.
- 35 El sólido se diluye después para formar una composición de uso. Las relaciones de dilución pueden estar entre aproximadamente 1:10 y aproximadamente 1:10 000 para formar una disolución de uso. La disolución de uso se pone después en contacto con un artículo textil a limpiar.
- La invención incluye, además, métodos para un proceso de limpieza de tejidos, sustancialmente libre de fósforo que puede limpiar y neutralizar tejidos, particularmente tejidos sintéticos. Este proceso incluye poner en contacto un artículo de tejido sucio con un detergente alcalino acuoso para eliminar la suciedad y producir un elemento de tejido tratado, y posteriormente poner en contacto el elemento de tejido tratado con la composición de uso generada a partir de la composición ácida sólida de la invención.
- Cualquier tejido textil puede tratarse de acuerdo con la invención (sintético, mezclado o natural) aunque, como se indicó, la composición ácida es particularmente adecuada para tratar y eliminar manchas oleosas de materiales textiles sintéticos. Ejemplos de materiales textiles sintéticos incluyen poliéster, poliamida, poliacrilonitrilo, poliacrilo, poliisopreno o poliuretano. El tejido textil sintético preferido es poliéster o poliamida, el más preferido es el poliéster. Un material textil mezclado es sintético y/o natural. Los materiales textiles naturales incluyen fibras vegetales tales como algodón, viscosa, lino, rayón o textil, preferentemente, algodón y fibras animales tales como lana, mohair, cachemira, angora y seda, preferentemente, lana. El material textil mezclado sintético preferido es poliéster o poliamida mezclada, el más preferido es el poliéster. El poliéster mezclado preferido es poliéster/algodón y poliéster/poliamida. Preferentemente, la relación en peso de tejido sintético con respecto a tejido natural, especialmente poliéster con respecto a algodón, en una mezcla en un material textil mezclado es 80:20 a 20:80, con mayor preferencia, 70:30 a 30:70.

Descripción detallada de la invención

Para que la invención pueda entenderse más fácilmente, primero se definen ciertos términos y se describen ciertos métodos de prueba.

Como se usa en la presente, "por ciento peso", "%-peso", "por ciento en peso", "% en peso" y variaciones de estos se refieren a la concentración de una sustancia como el peso de esa sustancia dividido por el peso total de la composición y multiplicado por 100. Se entiende que, como se usa aquí, "por ciento", "%", se pretende que sean sinónimos de "por ciento peso", "%-peso".

65

60

55

5

10

Debe tenerse en cuenta que, como se usa en esta descripción y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una», y "el/la" incluyen referentes al plural a menos que el contenido lo indique claramente de cualquier otra manera. Así, por ejemplo, la referencia a una composición que contiene "un compuesto" incluye una composición que tiene dos o más compuestos. También debe tenerse en cuenta que el término "o" se emplea generalmente en el sentido que incluye "y/o" a menos que el contenido lo indique claramente de cualquier otra manera.

Como se usa en la presente, el término "libre de fosfato" se refiere a una composición, mezcla o ingrediente que no contiene un fosfato o un compuesto que contiene fosfato o a la que no se ha añadido intencionalmente fosfato o un compuesto que contiene fosfato. En caso de que un fosfato o un compuesto que contenga fosfato esté presente a través de la contaminación de una composición, mezcla o ingredientes libres de fosfato, la cantidad de fosfato deberá ser inferior a 0,5 % en peso. Con mayor preferencia, la cantidad de fosfato es inferior a 0,1 % en peso, y con la máxima preferencia, la cantidad de fosfato es inferior a 0,01 % en peso.

Como se usa en la presente, el término "libre de fósforo" se refiere a una composición, mezcla o ingrediente que no contiene fósforo o un compuesto que contiene fósforo o a la que no se ha añadido intencionalmente fósforo o un compuesto que contiene fósforo. En caso de que el fósforo o un compuesto que contenga fósforo esté presente a través de la contaminación de una composición, mezcla o ingredientes libres de fósforo, la cantidad de fósforo deberá ser inferior a 0,5 % en peso. Con mayor preferencia, la cantidad de fósforo es inferior a 0,01 %-peso, y con la máxima preferencia, la cantidad de fósforo es inferior a 0,01 %-peso.

"Limpieza" significa realizar o ayudar a eliminar residuos, blanquear, reducir la población microbiana, enjuagar o sus combinaciones.

Como se usa en la presente, el término "composición de tratamiento de tejidos" incluye, a menos que se indique de cualquier otra manera, composiciones suavizantes de tejidos, composiciones potenciadoras de tejidos, composiciones refrescantes de tejidos y sus combinaciones. Dichas composiciones pueden ser, pero no es necesario que sean, composiciones añadidas al enjuague.

El término "tejido" o "material textil" se refiere a elementos o artículos que se limpian en una lavadora de ropa. En general,
"material textil" se refiere a cualquier elemento o artículo hecho de o que incluye materiales textiles, telas tejidas, telas no
tejidas y tejidos de punto. Los materiales textiles pueden incluir fibras naturales o sintéticas tales como fibras de seda,
fibras textiles, fibras de algodón, fibras de poliéster, fibras de poliamida tales como nylon, fibras acrílicas, fibras de acetato
y sus mezclas, lo que incluye mezclas de algodón y poliéster. Las fibras pueden ser tratadas o no tratadas. Las fibras
tratadas ilustrativas incluyen aquellas tratadas para retardar la llama.

La enumeración de intervalos numéricos por criterios de evaluación incluye todos los números incluidos dentro de ese intervalo (por ejemplo, 1 a 5 incluye 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4 y 5).

Como se usa en la presente, una "composición ácida sólida" se refiere a una composición como se define en la reivindicación 1 en forma de un sólido tal como un gránulo, un comprimido, una pastilla, un disco, una briqueta, un lingote, un bloque sólido, una dosis unitaria u otra forma sólida conocida por los expertos en la técnica. El término "sólida" se refiere al estado de la composición en las condiciones de almacenamiento y uso previstas de la composición sólida. En general, se espera que la composición permanezca en forma sólida cuando se expone a temperaturas de 38 °C y, preferentemente, 49 °C. Un "sólido" moldeado, prensado o extrudido puede adoptar cualquier forma, lo que incluye un bloque. Cuando se refiere a un sólido moldeado, prensado o extrudido significa que la composición endurecida no fluirá perceptiblemente y mantendrá sustancialmente su forma bajo tensión o presión moderada o simple gravedad, como por ejemplo, la forma de un molde cuando se retira del molde, la forma de un artículo como se forma tras la extrusión a partir de un extrusor. El grado de dureza de la composición moldeada sólida puede variar desde la de un bloque sólido fusionado que es relativamente denso y duro, por ejemplo, como el hormigón, hasta una consistencia caracterizada por ser maleable y similar a una esponja, similar al material de calafateo.

Composición ácida sólida

5

10

20

35

65

Las composiciones ácidas sólidas y procesos de la invención proporcionan el uso de polímeros para la liberación de la suciedad y acidulantes para la eliminación de la alcalinidad residual combinada con la eliminación de la suciedad aceitosa en un tratamiento posterior al lavado. La composición ácida ayuda a neutralizar los álcalis restantes y, además, ayuda a eliminar la suciedad, particularmente de los tejidos sintéticos. En los procesos de la invención, los elementos de tejido pueden ponerse en contacto con un material detergente alcalino con el fin de aflojar y eliminar la suciedad del tejido para producir un elemento tratado. Los artículos tratados se ponen en contacto posteriormente con la composición de tratamiento ácido de la invención.

La composición de la invención como se define en la reivindicación 1 incluye una fuente de ácido, en donde el ácido comprende un ácido orgánico, y un polímero para la liberación de la suciedad en forma sólida. La composición ácida como disolución de uso tiene un pH de 4 a 6,5 y sirve para neutralizar los álcalis restantes y, además, es particularmente adecuada para eliminar la suciedad aceitosa de los tejidos y el sistema.

La composición ácida sólida incluye de 15 % en peso a 95 % en peso, preferentemente, de 30 % en peso a 90 % en peso de dicha fuente de ácido que es un ácido orgánico, y de 0,1 % en peso a 25 % en peso de un polímero para la liberación de la suciedad. En algunas modalidades, la composición puede incluir uno o más auxiliares de solidificación, un componente suavizante de tejidos, auxiliares de blanqueo. Además, pueden presentarse componentes adicionales tales como quelantes, oxidantes, fragancias y otros componentes típicos de detergentes/pretratamientos/productos ácidos para el lavado de ropa tales como tensioactivos. La operación de acidificación se logra a un pH dentro del intervalo de aproximadamente 4 a 6,5 y la cantidad de producto ácido requerido dependerá del grado de alcalinidad residual arrastrada en los tejidos a partir del ciclo de lavado con detergente alcalino.

En aún otra modalidad, se describe un método para preparar la composición ácida sólida. La fuente de ácido y el polímero para la liberación de la suciedad se mezclan para formar una composición que después se solidifica. La composición limpiadora puede diluirse a continuación para formar una composición de uso. Las relaciones de dilución pueden estar entre aproximadamente 1:10 y aproximadamente 1:10 000 para formar una disolución de uso. La disolución de uso se pone después en contacto con un artículo textil a limpiar.

Las composiciones de pretratamiento de manchas/ácida para el lavado de ropa pueden ser un bloque sólido, un bloque sólido moldeado, un bloque sólido prensado o un bloque extrudido de manera que la composición no fluya a temperatura ambiente. Los materiales de bloque sólido y de bloque sólido moldeado pueden fabricarse al introducir en un recipiente un bloque de material previamente endurecido o un líquido moldeable que se endurece en un bloque sólido dentro del recipiente.

Las composiciones pueden proporcionarse a granel o en dosis unitarias. Por ejemplo, las composiciones pueden proporcionarse en un bloque sólido grande que puede usarse para muchos ciclos de limpieza. Alternativamente, las composiciones pueden proporcionarse en forma de dosis unitarias en donde se proporciona una nueva composición para cada nuevo ciclo de limpieza.

Las composiciones pueden envasarse en una variedad de materiales, lo que incluye una película soluble en agua, un recipiente de plástico desechable, una bolsa flexible, una envoltura retráctil y similares. Además, las composiciones pueden envasarse de manera que permitan múltiples formas de producto en un paquete, por ejemplo, un líquido y un sólido en un paquete de dosis unitaria.

El detergente alcalino y la composición de tratamiento ácida de material textil pueden proporcionarse o envasarse ya sea separados o juntos. Por ejemplo, la composición detergente alcalina puede proporcionarse y envasarse completamente separada de la composición ácida. Alternativamente, las composiciones de tratamiento y el detergente alcalino pueden proporcionarse juntos en un paquete. Por ejemplo, el detergente alcalino y el ácido sólido textil pueden proporcionarse en un bloque o un comprimido en capas en donde la primera capa es la composición detergente alcalina, y la segunda capa es la composición ácida sólida. Se entiende que esta disposición en capas puede ajustarse para proporcionar más etapas según lo contemple la invención o para incluir lavados o enjuagues adicionales. Las capas individuales tienen, preferentemente, características diferentes que les permiten disolverse en el momento apropiado. Por ejemplo, las capas individuales pueden disolverse a diferentes temperaturas que corresponden a diferentes ciclos de lavado; las capas pueden tardar cierto tiempo en disolverse para que se disuelvan en el momento apropiado durante el ciclo de lavado; o las capas pueden dividirse por una barrera física que les permita disolverse en el momento apropiado, tal como una capa de parafina, una película soluble en agua o un recubrimiento químico.

Además de proporcionar el detergente alcalino y las composiciones ácidas sólidas en capas, las composiciones también pueden estar en dominios separados, por ejemplo, en donde cada dominio se disuelve mediante una pulverización separada cuando se desea la composición en particular.

Composiciones de la invención

Fuente de ácido/Acidulante

La composición ácida sólida de la presente invención incluye al menos una fuente de ácido que es un ácido orgánico. Los ácidos, preferentemente, no incluyen fosfatos o silicatos y la composición está sustancialmente libre de los mismos. Los ejemplos de ácidos orgánicos adecuados incluyen ácidos carboxílicos tales como, pero sin limitarse a, ácido hidroxiacético (glicólico), ácido cítrico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido tricloroacético, clorhidrato de urea y ácido benzoico, entre otros. Los ácidos dicarboxílicos orgánicos tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido glucónico, ácido itacónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido adípico y ácido tereftálico, entre otros, también son útiles de acuerdo con la invención. Cualquier combinación de estos ácidos orgánicos puede usarse, además, entremezclada o con otros ácidos orgánicos que permitan la formación adecuada de la composición de la invención.

Debe señalarse que la composición está sustancialmente libre de ácidos inorgánicos. La cantidad de ácido que comprende ácido orgánico está presente en el intervalo de 15 a 95 % en peso de la composición ácida sólida total, preferentemente, en el intervalo de 20 a 90 % en peso de la composición total de tratamiento del material textil.

65

60

15

20

25

30

35

40

50

Polímero para la liberación de la suciedad

Los polímeros para la liberación de suciedad mejoran la eficacia de la limpieza de la ropa al mejorar la liberación de grasa y aceite durante el proceso de lavado. Ver la definición de agentes para la liberación de la suciedad, p. 278-279, "Liquid Detergents" por Kuo-Yann Lai. Para su uso en la presente descripción, el nivel preferido de polímero para la liberación de la suciedad por kilogramo de carga es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,8 gramos, con mayor preferencia, el nivel de polímero es inferior a 0,2 gramos, especialmente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,15 gramos. Al contrario de lo que cabría esperar, niveles más altos de polímero para la liberación de la suciedad no mejoran la eliminación. En algunos casos, la eliminación es peor que con niveles más bajos.

El polímero para la liberación de la suciedad usado en el método de la presente invención incluye una variedad de unidades monoméricas cargadas, por ejemplo, aniónicas o catiónicas (ver la Patente de Estados Unidos Núm. 4.956.447),

así como también no cargadas, y las estructuras pueden ser lineales, ramificadas o en forma de estrella. Pueden incluir restos protectores que son especialmente eficaces para controlar el peso molecular o para alterar las propiedades físicas

o tensioactivas.

Los polímeros para la liberación de la suciedad adecuados para su uso en la presente descripción incluyen un producto sulfonado de un oligómero de éster sustancialmente lineal que comprende un esqueleto de éster oligomérico de unidades de repetición de tereftaloilo y oxialquilenoxi, por ejemplo como se describe en la Patente de Estados Unidos Núm. 4.968.451. Los polímeros para la liberación de la suciedad adecuados para su uso en la presente descripción también incluyen polímeros tales como los definidos en la Patente de Estados Unidos Núm. 4.711.730, por ejemplo, las producidas por transesterificación/oligomerización de poli(etilenglicol) metil éter, tereftalato de dimetilo ("DMT"), propilenglicol ("PG") y poli(etilenglicol) ("PEG"). Los polímeros adecuados incluyen, además, polímeros definidos en ésteres oligoméricos con extremo protegido aniónico parcial y totalmente de la Patente de Estados Unidos Núm. 4.721.580, tales como oligómeros de etilenglicol ("EG"), PG, DMT y 3,6-dioxa-8-hidroxioctanosulfonato de sodio; también los compuestos oligoméricos de poliéster en bloque con protección no iónica de la Patente de Estados Unidos Núm. 4.702.857, por ejemplo, producidos a partir de DMT, PEG y EG y/o PG con protección de Me, o una combinación de DMT, EG y/o PG, PEG con protección de Me y dimetil-5-sulfoisoftalato de sodio; y también los ésteres de tereftalato aniónicos, especialmente sulfoaroilo, con

30

10

15

20

25

Los polímeros para la liberación de la suciedad adecuados para su uso en la presente descripción también abarcan bloques copoliméricos simples de tereftalato de etileno o tereftalato de propileno con tereftalato de óxido de polietileno u óxido de polipropileno (ver la Patente de Estados Unidos Núm. 3.959.230 y la Patente de Estados Unidos Núm. 3.893.929) derivados celulósicos tales como los polímeros hidroxiéter celulósicos disponibles como METHOCEL de Dow; y las alquilcelulosas C₁-C₄ e hidroxialquilcelulosas C₄.

extremos protegidos de la Patente de Estados Unidos Núm. 4,877,896.

35

Los polímeros para la liberación de la suciedad para su uso en la presente descripción comprenden, además, polímeros caracterizados por segmentos hidrófobos de poli(éster vinílico), lo que incluye copolímeros de injerto de poli(éster vinílico), por ejemplo, ésteres vinílicos C₁-C₆, preferentemente, poli(acetato de vinilo), injertados en esqueletos de óxido de polialquileno (ver la patente de Estados Unidos Núm. 4.000.093 y el documento EP 0219048). Los ejemplos comercialmente disponibles de polímeros para la liberación de la suciedad incluyen SOKALAN®, tal como SOKALAN HP-22®, disponible de BASF.

45

40

Otros polímeros para la liberación de la suciedad de la presente invención pueden ser poliésteres con unidades repetidas que contienen 10-15 % en peso de tereftalato de etileno junto con 90-80 % en peso de tereftalato de polioxietileno, derivado de un polioxietilenglicol de peso molecular promedio 300-5000. Los ejemplos comerciales incluyen ZELCON® 5126 de Dupont y MILEASE® de ICI.

50

Los monómeros adecuados para los polímeros para la liberación de la suciedad anteriores incluyen 2-(2-hidroxietoxi)etanosulfonato de sodio, DMT, dimetil 5-sulfoisoftalato de sodio, EG y PG (Patente de Estados Unidos Núm. 5.415.807).

Las clases adicionales de polímero para la liberación de la suciedad adecuado para su uso en la presente descripción incluyen:

(I) tereftalatos no iónicos que usan agentes de acoplamiento de diisocianato para enlazar estructuras de éster polimérico

60

65

55

(ver las Patentes de Estados Unidos Núms. 4.201.824 y 4.240.918); (II) polímeros para la liberación de la suciedad con grupos terminales carboxilatos elaborados mediante la adición de anhídrido trimelítico a polímeros para la liberación de la suciedad conocidos para convertir grupos hidroxilo terminales a ésteres de trimelitato. Con una selección adecuada de catalizador, el anhídrido trimelítico forma enlaces a los terminales del polímero a través de un éster del ácido carboxílico aislado del anhídrido trimelítico en lugar de abrir el enlace anhídrido. Los polímeros para la liberación de la suciedad no iónicos o aniónicos de la presente invención pueden usarse como materiales de partida siempre que tengan grupos terminales hidroxilo que puedan esterificarse (ver la patente de Estados Unidos Núm. 4.525.524); (III) polímeros para la liberación de la suciedad a base de tereftalato aniónico de la variedad ligados a uretano (ver la Patente de Estados Unidos Núm. 4.201.824); (IV) poli(vinil caprolactama) y copolímeros relacionados con monómeros tales como vinilpirrolidona y/o metacrilato de dimetilaminoetilo, lo que incluye polímeros no iónicos y catiónicos (Patente de Estados Unidos Núm. 4.579.681); (V) copolímeros de injerto, además de los tipos SOKALAN® hechos de BASF, al injertar monómeros acrílicos

en poliésteres sulfonados; estos polímeros para la liberación de la suciedad tienen actividad de liberación de la suciedad y contra la redeposición similar a los éteres de celulosa conocidos (ver el documento EP 279.134); (VI) injertos de monómeros vinílicos tales como ácido acrílico y acetato de vinilo sobre proteínas tales como caseínas (ver el documento EP 457.205); (VII) polímeros para la liberación de la suciedad de poliésterpoliamida preparados por condensación de ácido adípico, caprolactama y polietilenglicol, especialmente para el tratamiento de tejidos de poliamida (ver documento DE 2.335,04). Otros polímeros para la liberación de la suciedad útiles se describen en las Patentes de Estados Unidos Núms. 4.240.918, 4.787.989, 4.525.524 y 4.877.896.

En una modalidad preferida, el polímero para la liberación de la suciedad para su uso en la presente descripción tiene la fórmula:

 $X-[(OCH_2CH_2)_n(OR^5)_m]-[(A-R^1-A-R^2)_u(A-R^3-A-R^2)_v]-A-R^4-A-[(R^5O)_m(CH_2CH_2O)]X$

En esta fórmula, el resto $[(A-R^1-A-R^2)_u(A-R^3-A-R^2)_v]$ - $A-R^4$ -A- forma el esqueleto oligomérico o polimérico de los compuestos. Los grupos $X--[(OCH_2CH_2)_n(OR^5)_m]$ y $[(R^5O)_m(CH_2CH_2O)_n]$ -X se conectan generalmente en los extremos del esqueleto del oligómero/polímero.

Los restos de unión A son esencialmente

restos, es decir, los compuestos de la presente invención son poliésteres.

30 Como se usa en la presente, el término "los restos A son esencialmente

restos" se refiere a compuestos donde los restos A consisten enteramente en restos

o se sustituyen parcialmente con restos de unión tales como

(amida), y

65

60

35

40

o (uretano). El grado de sustitución parcial con estos otros restos de unión debe ser de manera que las propiedades de liberación de la suciedad no se afecten negativamente en ninguna gran medida. Preferentemente, los restos de unión A consisten enteramente en (es decir, comprenden 100 %) de restos

30 es decir, cada A es

Los restos R¹ son esencialmente restos 1,4-fenileno.

Como se usa en la presente, el término "los restos R¹ son esencialmente restos 1,4-fenileno" se refiere a compuestos donde los restos R¹ consisten enteramente de restos 1,4-fenileno, o se sustituyen parcialmente con otros restos arileno o alcarileno, restos alquileno, restos alquienileno, o sus mezclas. Los restos arileno y alcarileno que pueden sustituirse parcialmente por 1,4-fenileno incluyen 1,3-fenileno, 1,2-fenileno, 1,8-naftileno, 1,4-naftileno, 2,2'-bifenileno, 4,4'-bifenileno y sus mezclas. Los restos alquileno y alquenileno que pueden sustituirse parcialmente incluyen etileno, 1,2-propileno, 1,4-butileno, 1,5-pentileno, 1,6-hexametileno, 1,7-heptametileno, 1,8-octametileno, 1,4-ciclohexileno, y sus mezclas.

Para los restos R¹, el grado de sustitución parcial con restos distintos de 1,4-fenileno debe ser tal que las propiedades de liberación de la suciedad del compuesto no se afecten adversamente en ninguna gran medida. En general, el grado de sustitución parcial que puede tolerarse dependerá de la longitud del esqueleto del compuesto, es decir, los esqueletos más largos pueden tener una sustitución parcial mayor para restos 1,4-fenileno. Por lo general, los compuestos en los que R¹ comprende de aproximadamente 50 a 100 %, los restos 1,4-fenileno (de 0 a 50 % de restos diferentes de 1,4-fenileno) tienen actividad de eliminación de la suciedad adecuada. Preferileno) tienen una actividad adecuada de liberación de la suciedad. Sin embargo, debido a que la mayoría de los poliésteres usados en la fabricación de fibras comprenden unidades de tereftalato de etileno, es conveniente generalmente minimizar el grado de sustitución parcial con restos distintos al 1,4-fenileno para una mejor actividad de liberación de la suciedad. Preferentemente, los restos R¹ consisten enteramente en (es decir, comprenden 100 %) restos 1,4-fenileno, es decir, cada resto R¹ es 1,4-fenileno.

Los restos R^2 son esencialmente restos etileno, o restos etileno sustituidos que tienen sustituyentes alquilo o alcoxi C_4 . Como se usa en la presente, el término "los restos R^2 son esencialmente restos etileno, o restos etileno sustituidos que tienen sustituyentes alquilo o alcoxi C_1 - C_4 " se refiere a compuestos de la presente invención donde los restos R^2 consisten enteramente en etileno, o restos de etileno sustituido, o se sustituyen parcialmente con otros restos compatibles. Ejemplos de estos otros restos incluyen restos alquileno C_3 - C_6 lineal tales como 1,3-propileno, 1,4-butileno, 1,5-pentileno

o 1,6-hexametileno, restos 1,2-cicloalquileno tal como 1,2-ciclohexileno, 1,4-cicloalquileno tales como 1,4-ciclohexileno y 1,4-dimetilenciclohexileno, 1,2-hidroxialquilenos polioxialquilados tales como

$$-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \ | \ \text{CH}_2-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{X}$$

y restos oxialquileno tales como

-CH2CH2OCH2CH2OCH2CH2- o

15 -CH₂CH₂OCH₂CH₂-

10

30

45

50

65

Para los restos R², el grado de sustitución parcial con estos otros restos debe ser tal que las propiedades de liberación de la suciedad de los compuestos no se afecten adversamente en ninguna gran medida.

En general, el grado de sustitución parcial que puede tolerarse dependerá de la longitud del esqueleto del compuesto, es decir, los esqueletos más largos pueden tener una sustitución parcial mayor. Por lo general, los compuestos donde el R² comprende de 20 a 100 % de etileno, o restos etileno sustituidos (de 0 a 80 % de otros restos compatibles) tienen actividad de eliminación de la suciedad adecuada. Por ejemplo, para los poliésteres fabricados de acuerdo con la presente invención con una relación molar 75:25 de dietilenglicol (--CH₂CH₂OCH₂CH₂--) con respecto a etilenglicol (etileno) tienen una actividad adecuada de repelencia de alérgenos. Sin embargo, es conveniente minimizar dicha sustitución parcial, especialmente con restos oxialquileno, para una mejor actividad de liberación de la suciedad.

Preferentemente, R² comprende de 80 a 100 % de etileno, o restos etileno sustituidos, y de 0 a 20 % de otros restos compatibles. Para los restos R², los restos etileno o etileno sustituidos adecuados incluyen etileno, 1,2-propileno, 1,2-butileno, 3-metoxi-1,2-propileno y sus mezclas. Preferentemente, los restos R² son esencialmente restos etileno, restos 1,2-propileno o sus mezclas. La inclusión de un mayor porcentaje de restos etileno tiende a mejorar la actividad de liberación de la suciedad de los compuestos. Sorprendentemente, la inclusión de un mayor porcentaje de restos 1,2-propileno tiende a mejorar la solubilidad en agua de los compuestos.

Para los restos R³, los restos hidrocarbileno C₂-C₁₈ sustituidos adecuadamente pueden incluir restos alquileno, alquenileno, arileno, alcarileno C₂-C₁₂ sustituidos y similares. Los restos alquileno o alquenileno sustituidos pueden ser lineales, ramificados o cíclicos. Además, los restos R³ pueden ser todos el mismo (por ejemplo, todos arileno sustituido) o una mezcla (por ejemplo, una mezcla de arilenos sustituidos y alquilenos sustituidos). Los restos R³ preferidos son aquellos que son restos 1,3-fenileno sustituidos. Los restos R³ sustituidos tienen preferentemente solo un sustituyente - SO₃M, --COOM, --O[(R⁵O)_m(CH₂CH₂O)_n]X o -A[(R²-A-R⁴-A)]_w[(R⁵O)_m(CH₂CH₂O)_n-]X.

M puede ser H o cualquier catión soluble en agua compatible. Los cationes solubles en agua adecuados incluyen los metales alcalinos solubles en agua tales como potasio (K⁺) y especialmente sodio (Na⁺), así como también amonio (NH₄⁺). Además, son adecuados los cationes de amonio sustituido que tienen la fórmula:

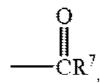
donde R¹ y R² son cada uno un grupo hidrocarbilo C₁-C₂₀ (por ejemplo alquilo, hidroxialquilo) o juntos forman un anillo cíclico o heterocíclico de 4 a 6 átomos de carbono (por ejemplo, piperidina, morfolina); R³ es un grupo hidrocarbilo C₁-C₂₀; y R⁴ es H (amonio) o un grupo hidrocarbilo C₁-C₂₀ (amina quat). Los grupos catiónicos de amonio sustituido típicos son aquellos en los que R⁴ es H (amonio) o alquilo C₁-C₄, especialmente metilo (amina quat); R¹ es alquilo C₁₀-C₁₅, especialmente alquilo C₁₂-C₁₄; y R² y R³ son cada uno alquilo C₁-C₄, especialmente metilo.

Los restos R^3 que tienen sustituyentes $-A[(R^2-A-R^4-A)]_w[(R^5O)_m(CH_2CH_2O)_n-]-X$ proporcionan compuestos ramificados. Los restos R^3 que tienen restos $-A[(R^2-A-R^4-A)]_w-R^2-A$ proporcionan compuestos reticulados. De hecho, las síntesis usadas para hacer los compuestos ramificados proporcionan típicamente al menos algunos compuestos reticulados.

Los restos --(R⁵O)-- y --(CH₂CH₂O)-- de los restos [(R⁵O)_m(CH₂CH₂O)_n] y [(OCH₂CH₂)_n(OR⁵)_m] puede mezclarse entre sí o, preferentemente, formar bloques de restos --(R⁵O)- y --(CH₂CH₂O)--.

Preferentemente, los bloques de restos --(R⁵O)-- se sitúan junto al esqueleto del compuesto. Cuando R⁵ es el resto --R²-A-R⁶--, m es 1; además, el resto --R²-A-R⁶-- se sitúa, preferentemente, junto al esqueleto del compuesto.

Para R^5 , el alquileno C_3 - C_4 preferido es C_3H_6 (propileno); cuando R^5 es alquileno C_3 - C_4 , m es preferentemente de 0 a 5, y con la máxima preferencia, es 0. R^6 es preferentemente metileno o 1,4-fenileno. El resto --(CH_2CH_2O)-- comprende, preferentemente, al menos 75 % en peso del resto $[(R^5O)_m(CH_2CH_2O)_n]$, y con la máxima preferencia, 100 % en peso (m es 0). X puede ser H, alquilo C_1 - C_4 o



en donde R^7 es alquilo C_1 - C_4 . X es preferentemente metilo o etilo, y con la máxima preferencia, metilo. El valor para cada n es al menos 6, pero es, preferentemente, al menos 10. El valor para cada n generalmente varía de 12 a 113. Típicamente, el valor para cada n está en el intervalo de 12 a 43.

Los restos del esqueleto (A-R¹A-R²) y (A-R³-A-R²) pueden mezclarse o pueden formar bloques de restos (A-R¹A-R²) y (A-R³-A-R²). Se ha encontrado que el valor de u+v necesita ser al menos 3 para que los compuestos de la presente invención tengan una actividad de liberación de la suciedad significativa. El valor máximo para u+v generalmente se determina por el proceso mediante el cual se prepara el compuesto, pero puede variar hasta 25, es decir, los compuestos de la presente invención son oligómeros o polímeros de bajo peso molecular. En comparación, los poliésteres usados en la fabricación de fibras tienen típicamente un peso molecular mucho mayor, por ejemplo, tienen de 50 a 250 unidades de tereftalato de etileno. Típicamente, la suma de u+v varía de 3 a 10 para los compuestos de la presente invención.

En general, cuanto mayor es el valor de u+v, menos soluble es el compuesto, especialmente cuando los restos R^3 no tienen los sustituyentes --COOM o --SO₃M. Además, a medida que aumenta el valor de n, el valor de u+v debe aumentarse para que el compuesto se deposite mejor en el tejido durante el lavado. Cuando los restos R^3 tienen el sustituyente -A[(R^2 -A- R^4 -)]_w R^5 O)_m(CH₂CH₂O)_nX (compuestos ramificados) o -A[(R^2 -A- R^4 -A)]_w R^2 -A-(compuestos reticulados), el valor para w es típicamente al menos 1 y se determina por el proceso mediante el cual se forma el compuesto. Para estos compuestos ramificados y reticulados, el valor para u+v+w es de 3 a 25.

35 Los compuestos preferidos de la presente invención son poliésteres en bloque que tienen la fórmula

en donde los restos R¹ son todos restos 1,4-fenileno; los restos R² son esencialmente restos etileno, restos 1,2-propileno o sus mezclas; los restos R³ son todos potasio o, preferentemente, restos 5-sulfo-1,3-fenileno de sodio o restos 1,3-fenileno sustituido que tienen el sustituyente

en la posición 5; los restos R⁴ son restos R¹ o R³, o sus mezclas; cada X es etilo o, preferentemente, metilo; cada n es de 12 a 43; cuando w es 0, u+v es de 3 a 10; cuando w es al menos 1, u+v+w es de 3 a 10.

Los poliésteres de bloque particularmente preferidos son aquellos en los que v es 0, es decir, los poliésteres en bloque lineales. Para estos poliésteres en bloque lineal más preferidos, u varía típicamente de 3 a 8, especialmente para aquellos hechos de tereftalato de dimetilo, etilenglicol (o 1,2-propilenglicol) y polietilenglicol protegido con metilo. El más soluble en aqua de estos poliésteres en bloque lineales son aquellos en donde u es de 3 a 5.

En una modalidad preferida, los polímeros para la liberación de la suciedad de la presente invención tienen la fórmula (I):

$$X-[(OCH_2CH_2)_n(OR^5)_m]-[(A-R^1-A-R^2)_u(A-R^3-A-R^2)_v]-A-R^4-A-[R^5O)_m(CH_2CH_2O)_n]X$$

5 en donde cada uno de los restos A se selecciona del grupo que consiste en



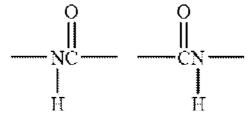
y sus combinaciones con uno o ambos de los restos,

20

30

15

10



en donde: cada uno de los restos R¹ se selecciona del grupo que consiste en 1,4-fenileno y su combinación con 1,3-fenileno, 1,2-fenileno, 1,8-naftileno, 1,4-naftileno, 2,2'-bifenileno, 4,4'-bifenileno y sus mezclas. Los restos alquileno y alquenileno pueden sustituirse parcialmente, lo que incluye etileno, 1,2-propileno, 1,4-butileno, 1,5-pentileno, 1,6-hexametileno, 1,7-heptametileno, 1,8-octametileno, 1,4 -ciclohexileno o sus mezclas. En una modalidad más preferida, los restos R¹ son restos 1,4-fenileno, o se sustituyen parcialmente con arileno, alcarileno, alquileno o restos alquenileno, o sus mezclas.

los restos R^2 se seleccionan del grupo que consiste en restos etileno, restos de etileno sustituido que tienen sustituyentes alquilo o alcoxi C_1 - C_4 o sus mezclas;

los restos R³ son restos hidrocarbileno C_2 - C_{18} sustituidos que tienen al menos un sustituyente --COOM, -- $O[(R^5O)_m(CH_2CH_2O)O]X$ o $-A[(R^2-A-R^4-A)_w(R^5O)_m(CH_2CH_2O)_n]X$;

los restos R4 son R1 o R3 o sus mezclas.

cada R^5 es alquileno C_3 - C_4 , o el resto -- R^2 -A- R^6 --, en donde R^6 es un resto alquileno, alquenileno, arileno o alcarileno C_1 40 C_{12} ;

M es H o un catión soluble en agua; cada X es alquilo C_1 - C_4 ; m y n son números tales que el resto --(CH_2CH_2O)--comprende al menos 50 % en peso del resto [(R^5O)_m(CH_2CH_2O)_n], siempre y cuando R^5 es el resto -- R^2 -A- R^6 --, m es 1; n es al menos 10; u y v son números tales que la suma de u+v es de 3 a 25; w es 0 o al menos 1; y cuando w es al menos 1, u, v y w son números tales que la suma de u+v+w es de 3 a 25.

En una modalidad más preferida, en la fórmula (I), cada resto A es

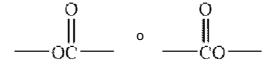
50

55

60

65

45

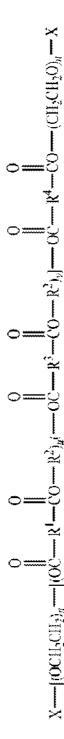


Preferentemente, en la fórmula (I), v es 0. Con mayor preferencia, en la fórmula (I), los restos R¹ comprenden de 50 a 100 % de dichos restos 1,4-fenileno. Aún con mayor preferencia, cada resto R¹ es un resto 1,4-fenileno.

En una modalidad más preferida, en la fórmula (I), los restos R^3 se seleccionan del grupo que consiste en grupos alquileno, alquenileno, arileno, alcarileno C_2 - C_{12} sustituidos y sus mezclas. Con mayor preferencia, los restos R^3 tiene un solo sustituyente - $A[(R^2-A-R^4-A)]_w(R^5O)_m(CH_2CH_2O)_n]X$ y w es 1.

En otra modalidad preferida, en la fórmula (I), los restos R² comprenden de 20 a 100 %, preferentemente, de 80 a 100 % de restos etileno o restos etileno sustituidos. Con mayor preferencia, en la fórmula (I), en el polímero de acuerdo con la presente invención m es 0 y n es de 12 a 119, con mayor preferencia, de 12 a 43.

En modalidades preferidas, el polímero para la liberación de la suciedad para su uso en la presente invención tiene la fórmula (II):



en donde: cada uno de los restos R1 es un resto 1,4-fenileno;

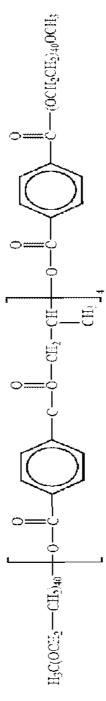
cada uno de los restos R² se seleccionan del grupo que consiste en restos etileno, restos 1,2-propileno, restos 1,2-butileno, restos 1,2-hexileno, restos 3-metoxi-1,2-propileno o sus mezclas, siempre y cuando dichos R² no son exclusivamente restos 1,2 butileno, restos 1,2 hexileno, restos 3-metoxi-1,2 propileno o sus mezclas; los restos R³ se seleccionan cada uno del grupo que consiste en restos 1,3-fenileno sustituidos que tienen el sustituyente

$$CO \longrightarrow [(R^2 - OC - R^4 - CO)]_{ar} \longrightarrow (CH_2CH_2O)_{rr} \longrightarrow X$$
 en la posición 5; los restos R⁴ son restos R¹ o R³, o sus mezclas; cada X es alquilo C₁-C₄; cada n es de 12 a 43; cuando w es 0, u+v es de 3 a 10;

cuando w es al menos 1, u+v+w es de 3 a 10.

Preferentemente, en la fórmula (II), v es 0. Con mayor preferencia, en la fórmula (II), los restos R² comprenden de 80 a 100 % de restos etileno, restos 1,2-propileno, o sus mezclas.

20 En una modalidad de la presente invención, el polímero para la liberación de la suciedad tiene la fórmula:



Los polímeros para la liberación de la suciedad de la presente invención pueden prepararse mediante métodos reconocidos en la técnica. La Patente de Estados Unidos Núm. 4.702.857 y la Patente de Estados Unidos Núm.4.711.730 describen el método preferido de síntesis para los poliésteres en bloque de la presente invención.

El polímero para la liberación de la suciedad se presenta en la composición en una cantidad de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 25 % en peso, preferentemente, de aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 20 % en peso, y con mayor preferencia, de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 15 % en peso. Los solicitantes han encontrado sorprendentemente que estos polímeros cuando se presentan en los niveles correctos pueden formar composiciones sólidas estables en un entorno ácido que permite la limpieza en la etapa de eliminación alcalina.

Agente endurecedor

Un agente endurecedor, como se usa en el presente método y composiciones, es un compuesto o sistema de compuestos, orgánicos o inorgánicos, que contribuye significativamente a la solidificación uniforme de la composición. Preferentemente, los agentes endurecedores son compatibles con el agente de limpieza y otros ingredientes activos de la composición, y son capaces de proporcionar una cantidad eficaz de dureza y/o solubilidad acuosa a la composición

procesada. Los agentes endurecedores también deberían ser capaces de formar una matriz homogénea con el agente de limpieza y otros ingredientes cuando se mezclan y solidifican para proporcionar una disolución uniforme del agente de limpieza de la composición sólida durante el uso.

La cantidad de agente endurecedor incluida en la composición de limpieza variará de acuerdo con el tipo de composición que se prepare, los ingredientes de la composición, el uso previsto de la composición, la cantidad de solución dispensadora aplicada a la composición sólida con el tiempo durante el uso, la temperatura de la solución dispensadora, la dureza de la solución dispensadora, el tamaño físico de la composición sólida, la concentración de los otros ingredientes, la concentración del agente de limpieza en la composición y otros factores similares. Se prefiere que la cantidad del agente endurecedor sea eficaz para combinar con el agente de limpieza y otros ingredientes de la composición para formar una mezcla homogénea en condiciones de mezcla continua y una temperatura igual o inferior a la temperatura de fusión del agente endurecedor.

Además, se prefiere que el agente endurecedor forme una matriz con el agente de limpieza y otros ingredientes que se endurezca hacia una forma sólida a temperatura ambiente de aproximadamente 30 a 50 °C, preferentemente, de aproximadamente 35 a 45 °C, después de que cese la mezcla y la mezcla se dispense desde el sistema de mezcla, dentro de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 3 horas, preferentemente, de aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 2 horas, preferentemente, de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 1 hora. Puede aplicarse una cantidad mínima de calor de una fuente externa a la mezcla para facilitar el procesamiento de la mezcla. Se prefiere que la cantidad del agente endurecedor incluida en la composición sea eficaz para proporcionar una dureza y una tasa deseada de solubilidad controlada de la composición procesada cuando se coloca en un medio acuoso para lograr una tasa deseada de dispensación del agente de limpieza desde la composición solidificada durante el uso.

El agente endurecedor orgánico preferido es un compuesto de polietilenglicol (PEG) para su uso en la composición de limpieza anterior. La tasa de solidificación de las composiciones de limpieza que comprenden un agente endurecedor de polietilenglicol preparado de acuerdo con la invención variará, al menos en parte, de acuerdo con la cantidad y el peso molecular del polietilenglicol añadido a la composición.

Los compuestos de polietilenglicol útiles de acuerdo con la invención incluyen, por ejemplo, polietilenglicoles sólidos de la fórmula general H(OCH₂--CH₂)_n OH, donde n es mayor que 15, con mayor preferencia, aproximadamente 30 a 1700. Los polietilenglicoles sólidos que son útiles están disponibles comercialmente en Union Carbide con el nombre CARBOWAX. Típicamente, el polietilenglicol es un sólido en forma de polvo o escamas de flujo libre, que tiene un peso molecular de aproximadamente 1000 a 100 000, preferentemente, un peso molecular de al menos aproximadamente 1450 a 20 000, con mayor preferencia, entre aproximadamente 1450 a aproximadamente 8000. El polietilenglicol se presenta a una concentración de aproximadamente 1 a 75 % en peso, preferentemente, de aproximadamente 3 a 15 % en peso. Los compuestos de polietilenglicol adecuados útiles de acuerdo con la invención incluyen, por ejemplo, PEG 1450 y PEG 8000 entre otros, donde se prefiere más el PEG 8000.

Los agentes endurecedores inorgánicos preferidos son sales inorgánicas hidratables, tales como sulfatos, acetatos, carbonatos y bicarbonatos. Los agentes endurecedores inorgánicos se presentan en concentraciones de aproximadamente 0 a 50 % en peso, preferentemente, aproximadamente 0,5-25 % en peso, con mayor preferencia, aproximadamente 1-15 % en peso.

Suavizante de tejidos de amonio cuaternario

15

20

25

40

45

50

55

Opcionalmente, la composición ácida sólida puede incluir un compuesto de amonio cuaternario para capacidades de suavizado de tejidos. Estos tienen la siguiente fórmula general:

 $\begin{array}{ccc}
R^{\frac{1}{3}} & R^{\frac{3}{3}} \\
R^{\frac{2}{3}} & R^{\frac{4}{3}}
\end{array}$

en donde R¹ y R² representan los mismos o diferentes grupos hidrocarbilo que tienen de aproximadamente 12 a aproximadamente 24 átomos de carbono; R³ y R⁴ representan los mismos o diferentes grupos hidrocarbilo que contienen de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono; y X es un anión, preferentemente, seleccionado de radicales haluro, metil sulfato o etil sulfato.

Ejemplos representativos de estos suavizantes cuaternarios incluyen, por ejemplo, metil sulfato de di(alquilo de sebo)dimetil amonio; cloruro de dihexadecil dimetil amonio; cloruro de di(alquilo de sebo hidrogenado)dimetil amonio; cloruro de dioctadecil dimetil amonio; metil sulfato de di(alquilo de sebo hidrogenado)dimetil amonio; cloruro de dihexadecil dietil amonio; cloruro de di(alquilo de coco)dimetil amonio; cloruro de di(alquilo de sebo hidrogenado)dimetil amonio; y sus combinaciones.

Otros suavizantes cuaternarios preferidos pueden contener enlaces éster o amida, tales como los disponibles con los nombres comerciales ACCOSOFT® (disponible de Stepan Company, Northfield, I11.), VARISOFT® (disponible de Degussa Corporation, Parsippany, NJ) y STEPANTEX® (disponible de Stepan Company).

Se prefiere especialmente que el activo suavizante de tejidos adicional de la presente tecnología sea un material de amonio cuaternario que comprenda un compuesto que tenga al menos dos o más grupos alquilo o alquenilo C₁₂₋₁₈ conectados a la molécula a través de al menos un enlace éster. Se prefiere más que el compuesto de amonio cuaternario tenga dos o más enlaces éster presentes. Los compuestos de amonio cuaternario unidos a éster especialmente preferidos (es decir, éster quats) para su uso en la tecnología actualmente descrita pueden representarse mediante la fórmula:

$$R^{1}$$
 R^{1}
 R^{2}
 R^{2}

en donde cada grupo R¹ se selecciona independientemente de alquilo C₁₋₄, hidroxialquilo (por ejemplo, hidroxietilo) o grupos alquenilo C₂₋₄; y en donde cada grupo R₂ se selecciona independientemente de grupos alquilo o alquenilo C₈₋₂₈; T es

X. es cualquier anión adecuado y n es 0 o un número entero de 1-5.

5

10

15

25

40

45

60

65

Los compuestos preferidos de esta clase de compuestos catiónicos suavizantes de tejidos adecuados para su uso en diversas composiciones de la presente tecnología incluyen, por ejemplo, di-alquenil ésteres de metil sulfato de trietanol amonio y cloruro de N,N-di(seboiloxi etil)N,N-dimetil amonio. Los ejemplos comerciales de compuestos incluyen, pero no se limitan a, TETRANYL® AOT-1 (éster dioleico de metil sulfato de trietanol amonio 80 % activo en peso), TETRANYL®. A0-1 (éster dioleico de metil sulfato de trietanol amonio 90 % activo en peso), TETRANYL®. L1/90 (éster de sebo parcialmente endurecido de etilsulfato de trietanol amonio 90 % activo en peso), TETRANYL®. L5/90 (éster de palma de metilsulfato de trietanol amonio 90 % activo en peso) y TETRANYL® AHT-1 (éster de sebo endurecido de metil sulfato de trietanol amonio 90 % activo en peso), todos disponibles de Kao Corporation, Japón, y REWOQUAT®. 'WE15 (productos de reacción de ácidos carboxílicos insaturados C₁₀-C₂₀ y C₁₆-C₂₀ con dimetil sulfato de trietanolamina cuaternizado 90 % activo en peso), disponible de Witco Corporation, Greenwich, Conn.

Un segundo tipo preferido de material de amonio cuaternario de la presente tecnología puede representarse mediante la fórmula:

$$(R^4)_3N^{\text{T}}$$
 $(CH_2)_n$ CH $X^{\hat{}}$ CH_2TR^2

en donde R¹, R², T, X.⁻ y n son como se definieron anteriormente. Los compuestos preferidos de este tipo incluyen, por ejemplo, cloruro de 1,2 bis[seboiloxi endurecido]-3-trimetilamonio propano, y sus métodos de preparación se describen, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos Núm. 4,137,180 (Lever Brothers Company, Nueva York, NY). Preferentemente, estos materiales comprenden pequeñas cantidades del monoéster correspondiente como se describe en la Patente de Estados Unidos Núm. 4,137,180, tal como un cloruro de propano de seboiloxi-2- hidroxi-trimetilamonio endurecido.

Es ventajoso por razones medioambientales que el material de amonio cuaternario para la presente tecnología sea biológicamente degradable, por ejemplo, tal como los materiales descritos en la Patente de Estados Unidos Núm. 6,958,313 (The Procter & Gamble Company, Cincinnati, Ohio).

El activo suavizante de tejidos también puede ser un éster quat de poliol (PEQ) como se describe en el documento EP 0638 639 (Akzo Nobel, Países Bajos). Otros activos suavizantes de tejidos adicionales también pueden ser aplicables en la presente tecnología. Por ejemplo, los descritos en "Cationic surface active agents as fabric softeners", R.R. Egan, Journal of American Oil Chemist Society, enero de 1978, páginas 118-121; "How to chose cationic for fabric softeners", J.A. Ackerman, Journal of American Oil Chemist Society, junio de 1983, páginas 1166-1169; y "Rinse-Added Fabric

Softener Technology at the Close of the Twentieth Century", M.I. Levinson, Journal of Surfactants and Detergents, abril de 1999, Vol. 2, páginas 223-225.

Los ejemplos de compuestos de amonio cuaternario adecuados para su uso en la tecnología actualmente descrita incluyen, pero no se limitan a, ésteres quat de trietanolamina (TEA) (por ejemplo, metil sulfato de metil bis(seboato de etilo)-2-hidroxietilamonio), éster quats de metildietanolamina (MDEA), diamidoquats (por ejemplo, metil sulfato de metil bis(sebo amido etil hidrogenado)-2-hidroxietil amonio) y dialquildimetil quats (por ejemplo, cloruro de sebo dihidrogenado dimetil amonio). Los éster quats preferidos son los que se obtienen a partir de la reacción de la fracción de ácido alquil carboxílico, éster metílico y triglicérido con trietanolamina donde la relación molar de ácido carboxílico y éster metílico: amina terciaria está en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 2,5:1. Los ejemplos específicos disponibles comercialmente del activo suavizante de tejidos adicional adecuado incluyen, pero no se limitan a, los productos de la serie STEPANTEX® (por ejemplo, VT-90, SP-90 y VK-90) y los productos de la serie ACCOSOFT® (por ejemplo, 400, 440-75 y 275), todos disponibles de Stepan Company.

La sustancia activa suavizante de tejido de amonio cuaternario, si está presente, está presente en un nivel en el intervalo de aproximadamente 0 % en peso a aproximadamente 20 %, preferentemente, de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 10 %, y con la máxima preferencia, de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 5 % en peso basado en el peso total de la composición suavizante de tejidos.

20 Otros aditivos

La composición ácida sólida puede incluir cualquier otro aditivo que se encuentre tradicionalmente en los productos de limpieza de ropa, tales como agentes secuestrantes, blanqueadores, reforzantes de detergencia o rellenos, agentes endurecedores o modificadores de solubilidad, antiespumantes, agentes anti-redeposición, agentes de umbral, estabilizadores, quelantes, reforzadores, dispersantes, enzimas, agentes de mejora estética (es decir, tinte, perfume) y similares. Los adyuvantes y otros ingredientes aditivos variarán de acuerdo con el tipo de composición que se fabrique. Debe entenderse que estos aditivos son opcionales y no necesitan incluirse en la composición de tratamiento. Cuando se incluyen, pueden incluirse en una cantidad que proporcione la eficacia del tipo particular de componente.

30 Quelante

25

35

40

La composición de tratamiento también puede incluir opcionalmente un quelante. Los quelantes adecuados incluyen amino policarboxilatos, lo que incluye, pero no se limita a, dietilentriaminopentaacetato, ácido dietilentriamino penta(metilfosfónico), ácido etilendiamino-N'N'-disuccínico, etilendiaminotetraacetato, ácido etilendiamino tetra(metilenfosfónico) y ácido hidroxietano di(metilenfosfónico). Preferentemente, el agente quelante es un aminopolicarboxilato biodegradable, tal como ácido glutámico (GLDA), ácido metilglicinacético (MGDA), ácido L-aspártico, sal tetrasódica de ácido N,N-diacético (ASDA), DEG/HEIDA (dietanolglicina de sodio/ácido 2-hidroxietiliminodiacético, sal disódica), ácido iminodisuccínico y sales (IDS) y ácido etilendiaminodisuccínico y sales (EDDS). Cuando está presente, el quelante puede estar en la composición en una cantidad de aproximadamente 0 % a aproximadamente 8 %, preferentemente, de aproximadamente 0 % a 6 %, y con mayor preferencia, de aproximadamente 0 % a 4 % en peso de la composición.

Agentes acondicionadores de agua

Los polímeros acondicionadores de agua pueden presentarse como una forma de reforzante. Los polímeros acondicionadores de agua ilustrativos incluyen policarboxilatos. Los policarboxilatos ilustrativos que pueden usarse como reforzantes y/o polímeros acondicionadores de agua incluyen aquellos que tienen grupos carboxilato colgantes (--CO₂.⁻) e incluyen, por ejemplo, ácido poliacrílico, copolímero maleico/olefina, copolímero acrílico/maleico, ácido polimetacrílico, copolímeros de ácido acrílico-ácido metacrílico, poliacrilamida hidrolizada, polimetacrilamida hidrolizada, copolímeros de poliamida-metacrilamida hidrolizado, poliacrilonitrilo hidrolizado, polimetacrilonitrilo hidrolizado, copolímeros de acrilonitrilo-metacrilonitrilo hidrolizado y similares. Para una discusión adicional sobre los agentes quelantes/secuestrantes, ver Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Tercera Edición, volumen 5, páginas 339-366 y volumen 23, páginas 319-320.

55 Agentes blanqueadores

Los agentes blanqueadores para su uso en una composición ácida/limpieza ácida para blanquear un sustrato o eliminar manchas incluyen compuestos blanqueadores capaces de liberar oxígeno activo, tales como peróxido de hidrógeno, ácidos peroxicarboxílicos, o sus combinaciones. La composición puede incluir una cantidad eficaz de un agente blanqueador. En una modalidad preferida, cuando la composición de tratamiento incluye un agente blanqueador, puede incluirse en una cantidad de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 60 % en peso, con mayor preferencia, entre aproximadamente 1 % en peso y aproximadamente 20 % en peso, y con la máxima preferencia, entre aproximadamente 5 % en peso y aproximadamente 15 % en peso.

65 Agentes de relleno

La composición puede incluir una cantidad eficaz de rellenos, que no funcionan como un agente de limpieza/ácido en sí, pero coopera con el agente de limpieza para mejorar la capacidad de limpieza general de la composición. Los ejemplos de rellenos adecuados para su uso en las presentes composiciones de limpieza incluyen sulfato de sodio, cloruro de sodio, almidón, azúcares, alcoholes C₁-C₁₀, alquilenglicoles tales como propilenglicol y similares. Cuando la composición incluye un relleno de detergente, puede incluirse una cantidad de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 80 % en peso.

Agentes desespumantes

- Además, puede incluirse un agente desespumante para reducir la estabilidad de la espuma en la composición para reducir la formación de espuma. Cuando la composición incluye un agente desespumante, el agente desespumante puede proporcionarse en una cantidad de entre aproximadamente 0,01 % en peso y aproximadamente 3 % en peso.
- Los ejemplos de agentes desespumante que pueden usarse en la composición incluyen copolímeros en bloques de óxido de etileno/propileno, compuestos de silicona tales como sílice dispersada en polidimetilsiloxano, polidimetilsiloxano y polidimetilsiloxanos funcionalizados tales como los disponibles bajo el nombre de Abil B9952, amidas grasas, ceras de hidrocarburos, ácidos grasos, ésteres grasos, alcoholes grasos, jabones de ácidos grasos, etoxilatos, aceites minerales, ésteres de polietilenglicol, ésteres de alquilfosfato tales como fosfato de monoestearilo y similares. Puede encontrarse una discusión sobre agentes desespumante, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos Núm. 3.048.548 de Martin y otros, Patente de Estados Unidos Núm. 3.334.147 de Brunelle y otros, y la Patente de Estados Unidos Núm. 3.442.242 de Rue y otros.

Agentes contra la redeposición

La composición de tratamiento puede incluir un agente contra la redeposición para facilitar la suspensión sostenida de suciedad en una solución de limpieza y evitar que la suciedad eliminada se vuelva a depositar sobre el sustrato que se limpia. Algunos ejemplos de agentes contra la redeposición adecuados pueden incluir amidas de ácidos grasos, tensioactivos fluorocarbonados, ésteres de fosfato complejos, copolímeros de anhídrido maleico estireno y derivados celulósicos tales como hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa y similares. En una modalidad preferida, el agente contra la redeposición, cuando está presente en la composición de tratamiento, se añade en una cantidad entre aproximadamente 0,5 % en peso y aproximadamente 10 % en peso, y con mayor preferencia, entre aproximadamente 1 % en peso y aproximadamente 5 % en peso.

Agente estabilizante

Los agentes estabilizantes que pueden usarse incluyen ácido cítrico, glicerina, ácido maleónico, diácidos orgánicos, polioles, propilenglicol y sus mezclas. La composición de tratamiento no necesita incluir un agente estabilizante, pero cuando el concentrado incluye un agente estabilizante, puede incluirse en una cantidad que proporcione el nivel deseado de estabilidad del concentrado. En una modalidad preferida, la cantidad de agente estabilizante es de aproximadamente 0 a aproximadamente 20 % en peso, con mayor preferencia, aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 15 % en peso, y con la máxima preferencia, aproximadamente 2 % en peso a aproximadamente 10 % en peso.

Dispersantes

35

40

Los dispersantes que pueden usarse en la composición incluyen copolímeros de ácido maleico/olefina, ácido poliacrílico y sus mezclas. El concentrado no necesita incluir un dispersante, pero cuando se incluye un dispersante, puede incluirse en una cantidad que proporcione las propiedades dispersantes deseadas. Los intervalos ilustrativos del dispersante en la composición de tratamiento pueden estar entre aproximadamente 0 y aproximadamente 20 % en peso, con mayor preferencia, entre aproximadamente 0,5 % en peso y aproximadamente 15 % en peso, y con la máxima preferencia, entre aproximadamente 2 % en peso y aproximadamente 9 % en peso.

Agua

La composición ácida sólida puede incluir agua. En general, se espera que el agua pueda estar presente como un auxiliar de procesamiento y pueda eliminarse o convertirse en agua de hidratación. Se espera que el agua pueda estar presente en formas concentradas sólidas de la composición de tratamiento. En el caso de un concentrado sólido, se espera que el agua esté presente en intervalos entre aproximadamente 5 % en peso y aproximadamente 60 % en peso, con mayor preferencia, entre aproximadamente 15 % en peso y aproximadamente 45 % en peso, y con la máxima preferencia, entre aproximadamente 25 % en peso y aproximadamente 40 % en peso. Debe apreciarse adicionalmente que el agua puede proporcionarse como agua desionizada o como agua suavizada.

Otros

Pueden incluirse en la composición diversos colorantes, odorizantes, lo que incluye perfumes, y otros agentes mejoradores de la estética. Puede incluirse colorantes para alterar el aspecto de la composición, como por ejemplo, Direct Blue 86 (Miles), Fastusol Blue (Mobay Chemical Corp.), Acid Orange 7 (American Cyanamid), Basic Violet 10 (Sandoz),

Acid Yellow 23 (GAF), Acid Yellow 17 (Sigma Chemical), Sap Green (Keystone Analine and Chemical), Metanil Yellow (Keystone Analine and Chemical), Acid Blue 9 (Hilton Davis), Sandolan Blue/Acid Blue 182 (Sandoz), Hisol Fast Red (Capitol Color and Chemical), Fluorescein (Capitol Color and Chemical), Acid Green 25 (Ciba-Geigy), y similares.

Las fragancias o perfumes que pueden incluirse en las composiciones incluyen, por ejemplo, terpenoides tales como citronelol, aldehídos tales como amilcinamaldehído, un jazmín tal como CIS-jazmona o jazmal, vainillina y similares.

Las composiciones ácidas sólidas de la invención pueden existir en una disolución de uso o solución concentrada que está en cualquier forma, lo que incluye líquido, forma granular que fluye libremente, polvo, gel, pasta, sólidos, suspensión y espuma. La composición de tratamiento de esta invención puede usarse a cualquier temperatura, lo que incluye una temperatura elevada de aproximadamente 90-180 °F (32,2 °C-82,2 °C).

En el contexto de una modalidad de una operación de lavado de materiales textiles, se espera que el tejido se someta a una etapa de lavado de materiales textiles en presencia de una disolución de uso como detergente. Al menos una porción de la disolución de uso como detergente puede extraerse del tejido antes de la etapa de tratar el material textil con una composición ácida sólida. Alternativamente, al menos una parte de la disolución de uso detergente puede extraerse del material textil y el material textil puede enjuagarse para eliminar aún más la disolución de uso detergente del material textil antes de la etapa de tratar el material textil con una composición ácida sólida. Pueden usarse diversas técnicas para lavar materiales textiles con una disolución de uso como detergente de acuerdo con la invención para limpiar materiales textiles antes de la etapa de tratamiento con una composición ácida sólida.

La disolución de uso como detergente puede ser una disolución de uso como detergente alcalina o ácida, pero preferentemente, se considera un detergente alcalino. Se describen diversas técnicas para la limpieza que incluyen la limpieza alcalina en la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos Núm. 2003/0162682 que se presentó ante la Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos el 28 de agosto de 2003, y la Patente de Estados Unidos Núm. 6,194,371 que se presentó el 7 de febrero de 2001. En general, se espera que un lavado alcalino se refiera a un lavado que tiene lugar a un pH de entre aproximadamente 7 y aproximadamente 13, y puede incluir un pH de entre aproximadamente 8 y aproximadamente 12. En general, se entiende que un lavado ácido se refiere a un lavado que tiene un pH de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 6, y puede referirse a un lavado que tiene un pH en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 4.

Composiciones detergentes convencionales

Los procesos de la invención usan una composición detergente alcalina convencional después de la etapa de pretratamiento inicial o antes de un tratamiento ácido en un enjuague final. En algunas modalidades, la composición de tratamiento puede usarse como parte de, o envasarse con una composición detergente convencional que incluye tensioactivos, reforzantes o secuestrantes e ingredientes menores. La siguiente es una descripción general de las composiciones detergentes que pueden usarse en los procesos de la invención.

40 Tensioactivos

10

15

20

25

30

45

50

55

60

65

Los tensioactivos aniónicos útiles incluyen las sales solubles en agua, preferentemente, las sales de metales alcalinos, amonio y alquiloilamonio, de productos orgánicos de reacción sulfúrica que tienen en su estructura molecular un grupo alquilo que contiene de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 átomos de carbono y un grupo éster de ácido sulfónico o ácido sulfúrico. (Incluido en el término "alquilo" está la porción alquilo de los grupos acilo). Ejemplos de este grupo de tensioactivos sintéticos son los alquilsulfatos de sodio y potasio, especialmente aquellos obtenidos por sulfatación de los alcoholes superiores (átomos de carbono C_{12} - C_{18}) tales como los producidos por la reducción de los glicéridos de sebo o aceite de coco; y los alquilbencenosulfonatos de sodio y potasio en los que el grupo alquilo contiene de aproximadamente 10 a aproximadamente 16 átomos de carbono, en configuración de cadena lineal o de cadena ramificada, por ejemplo, ver la Patente de Estados Unidos Núms. 2.220.099 y 2.477.383. Especialmente valiosos son los alquilbencenosulfonatos de cadena lineal en los cuales el número promedio de átomos de carbono en el grupo alquilo es de aproximadamente 11 a 14, abreviado como LAS C_{11-14} . Además, se prefieren mezclas de alquilbencenosulfonatos lineales C_{10-16} (preferentemente, C_{14-16}), alquil éter sulfatos, sulfatos de etoxilato de alcohol, etcétera.

Otros tensioactivos aniónicos de la presente invención son los alquil gliceril éter sulfonatos de sodio, especialmente los éteres de alcoholes superiores derivados de sebo y aceite de coco; monoglicérido sulfonatos y sulfatos de ácido graso de aceite de coco sódico; sales de sodio o potasio de alquil fenol óxido de etileno éter sulfatos que contienen de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 unidades de óxido de etileno por molécula y en donde los grupos alquilo contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 12 átomos de carbono; y sales de sodio y potasio de sulfatos de alquil óxido de etileno éter que contienen de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 unidades de óxido de etileno por molécula y en donde el grupo alquilo contiene de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 átomos de carbono.

Otros tensioactivos aniónicos útiles en la presente descripción incluyen las sales solubles en agua de ésteres de ácidos grasos alfa-sulfonados que contienen de aproximadamente 6 a 20 átomos de carbono en el grupo de ácidos grasos y de aproximadamente 1 a 10 átomos de carbono en el grupo éster; sales solubles en agua de ácidos 2-aciloxialcano-1-

sulfónicos que contienen de aproximadamente 2 a 9 átomos de carbono en el grupo acilo y de aproximadamente 9 a aproximadamente 23 átomos de carbono en el resto alcano; sales solubles en agua de olefinas y sulfonatos de parafina que contienen de aproximadamente 12 a 20 átomos de carbono; y beta-alquiloxi-alcanosulfonatos que contienen de aproximadamente 1 a 3 átomos de carbono en el grupo alquilo y de aproximadamente 8 a 20 átomos de carbono en el resto alcano.

5

10

25

45

50

55

60

65

Además, son útiles las sustancias tensioactivas que se clasifican como aniónicas porque la carga en el hidrófobo es negativa; o tensioactivos en los que la sección hidrófoba de la molécula no tiene carga a menos que el pH se eleve a neutralidad o superior (por ejemplo, ácidos carboxílicos). Carboxilato, sulfonato, sulfato y fosfato son los grupos solubilizantes polares (hidrófilos) que se encuentran en los tensioactivos aniónicos. De los cationes (contraiones) asociados con estos grupos polares, el sodio, el litio y el potasio imparten solubilidad en agua y se prefieren más en las composiciones de la presente invención.

Ejemplos de compuestos aniónicos solubles en agua sintéticos adecuados son las sales de metales alcalinos (tales como sodio, litio y potasio) o los sulfonatos de alquilo mononucleares aromáticos tales como los alquilbencenosulfonatos que contienen de aproximadamente 5 a aproximadamente 18 átomos de carbono en el grupo alquilo en una cadena lineal o ramificada, por ejemplo, las sales de alquilbencenosulfonatos o de alquilnaftalenosulfonato, dialquilnaftalenosulfonato y derivados alcoxilados. Otros detergentes aniónicos son los olefinsulfonatos, lo que incluye los alquenosulfonatos de cadena larga, los hidroxialcano sulfonatos de cadena larga o las mezclas de alquenosulfonatos e hidroxialcanosulfonatos y sulfonatos de alquilpoli(etilenoxi) éter. Además, se incluyen los alquil sulfatos, alquil poli (etilenoxi) éter sulfatos y sulfatos aromáticos poli(etilenoxi) tales como los sulfatos o productos de condensación de óxido de etileno y nonil fenol (que tienen generalmente de 1 a 6 grupos oxietileno por molécula).

Los tensioactivos no iónicos solubles en agua también son útiles en los gránulos de detergente instantáneos. Dichos materiales no iónicos incluyen compuestos producidos por la condensación de grupos de óxido de alquileno (de naturaleza hidrófila) con un grupo o compuesto hidrófobo orgánico, que puede ser de naturaleza alifática o alquilo. La longitud del grupo polioxialquileno que se condensa con cualquier grupo hidrófobo particular puede ajustarse fácilmente para producir un compuesto soluble en agua que tenga el grado deseado de equilibrio entre los elementos hidrófilos e hidrófobos.

30 Se incluyen los productos de condensación solubles en agua y dispersables en agua de alcoholes alifáticos que contienen de 8 a 22 átomos de carbono, en configuración de cadena lineal o ramificada, con 3 a 12 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Los tensioactivos no iónicos se caracterizan generalmente por la presencia de un grupo hidrófobo orgánico y un grupo hidrófilo orgánico y se producen típicamente por la condensación de un compuesto hidrófobo alifático, alquilaromático o polioxialquileno orgánico con un resto de óxido de alquileno hidrófilo que en la práctica común es óxido de etileno o un producto de polihidratación de este, polietilenglicol. Prácticamente cualquier compuesto hidrófobo que tenga un grupo hidroxilo, carboxilo, amino o amido con un átomo de hidrógeno reactivo puede condensarse con óxido de etileno, o sus aductos de polihidratación, o sus mezclas con alcoxilenos tales como el óxido de propileno para formar un agente tensioactivo no iónico. La longitud del resto de polioxialquileno hidrófilo que se condensa con cualquier compuesto hidrófobo particular puede ajustarse fácilmente para producir un compuesto dispersable en agua o soluble en agua que tenga el grado deseado de equilibrio entre las propiedades hidrófilas e hidrófobas.

Los tensioactivos no iónicos útiles incluyen compuestos poliméricos en bloque de polioxipropileno-polioxietileno basados en propilenglicol, etilenglicol, glicerol, trimetilolpropano y etilendiamina como el compuesto de hidrógeno reactivo iniciador. Los ejemplos de compuestos poliméricos hechos a partir de una propoxilación y etoxilación secuenciales del iniciador están disponibles comercialmente bajo el nombre comercial PLURONIC® fabricado por BASF Corp. Los compuestos PLURONIC® son compuestos difuncionales (dos hidrógenos reactivos) formados por condensación de óxido de etileno con una base hidrófoba formada por la adición de óxido de propileno a dos grupos hidroxilo de propilenglicol. Esta porción hidrófila de la molécula pesa de aproximadamente 1000 a aproximadamente 4000. Después, se añade óxido de etileno para emparedar este hidrófobo entre grupos hidrófilos, controlado por longitud para constituir de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 80 % en peso de la molécula final. Los compuestos TETRONIC® son copolímeros en bloque tetrafuncionales derivados de la adición secuencial de óxido de propileno y óxido de etileno a etilendiamina. El peso molecular del hidrotipo de óxido de propileno varía de aproximadamente 500 a aproximadamente 7000; y, el hidrófilo, óxido de etileno, se añade para constituir de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 80 % en peso de la molécula.

Los tensioactivos no iónicos útiles incluyen, además, los productos de condensación de un mol de alquilfenol en donde el constituyente alquilo contiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono con de aproximadamente 3 a aproximadamente 50 moles de óxido de etileno. El grupo alquilo puede, por ejemplo, representarse por diisobutileno, di-amilo, propileno polimerizado, isoctilo, nonilo y dinonilo. Los ejemplos de compuestos comerciales de esta química están disponibles en el mercado con el nombre comercial IGEPAL® fabricado por Rhone-Poulenc y TRITON® fabricado por Union Carbide.

Del mismo modo, los tensioactivos no iónicos útiles incluyen productos de condensación de un mol de un alcohol de cadena lineal o ramificada saturado o insaturado que tiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 24 átomos de carbono con de aproximadamente 3 a aproximadamente 50 moles de óxido de etileno. El resto de alcohol puede consistir en mezclas de alcoholes en el intervalo de carbonos delineado anteriormente o puede consistir en un alcohol que tenga

un número específico de átomos de carbono dentro de este intervalo. Ejemplos de tensioactivos comerciales similares están disponibles con el nombre comercial NEODOL® fabricado por Shell Chemical Co. y ALFONIC® fabricado por Vista Chemical Co. Una clase preferida de tensioactivos no iónicos son los etoxilatos de nonilfenol, o NPE.

Productos de condensación de un mol de ácido carboxílico de cadena lineal o ramificada, saturado o insaturado, que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono con de aproximadamente 6 a aproximadamente 50 moles de óxido de etileno. El resto ácido puede consistir en mezclas de ácidos en el intervalo de átomos de carbono delineado anteriormente o puede consistir en un ácido que tenga un número específico de átomos de carbono dentro del intervalo. Los ejemplos de compuestos comerciales de esta química están disponibles en el mercado con el nombre comercial NOPALCOL® fabricado por Henkel Corporation y LIPOPEG® fabricado por Lipo Chemicals, Inc. Además de los ácidos carboxílicos etoxilados, comúnmente llamados ésteres de polietilenglicol, otros ésteres de ácido alcanoico formados por reacción con glicéridos, glicerina y alcoholes polihídricos (sacárido o sorbitán/sorbitol) tienen aplicación en esta invención. Todos estos restos de éster tienen uno o más sitios reactivos de hidrógeno en su molécula que pueden experimentar una posterior acilación o adición de óxido de etileno (alcóxido) para controlar la hidrofilia de estas sustancias.

Los tensioactivos no iónicos semipolares incluyen óxidos de amina solubles en agua que contienen un resto alquilo de aproximadamente 10 a 18 átomos de carbono y dos restos seleccionados del grupo de restos alquilo e hidroxialquilo de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 átomos de carbono; óxidos de fosfina solubles en agua que contienen un resto alquilo de aproximadamente 10 a 18 átomos de carbono y dos restos seleccionados del grupo que consiste en grupos alquilo y grupos hidroxialquilo que contienen de aproximadamente 1 a 3 átomos de carbono; y sulfóxidos solubles en agua que contienen un resto alquilo de aproximadamente 10 a 18 átomos de carbono y un resto seleccionado del grupo que consiste en restos alquilo e hidroxilalquilo de aproximadamente 1 a 3 átomos de carbono. Los tensioactivos no iónicos son de la fórmula R^1 (OC_2H_4) $_n$ OH, en donde R^1 es un grupo alquilo C_6 - C_{16} y n puede usarse de 3 a aproximadamente 80. Productos de condensación de alcoholes C_6 - C_{15} con de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol, por ejemplo, alcohol C_{12} - C_{14} condensado con aproximadamente 6,5 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

Los tensioactivos anfóteros incluyen derivados alifáticos o derivados alifáticos de aminas heterocíclicas secundarias y terciarias en las que el resto alifático puede ser de cadena lineal o ramificada y en donde uno de los sustituyentes alifáticos contiene de aproximadamente 8 a 18 átomos de carbono y al menos un sustituyente alifático contiene un grupo solubilizante en agua aniónico.

Además, pueden incluirse tensioactivos catiónicos en los gránulos de detergente actuales. Los tensioactivos catiónicos incluyen una amplia variedad de compuestos caracterizados por uno o más grupos hidrófobos orgánicos y un nitrógeno cuaternario que porta la carga positiva. Los compuestos de anillo de nitrógeno pentavalente también se consideran compuestos de nitrógeno cuaternario. Los haluros, el sulfato de metilo y el hidróxido son adecuados. Las aminas terciarias pueden tener características similares a los tensioactivos catiónicos a valores de pH de solución de lavado inferiores a aproximadamente 8,5. Una descripción más completa de estos y otros tensioactivos catiónicos útiles en la presente descripción puede encontrarse en la Patente de Estados Unidos Núm. 4.228.044, Cambre, emitida el 14 de octubre de 1980, incorporada en la presente descripción como referencia.

Los tensioactivos catiónicos útiles también incluyen los descritos en la Patente de Estados Unidos Núm. 4.222.905, Cockrell, emitida el 16 de septiembre de 1980, y en la Patente de Estados Unidos Núm. 4.239.659, Murphy, emitida el 16 de diciembre de 1980.

Fuente de alcalinidad

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Se necesita una fuente de alcalinidad para controlar el pH de la disolución de uso como detergente. La fuente de alcalinidad se selecciona del grupo que consiste en hidróxido de metal alcalino, tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o sus mezclas; también puede usarse un silicato de metal alcalino tal como metasilicato de sodio. La fuente preferida, que es la más rentable, es el hidróxido de sodio disponible comercialmente que puede obtenerse en soluciones acuosas en una concentración de aproximadamente 50 % en peso y en una variedad de formas sólidas en diferentes tamaños de partículas. El hidróxido de sodio puede emplearse en la invención en forma líquida o sólida o en una mezcla de ambas. Otras fuentes de alcalinidad son útiles, pero no se limitan a las siguientes: carbonatos de metales alcalinos, bicarbonatos de metales alcalinos, sesquicarbonatos de metales alcalinos, boratos de metales alcalinos y silicato de metales alcalinos. Las formas de carbonato y borato se usan típicamente en lugar del hidróxido de metal alcalino cuando se desea un pH más bajo.

Otros ingredientes

Pueden añadirse a las presentes composiciones otros ingredientes adecuados para su inclusión en un detergente de tejidos granular, tal como un blanqueador u otros aditivos. Estos incluyen reforzantes de detergencia, refuerzos de jabonadura o supresores de jabonadura, agentes antioscurecimiento y anticorrosivos, agentes de suspensión de la suciedad, agentes de liberación de la suciedad, germicidas, agentes de ajuste del pH, fuentes de alcalinidad no reforzantes, agentes quelantes, arcillas de esmectita, enzimas, agentes estabilizadores de enzimas y perfumes. Dichos ingredientes se describen en la Patente de Estados Unidos Núm. 3.936.537,

Los reforzantes (o secuestrantes) se emplean para secuestrar iones de dureza y para ayudar a ajustar el pH del licor de lavado. Dichos reforzantes pueden emplearse en concentraciones de hasta aproximadamente 85 % en peso, preferentemente, de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 50 % en peso, con la máxima preferencia, de aproximadamente 10 % a aproximadamente 30 % en peso, de las composiciones en la presente descripción para proporcionar sus funciones de reforzante y de control de pH. Los reforzantes en la presente descripción incluyen cualquiera de las sales reforzantes inorgánicas y orgánicas solubles en agua convencionales. Dichos reforzantes pueden ser, por ejemplo, sales de fosfatos solubles en agua, lo que incluye tripolifosfatos, pirofosfatos, ortofosfatos, polifosfatos superiores, otros carbonatos, silicatos y policarboxilatos orgánicos. Los ejemplos preferidos específicos de reforzantes de fosfato inorgánico incluyen tripolifosfatos y pirofosfatos de sodio y potasio. Los materiales que no contienen fósforo también pueden seleccionarse para su uso en la presente descripción como reforzantes.

Los ejemplos específicos de ingredientes reforzantes de detergencia inorgánicos sin fósforo incluyen bicarbonato soluble en agua y sales de silicato que usan metales alcalinos, por ejemplo, sodio y potasio. Los mejoradores orgánicos solubles en agua también son útiles en la presente descripción. Por ejemplo, los policarboxilatos alcalimetálicos son útiles en las presentes composiciones. Los ejemplos específicos de las sales reforzantes de policarboxilato incluyen sales de sodio y potasio de ácido etilendiaminotetraacético, ácido nitrilotriacético, ácido oxidisuccínico, ácido melítico, ácido benceno policarboxílico, ácido poliacrílico y ácido polimaleico. Otros mejoradores de policarboxilato convenientes son los mejoradores expuestos en la Patente de Estados Unidos Núm. 3.308.067, incorporada en la presente descripción como referencia. Ejemplos de dichos materiales incluyen las sales solubles en agua de homo y copolímeros de ácidos carboxílicos alifáticos tales como ácido maleico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido fumárico, ácido aconítico, ácido citracónico y ácido metilenmalónico.

Otros policarboxilatos poliméricos adecuados son los carboxilatos de poliacetal descritos en la Patente de Estados Unidos Núm. 4.144.226 y la Patente de Estados Unidos Núm. 4.246.495. Estos carboxilatos de poliacetal pueden prepararse al juntar en condiciones de polimerización un éster de ácido glioxílico y un iniciador de polimerización. El éster de carboxilato de poliacetal resultante se une después a grupos terminales químicamente estables para estabilizar el carboxilato de poliacetal frente a una solución alcalina de despolimerización rápida, se convierte en la sal correspondiente y se añade a un tensioactivo.

Los agentes blanqueadores y activadores útiles en la presente descripción también se describen en las patentes de Estados Unidos Núm. 4.412.934, Patente de Estados Unidos Núm. 4.483.781, la Patente de Estados Unidos Núm. 4.634.551, y la Patente de Estados Unidos Núm. 4.909.953. Los agentes quelantes también se describen en la Patente de Estados Unidos Núm. 4.663.071, los modificadores de jabonadura también son ingredientes opcionales y se describen en la Patente de Estados Unidos Núms. 3.933.672 y 4.136.045.

Las composiciones para la etapa de lavado alcalino pueden contener uno o más componentes detergentes adicionales seleccionados entre tensioactivos adicionales, blanqueadores adicionales, catalizadores de blanqueo, sistemas de alcalinidad, reforzantes, compuestos poliméricos orgánicos, enzimas adicionales, supresores de espuma, dispersantes de jabón de cal, agentes de suspensión de la suciedad y contra la redeposición e inhibidores de corrosión.

Procesamiento y/o fabricación de la composición ácida sólida

10

15

20

25

35

40

45

60

En general, puede crearse una composición ácida que use los componentes de la presente invención al combinar una premezcla de polvo y una premezcla líquida. A continuación, las premezclas de polvo y líquido se combinan juntas para formar la composición ácida sólida, que después se solidifica por cualquiera de una serie de medios, preferentemente, por prensado. Los solicitantes han descubierto sorprendentemente que un polímero para la liberación de la suciedad puede incluirse de forma estable en una forma sólida para proporcionar una etapa ácida que no solo elimina la alcalinidad residual, sino que también proporciona la eliminación de la suciedad.

Por el término "forma sólida", se entiende que la composición endurecida no fluirá y retendrá sustancialmente su forma bajo tensión o presión moderada o simple gravedad. El grado de dureza de la composición sólida puede variar desde la de un bloque sólido fusionado que es relativamente denso y duro, por ejemplo, como el hormigón, hasta una consistencia caracterizada por ser una pasta endurecida. Adicionalmente, el término "sólida" se refiere al estado de la composición ácida en las condiciones de almacenamiento y uso previstas de la composición ácida sólida. En general, se espera que la composición sólida permanezca en forma sólida cuando se exponga a temperaturas de hasta aproximadamente 100 °F (37,8 °C) y particularmente superiores a aproximadamente 120 °F (48,9 °C).

Aunque se analiza que la composición ácida se forma en un producto sólido, la composición ácida también puede proporcionarse en forma de una pasta. Cuando el concentrado se proporciona en forma de pasta, se añade suficiente agua a la composición ácida de manera que se impida la solidificación completa de la composición ácida. Además, pueden incorporarse dispersantes y otros componentes en la composición ácida para mantener una distribución deseada de los componentes.

La presente composición sólida puede prepararse mediante un método ventajoso de presionar la composición sólida.

Específicamente, en un proceso de formación, los componentes líquidos y sólidos se introducen en el sistema de mezcla final y se mezclan continuamente hasta que los componentes forman una mezcla semisólida sustancialmente homogénea

en la que los componentes se distribuyen por toda su masa. En una modalidad ilustrativa, los componentes se mezclan en el sistema de mezcla durante al menos aproximadamente 5 segundos. A continuación, la mezcla se descarga del sistema de mezcla en o a través de un troquel, prensa u otro medio de conformación. Después, el producto se envasa. En una modalidad ejemplar, la composición sólida formada comienza a endurecerse entre aproximadamente 1 minuto y aproximadamente 3 horas. Particularmente, la composición formada comienza a endurecerse entre aproximadamente 1 minuto y aproximadamente 2 horas. Más particularmente, la composición formada comienza a endurecerse entre aproximadamente 1 minuto y aproximadamente 20 minutos.

El prensado puede emplear presiones bajas en comparación con las presiones convencionales usadas para formar comprimidos u otras composiciones sólidas convencionales. Por ejemplo, en una modalidad, el presente método emplea una presión sobre el sólido de solo menores o iguales a 1000 psi (6,9 MPa). En ciertas modalidades, el presente método emplea presiones menores o iguales a 900 psi (6,2 MPa), menores o iguales a 800 psi (5,5 MPa), o menores o iguales a 700 psi (4,8 MPa). En ciertas modalidades, el presente método puede emplear presiones tan bajas como mayores o iguales a 1 psi (6,9 kPa), mayores o iguales a 2 (13,8 kPa), mayores o iguales a 5 psi (34,5 kPa) o mayores o iguales a 10 psi (68,9 kPa). En ciertas modalidades, el presente método puede emplear presiones de 1 a 1000 psi (6,9 kPa – 6,9 MPa), 2 a 900 psi (13,8 kPa – 6,2 MPa), 5 psi a 800 psi (34,5 kPa – 5,5 MPa), o 10 psi a 700 psi (68,9 kPa-4,8 MPa).

El método de la presente invención puede producir un sólido estable sin emplear una masa fundida y solidificación de la masa fundida como en el moldeado convencional. Formar una masa fundida requiere calentar una composición para fundirla. El calor puede aplicarse externamente o puede producirse por una exotermia química (por ejemplo, al mezclar un cáustico (hidróxido de sodio) y agua). Calentar una composición consume energía. El manejo de una masa fundida caliente requiere precauciones de seguridad y equipamiento. Además, la solidificación de una masa fundida requiere enfriar la masa fundida en un recipiente para solidificar la masa fundida y formar el sólido fundido. La refrigeración requiere tiempo y/o energía. Por el contrario, el presente método puede emplear temperatura y humedad ambiente durante la solidificación o curado de las presentes composiciones. Las composiciones cáusticas elaboradas de acuerdo con el presente método producen solo un ligero aumento de temperatura debido a la exotermia. Los sólidos de la presente invención se mantienen unidos no por solidificación a partir de una masa fundida sino por un agente aglutinante producido en las partículas mezcladas y que es eficaz para producir un sólido estable.

20

25

50

55

60

65

- 30 El método de la presente invención puede producir un sólido estable sin extrudir para comprimir la mezcla a través de un troquel. Los procesos convencionales para extrudir una mezcla a través de un troquel para producir una composición sólida aplican altas presiones a un sólido o pasta para producir el sólido extrudido. Por el contrario, el presente método emplea presiones sobre el sólido de solo menores o iguales a aproximadamente 1000 psi (6,9 MPa).
- 35 Mientras que la invención puede formarse ventajosamente en sólido mediante presión, también pueden usarse otros métodos de formación de sólidos tales como extrusión, moldeo por fundición y similares.

En una modalidad ilustrativa, puede usarse un extrusor de un solo husillo o doble husillo para combinar y mezclar uno o más agentes componentes a alto cizallamiento para formar una mezcla homogénea. En algunas modalidades, la temperatura de procesamiento es igual o inferior a la temperatura de fusión de los componentes. La mezcla procesada puede dispensarse del mezclador al presionar, formar, extrudir u otro medio adecuado, con lo cual la composición se endurece hasta una forma sólida. La estructura de la matriz puede caracterizarse de acuerdo con su dureza, punto de fusión, distribución de material, estructura cristalina y otras propiedades similares de acuerdo con los métodos conocidos en la técnica. Generalmente, una composición sólida procesada de acuerdo con el método de la invención es sustancialmente homogénea con respecto a la distribución de ingredientes a lo largo de su masa y es estable dimensionalmente.

La composición sólida resultante puede tomar formas, lo que incluye un comprimido, bloque o gránulo sólido extrudido, moldeado o formado. En una modalidad ilustrativa, los materiales de gránulos extrudidos formados tienen un peso de entre aproximadamente 50 gramos y aproximadamente 250 gramos, los sólidos extrudidos tienen un peso de aproximadamente 100 gramos o más, y los bloques sólidos formados tienen una masa de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10 kilogramos. Las composiciones sólidas proporcionan una fuente estabilizada de materiales funcionales. En una modalidad preferida, la composición sólida puede disolverse, por ejemplo, en un medio acuoso u otro medio, para crear una disolución concentrada y/o de uso. La disolución puede dirigirse a un depósito de almacenamiento para su uso posterior y/o dilución, o puede aplicarse directamente a un punto de uso.

En ciertas modalidades, la composición sólida se proporciona en forma de una dosis unitaria. Una dosis unitaria se refiere a una unidad de composición sólida dimensionada de manera que toda la unidad se usa durante un único ciclo de lavado. Cuando la composición sólida de limpieza se proporciona como una dosis unitaria, puede tener una masa de aproximadamente 1 g a aproximadamente 50 g. En otras modalidades, la composición puede ser un sólido, un aglomerado, o un comprimido que tiene un tamaño de aproximadamente 50 g a 250 g, de aproximadamente 100 g o más, o aproximadamente 40 g a aproximadamente 11 000 g.

En otras modalidades, la composición sólida se proporciona en forma de un sólido de uso múltiple, tal como, un bloque o una pluralidad de gránulos, y puede usarse repetidamente para generar composiciones acuosas para remojo previo para múltiples ciclos de lavado. En ciertas modalidades, la composición sólida se proporciona como un sólido que tiene una

masa de aproximadamente 5 g a 10 kg. En ciertas modalidades, una forma de uso múltiple de la composición sólida tiene una masa de aproximadamente 1 a 10 kg. En modalidades adicionales, una forma de uso múltiple de la composición sólida tiene una masa de aproximadamente 5 kg a aproximadamente 8 kg. En otras modalidades, una forma de uso múltiple de la composición sólida tiene una masa de aproximadamente 5 g a aproximadamente 1 kg, o aproximadamente 5 g y a 500 g.

Sistema de envasado

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

La composición sólida puede, pero no necesariamente, incorporarse en un sistema o receptáculo de envase. El receptáculo o contenedor de envase puede ser rígido o flexible, e incluye cualquier material adecuado para contener las composiciones producidas, como por ejemplo, vidrio, metal, película o lámina de plástico, cartón, compuestos de cartón, papel, o similares. Las composiciones ácidas pueden dejarse solidificar en el envase o pueden envasarse después de la formación de los sólidos en un envase comúnmente disponible y enviarse al centro de distribución antes del envío al consumidor.

Para sólidos, ventajosamente, en al menos algunas modalidades, dado que la composición para remojo previo se procesa a temperaturas ambiente o cercanas, la temperatura de la mezcla procesada es lo suficientemente baja como para que la mezcla pueda moldearse o extrudirse directamente en el contenedor u otro sistema de envasado sin dañar estructuralmente el material. Como resultado, puede usarse una variedad más amplia de materiales para fabricar el contenedor que los usados para las composiciones que se procesan y dispensan en condiciones fundidas. En algunas modalidades, el envase usado para contener la composición ácida se fabrica a partir de un material de película flexible de fácil apertura.

Dispensación/uso de la composición ácida

La composición ácida puede dispensarse como un concentrado o como una disolución de uso. Además, el concentrado de composición ácida puede proporcionarse en forma sólida o en forma líquida. En general, se espera que el concentrado se diluya con agua para proporcionar la disolución de uso que después se suministra a la superficie de un sustrato. En algunas modalidades, la disolución de uso acuosa puede contener aproximadamente 2000 partes por millón (ppm) o menos de materiales activos, o aproximadamente 1000 ppm o menos de material activo, o en el intervalo de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 500 ppm de materiales activos, o en el intervalo de aproximadamente 300 ppm, o en el intervalo de aproximadamente 10 a 200 ppm.

La disolución de uso puede aplicarse al sustrato durante una aplicación de remojo previo, por ejemplo, en una máquina de lavado de equipos, una aplicación para el lavado de coches, una limpieza de superficies en instituciones de cuidado de salud o similares. En algunas modalidades, la formación de una disolución de uso puede producirse a partir de un agente para remojo previo instalado en una máquina de limpieza, por ejemplo, en un escurridor de platos. El agente de remojo previo puede diluirse y dispensarse desde un dispensador montado sobre o en la máquina o desde un dispensador separado que se monta por separado pero en cooperación con la máquina lavavajilla.

En otras modalidades de ejemplo, los productos sólidos pueden dispensarse convenientemente al insertar un material sólido en un contenedor o sin encerramiento en un dispensador de tipo pulverizador tal como el sistema de cilindro de inyección ECOTEMP SOL-ET de volumen controlado fabricado por Ecolab Inc., St. Paul, Minn. Dicho dispensador coopera con una máquina de lavado. Cuando la máquina lo demanda, el dispensador dirige agua al bloque sólido del agente que disuelve eficazmente una porción del bloque lo que crea una disolución para remojo previo acuosa concentrada que después se alimenta directamente al agua que forma el remojo previo acuoso. El remojo previo acuoso se pone en contacto con las superficies para afectar una composición ácida. Este dispensador y otros dispensadores similares son capaces de controlar la concentración eficaz de la porción activa en el aclarado acuoso mediante la medición del volumen de material dispensado, la concentración real del material en el agua (un electrolito medido con un electrodo) o mediante la medición del tiempo del pulverizador sobre el bloque sólido.

La descripción anterior proporciona una base para comprender los amplios objetivos y límites de la invención. Los siguientes ejemplos y datos de ensayo proporcionan una comprensión de ciertas modalidades específicas de la invención. Estos ejemplos no pretenden limitar el alcance de la invención. A menos que se indique de cualquier otra manera, todas las partes, porcentajes y relaciones informadas en los siguientes ejemplos son en función del peso, y todos los reactivos usados en los ejemplos se obtuvieron, o están disponibles, de los proveedores químicos descritos a continuación, o pueden sintetizarse mediante técnicas convencionales.

Composiciones ilustrativas de la invención

Los ejemplos de intervalos útiles de componentes para la composición ácida sólida de la invención incluyen los proporcionados en la siguiente tabla, donde el agua constituye el resto, por lo cual el agente de solidificación debe estar siempre presente.

Componente	Por ciento en	Por ciento en peso	Por ciento en peso
	peso	preferido	más preferido
Fuente de ácido	15-95	15-95	20-90
Auxiliar de solidificación/agente endurecedor	0-50	0,5-25	1-15
Polímero para la liberación de la suciedad	0,1-25	0,5-20	1-15
Suavizante de tejidos opcional	0-20	0-10	0-5

10 Los ejemplos que siguen ilustran la presente invención con más detalle.

Ejemplos

La etapa de lavado principal de un ciclo de lavado industrial o institucional típico tiene una disolución de uso tanto con alto contenido de tensioactivo como con alta alcalinidad (~pH 11 o superior). Por el contrario, el licor de lavado de la etapa de enjuague final es menos reactivo ya que el pH es casi neutro y cualquier surfactante ya se ha enjuagado. Por lo tanto, es conveniente usar un polímero para la liberación de la suciedad, que típicamente se basa en poliéster, pero estos se hidrolizan por un pH altamente alcalino o ácido, en la etapa de enjuaque final.

20 Los solicitantes buscaron desarrollar un polímero para la liberación de la suciedad en un producto ácido que se usa en poliéster y mezclas de poliéster de lino. Desafortunadamente, esta clase de polímero no es estable en un producto ácido líquido porque se basan en poliéster y reaccionan con el ácido o el oxidante. Sorprendentemente, los solicitantes descubrieron que los polímeros liberadores de la suciedad pueden hacerse estables en una formulación ácida sólida.

25 De acuerdo con la invención, los solicitantes han desarrollado una composición sólida física y químicamente estable, es decir, no hidrolizante, que contiene un polímero para la liberación de la suciedad y un acidulante. La etapa ácida logra de esta forma la eliminación de manchas y la eliminación de la alcalinidad residual. Un método novedoso de usar un polímero para la liberación de la suciedad y un acidulante juntos en el mismo enjuague de un proceso de lavado de ropa. La invención incluye, además, un proceso de preparación de una composición sólida con un polímero para la liberación de la suciedad y un acidulante que es físicamente estable, incluso durante la dispensación acuosa, es decir, no precipita y no chorrea. El sólido podría formarse mediante un proceso de fundido, moldeado o prensado.

Texcare SRN 300 es un polímero para la liberación de la suciedad de poliéster no iónico disponible de Clariant Inc., Suiza

35 Accusoft 550 es un metil sulfato de metil bis(sebo amido etil)-2-hidroxietil amonio disponible de Stepan, Inc.

Sokalan DCS es una mezcla de ácido dicarboxílico (C₄-C₆) disponible de BASF.

Carbowax MPEG 550 es metoxipolietilenglicol (MPEG PEG 10) disponible de Dow Chemical.

Tabla 1: Producto ácido sólido para lavado de ropa que contiene un polímero para la liberación de la suciedad

Nombre químico		Producto ácido sólido para lavado de ropa (%)
Suavizante de tejidos de sulfato de amonio cuaternario	Accosoft 550	0-5
Metoxipropilenglicol	Carbowax MPEG 550	1-15
Polietilenglicol MW 8000		
Mezcla de ácido dicarboxílico	Sokalan DCS	40-90
Bisulfato de sodio anhidro granular		
Polímero para la liberación de la suciedad	Texcare SRN 300	1-15
	Total	100

Instrucciones de mezcla:

Las materias primas se añadieron a un mezclador de camisa de vapor en el orden indicado en la Tabla 1. Antes de la adición del primer elemento, la camisa se calentó a 65 °C. La temperatura de la mezcla se mantuvo a 65 °C hasta la adición del polímero para la liberación de la suciedad. Antes de la adición del polímero para la liberación de la suciedad, el lote se enfrió a 50 °C y se mantuvo por debajo de esa temperatura hasta completar la mezcla.

Evaluamos el uso de polímeros para la liberación de la suciedad en un lavado en las dos etapas donde se añaden los productos de lavandería tradicionales: el lavado principal o la etapa de enjuague final.

Se usó un detergente alcalino disponible comercialmente en la prueba a continuación durante una serie de ciclos de lavado con un polímero para la liberación de la suciedad añadido por separado en el lavado principal o la etapa de enjuague final. Al final de todos los ciclos de lavado, las muestras 100 % poliéster eliminadas después de los ciclos 0, 1

5

15

30

40

45

50

55

60

y 3 se ensuciaron con aceite de motor sucio. Después de absorber por capilaridad durante toda la noche sobre una superficie plana, se lavaron con el detergente alcalino, sin polímero para la liberación de la suciedad, para determinar cómo cambió la eliminación del aceite de motor sucio con la aplicación del polímero para la liberación de la suciedad.

Tabla 2: Por ciento de eliminación de la suciedad del aceite de motor sucio después del lavado con detergente alcalino con un polímero para la liberación de la suciedad añadido por separado en el lavado principal o la etapa de enjuague final

# de Ciclo	% de eliminación de la sucie	% de eliminación de la suciedad		
	Lavado principal	Etapa de enjuague		
0	20,42	20,42		
1	21,23	37,4		
3	37,9	63,15		

En los dos ejemplos anteriores, el por ciento de eliminación de aceite de motor sucio aumentó con un mayor número de ciclos de lavado lo que indica la acumulación del polímero para la liberación de la suciedad. La eliminación fue significativamente mayor después de los ciclos 1 y 3 con la aplicación de la etapa de enjuague, lo que indica una mayor acumulación del polímero para la liberación de la suciedad. En la etapa de lavado principal, la disolución de uso tiene tanto un alto contenido de tensioactivo como una alta alcalinidad (pH 11) que puede degradar químicamente el polímero y eliminarlo de la superficie. El licor de lavado de la etapa de enjuague final es más leve, lo que permite una mayor acumulación del polímero y, por lo tanto, un mejor rendimiento. En base a estos datos, un polímero para la liberación de la suciedad proporciona un rendimiento superior en una fórmula de lavado comercial cuando se usa en la etapa de enjuague final.

Se usa un ácido de lavado en la etapa final de un proceso de lavado para neutralizar la alcalinidad introducida por el detergente básico así como también el agua entrante. Los productos ácidos tienen un pH muy bajo (<2) y también pueden contener un oxidante. Este es un entorno severo para un polímero para la liberación de la suciedad basado en poliéster y hace que la estabilidad química sea un desafío. Probamos productos ácidos tanto líquidos como sólidos para determinar qué forma de producto permitiría la estabilidad química de un polímero para la liberación de la suciedad.

La formulación ácida sólida (Tabla 1 anterior) se evaluó en comparación con dos productos ácidos líquidos que contienen un polímero para la liberación de la suciedad. Los dos productos ácidos líquidos probados estaban disponibles comercialmente con un 2 % de polímero para la liberación de la suciedad formulado en cada uno de ellos. Las formulaciones líquidas y sólidas se prepararon 7 días antes de la prueba de lavado para que las muestras pudieran envejecer a 40 °C para proporcionar condiciones de envejecimiento acelerado en comparación con la temperatura ambiente. Los productos ácidos se usaron durante 7 ciclos de lavado consecutivos (con secado entre cada ciclo) en una lavadora de 35 lb con 24 lb de relleno de 100 % poliéster y 5 granos de agua. La química se dosificó por igual en los tres estudios de lavado como se describe en las tablas a continuación.

Tabla 3: Dosis química para la comparación de lavado de productos ácidos sólidos y líquidos con polímero para la liberación de la suciedad

Etapa	Química	Dosis (g)
Lavado principal de todos los ejemplos	Detergente alcalino comercial	95
Ejemplo de enjuague final de producto ácido	Producto ácido sólido que contiene polímero para la	75
sólido	liberación de la suciedad	
Ejemplo de enjuague final de producto ácido	Producto ácido sólido con polímero para la	75
líquido 1	liberación de la suciedad	
Ejemplo de enjuague final de productos ácido	Productos ácido líquido 2 con polímero para la	75
líquido 2	liberación de la suciedad	

Tabla 4: Ciclo de lavado usado con productos ácidos que contienen polímero para la liberación de la suciedad

Etapa	Descripción	Tiempo
1	60 °C llenado a nivel bajo	
2	Lavado principal (60 °C)	14:00
3	Drenar	
4	55 °C llenado a nivel alto	
5	Lavado (55 °C)	2:00
6	Drenar	
7	50 °C llenado a nivel alto	
8	Lavado (50 °C)	2:00
9	Drenar	
10	45 °C Llenado a nivel alto	
11	Lavado (45 °C)	2:00

65

60

5

10

35

40

45

50

12	Drenar	
13	40 °C Llenado a nivel bajo)
14	Enjuague final (40 °C)	5:00
15	Drenar	
16	Centrifugar	4:00

Los ácidos se añadieron en la etapa de enjuague final a la misma actividad de polímero para determinar si aparecía alguna diferencia en la eliminación de la suciedad durante los ciclos entre las cargas tratadas con los tres productos ácidos diferentes.

Las muestras de poliéster 100 % sin ensuciar se sometieron al proceso de lavado. Se eliminaron un total de cuatro muestras después del secado en los ciclos 0, 1, 3, 5 y 7. Después de completar todos los lavados, todas las muestras de cada ciclo se ensuciaron con 0,1 g de aceite de motor sucio. Se dejó absorber por capilaridad la mancha durante la noche sobre una superficie plana y se lavó al día siguiente mediante el uso del mismo proceso de lavado descrito en las Tablas 3 y 4, excepto que no se añadió ácido. El por ciento de eliminación de la suciedad se calculó al medir la reflectancia de la suciedad en las muestras antes y después del lavado en el espectrofotómetro (ColorQuest XE, Hunter Associates Laboratory). El valor L* es uno de los índices de color e indica una reflectancia de amplio espectro visible, donde el 100 % se considera completamente blanco. El % de eliminación de la suciedad se calculó mediante el uso de la fórmula 1.

%20 %SR = $((L^*_{postlavado}-L^*_{prelavado})/(96-L^*_{prelavado}))*100$

Tabla 5: Por ciento de eliminación de la suciedad del aceite de motor sucio después de lavados con un producto ácido que contiene un polímero para la liberación de la suciedad

# de Ciclo	% de eliminación de la suciedad		
	Producto ácido	Producto ácido	Producto ácido
	líquido 1	líquido 2	sólido
0	25,22	25,22	25,22
3	24,21	27,51	32,83
5	25,54	29,92	38,77
7	24,41	32,29	44,10
% de cambio en la eliminación (0 a 7)	-3 %	28 %	75 %

Como se muestra en la tabla 5, el % de eliminación de aceite de motor sucio permanece sin cambios en el ejemplo del producto ácido líquido 1 incluso a medida que aumenta el número de ciclos. En el ejemplo del producto ácido líquido 2, el % de eliminación de aceite de motor sucio aumenta en un 28 % desde el ciclo inicial hasta el ciclo final. Ese aumento es significativamente menor que el aumento en la eliminación de aceite en el ejemplo del producto ácido sólido. El % de eliminación aumenta en un 75 % sobre el estudio de lavado en el ejemplo del producto ácido sólido. En los dos ejemplos de producto ácido líquido, hubo una degradación química significativa del polímero para la liberación de la suciedad que condujo a una menor acumulación de polímero durante el estudio de lavado. En el ejemplo del sólido, el polímero pudo acumularse durante el estudio de lavado, lo que condujo a una eliminación mucho mayor.

Si bien estos datos significan que parte del polímero para la liberación de la suciedad era estable en la formulación ácida sólida, no estaba claro si se mantuvo todo el rendimiento. El rendimiento de un polímero para la liberación de la suciedad formulado en un producto ácido sólido similar se comparó con el rendimiento del mismo polímero dosificado por separado del producto ácido sólido en el engranaje de lavado, es decir, no formulado en el producto ácido sólido. Esto se hizo para determinar si la totalidad del polímero permaneció activa en el producto ácido sólido, o si parte del mismo se degradó debido a la acidez del producto.

La prueba se ejecutó esencialmente en las mismas condiciones que el ejemplo anterior. El producto ácido sólido con polímero para la liberación de la suciedad se envejeció nuevamente durante 7 días a 40 °C para proporcionar condiciones de envejecimiento acelerado. Se usaron las mismas condiciones de lavado para este proceso de lavado (lavadora de 35 lb, 24 lb de lino poliéster, 5 granos de agua, ciclo de lavado de la tabla 5), sin embargo, se realizó durante 5 ciclos de lavado, en lugar de 7, con una adición de química ligeramente diferente (tabla 6).

Tabla 6: Dosis química para la comparación de lavado de producto ácido sólido formulado con polímero para la liberación de la suciedad y adición por separado de producto ácido sólido y polímero para la liberación de la suciedad

Etapa	Química	Dosis (g)	
Lavado principal de ambos ejemplos	Detergente alcalino	95	
Etapa de enjuague final en el ejemplo	Producto ácido sólido que contiene polímero para la	53	
formulado	liberación de la suciedad		
Etapa de enjuague final del ejemplo separado Producto ácido sólido + Polímero para la liberación de 53			
	la suciedad añadido por separado (a un nivel de		
	polímero activo igual al del ejemplo anterior)		

5

10

15

25

30

40

35

45

55

El polímero para la liberación de la suciedad se añadió a igual activo en los ejemplos de formulados y de adición por separado. Si hubo una disparidad en el rendimiento entre las dos condiciones, tiene que deberse a la degradación del polímero para la liberación de la suciedad en la fórmula del producto ácido sólido.

Después de que se realizó la prueba de 5 ciclos para ambas condiciones, las muestras de poliéster 100 % sin suciedad que se eliminaron después de los ciclos 0, 1, 3 y 5 se ensuciaron con 0,1 g de aceite de motor sucio y se lavaron nuevamente mediante el uso de la misma fórmula de lavado, excepto que no se añadió ácido o polímero para la liberación de la suciedad. El mismo cálculo para analizar el por ciento de eliminación durante el estudio de lavado se usó como la comparación líquido frente a producto ácido.

Tabla 7: Por ciento de eliminación de la suciedad del aceite de motor sucio después de lavados con un producto ácido y un polímero para la liberación de la suciedad, ya sea añadido como un producto formulado, o productos independientes por separado

# de Ciclo	% de eliminación de la	% de eliminación de la suciedad	
	Formulado	Separado	
0	34,71	34,71	
1	43,00	41,62	
3	53,38	57,21	
5	65,18	66,02	

En ambos ejemplos en la tabla 7, el por ciento de eliminación de aceite de motor sucio aumenta a medida que aumenta el número de ciclos, lo que indica la acumulación del polímero para la liberación de la suciedad. No existe diferencia estadística de la eliminación de la suciedad entre el ejemplo con el polímero para la liberación de la suciedad formulado en el producto ácido sólido y los dos productos añadidos por separado. Estos datos indican que no hubo degradación química del polímero para la liberación de la suciedad en el producto ácido sólido, a pesar de la presencia de ácido en la fórmula. Sorprendentemente, un polímero para la liberación de la suciedad es completamente estable en una formulación ácida sólida.

30

10

15

20

REIVINDICACIONES

 Una composición ácida sólida para el lavado de ropa moldeada, prensada o extrudida que comprende: de 15 a 95 % en peso de una fuente de ácido, en donde el ácido comprende un ácido orgánico; de 0,1 a 25 % en peso de un polímero para la liberación de la suciedad, y un auxiliar de solidificación.

5

10

15

20

- 2. La composición de conformidad con la reivindicación 1, que comprende entre 20 % en peso a 90 % en peso de ácido.
 - 3. La composición de conformidad con la reivindicación 1, en donde dicho ácido es un ácido dicarboxílico.
- 4. La composición de conformidad con la reivindicación 1, en donde dicho polímero para la liberación de la suciedad es un poliéster.
- 5. La composición de conformidad con la reivindicación 1, que comprende, además, un suavizante de tejidos.
- 6. La composición de conformidad con la reivindicación 1, en donde dicha composición comprende de 1 % en peso a 15 % en peso de polímero para la liberación de la suciedad.
 - 7. La composición de conformidad con la reivindicación 1, en donde dicho sólido es un comprimido, una pastilla, un disco, una briqueta, un lingote o un bloque sólido, o en donde dicho sólido es una dosis unitaria.
- 8. Un método para el tratamiento de materiales textiles, para reducir o eliminar manchas y alcalinidad residual que comprende; lavar el material textil con un detergente a un pH alcalino en una lavadora, enjuagar dicho material textil y añadir agua a una composición ácida sólida de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende un ácido orgánico y un polímero para la liberación de la suciedad para formar una composición de uso y aplicar dicha composición de uso a dicho material textil.
- 30 9. El método de conformidad con la reivindicación 8, en donde dicho material textil es un material textil sintético.
 - 10. El método de conformidad con la reivindicación 8, en donde dicho material textil es un poliéster.
- 11. El método de conformidad con la reivindicación 8, en donde la composición ácida sólida comprende de 20 a 90 % en peso de ácido y de 1 a 15 % en peso de un polímero para la liberación de la suciedad.
 - 12. El método de conformidad con la reivindicación 8, en donde dicho polímero para la liberación de la suciedad es un poliéster.
- 40 13. El método de conformidad con la reivindicación 8, en donde dichas etapas de enjuague, de adición y de aplicación se realizan simultáneamente.
- Un método para preparar una composición ácida sólida de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende: mezclar una fuente de ácido, un polímero para la liberación de la suciedad y un auxiliar de solidificación para formar una mezcla; y después solidificar dicha mezcla para formar un sólido prensado, moldeado o extrudido.
 - 15. El método de conformidad con la reivindicación 14, en donde dicha composición ácida sólida está sustancialmente libre de ácido fluoroacético, ácido fluorhídrico y ácido hexafluorosilícico.
 - 16. El método de conformidad con la reivindicación 14, en donde dicha mezcla comprende de 20 % en peso a 90 % en peso de ácido, de 1 % en peso a 15 % en peso de polímero para la liberación de la suciedad y de 1 % en peso a 15 % en peso de auxiliar de solidificación.
- 55 17. El método de conformidad con la reivindicación 14, en donde dicho auxiliar de solidificación es polietilenglicol.