



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 333 186**

51 Int. Cl.:  
**C08B 13/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **99914585 .7**

96 Fecha de presentación : **08.04.1999**

97 Número de publicación de la solicitud: **0998498**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.05.2000**

54 Título: **Éteres de celulosa modificados.**

30 Prioridad: **25.05.1998 FI 981149**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**17.02.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**17.02.2010**

73 Titular/es: **CP Kelco Oy**  
**P.O. Box 500**  
**44101 Äänekoski, FI**

72 Inventor/es: **Lähteenmäki, Mikko;**  
**Kähkönen, Heidi;**  
**Kloow, Göran;**  
**Ruppert, Oliver;**  
**Leupin, Jennifer, Ann y**  
**Gosselink, Eugene, Paul**

74 Agente: **Martín Santos, Victoria Sofía**

ES 2 333 186 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Éteres de celulosa modificados.

5 **Antecedentes de la invención**

La invención se refiere a éteres de celulosa modificados hidrófobamente y al uso de los mismos.

10 Los éteres de celulosa, tales como carboximetil celulosa, se emplean en una amplia variedad de aplicaciones para tratar las propiedades reológicas de soluciones acuosas en particular. Los objetos de uso incluyen, por ejemplo, alimentos, medicinas, preparaciones cosméticas, detergentes, productos químicos agrícolas, productos textiles, tintas de impresión, agentes de recubrimiento para papel, materiales de construcción, adhesivos, pinturas, materiales cerámicos y aditivos de polimerización.

15 Los éteres de celulosa pueden modificarse uniendo diferentes sustituyentes a los grupos hidroxilo de la celulosa. De esta manera, la solubilidad o la hidrofobicidad del éter de celulosa en particular puede verse afectada.

Hay mucha bibliografía respecto a la modificación hidrófoba de los polisacáridos.

20 La Patente de Estados Unidos N° 4.228.277 describe la modificación de éteres de celulosa no iónicos tales como metil celulosa, metil hidroxipropil celulosa, hidroxipropil celulosa y particularmente hidroxietil celulosa, usando epoxialcanos que tienen una longitud del grupo alquilo de 10 a 24 carbonos. De acuerdo con la patente, una ventaja de la modificación es que incluso pequeñas cantidades del éter de celulosa modificado hidrófobamente hacen que la viscosidad de una solución acuosa aumente, de manera que la dosificación del éter de celulosa puede disminuirse. El  
25 éter de celulosa modificado de esta manera puede usarse en pinturas. La modificación se realiza usando un éter de celulosa como un material de partida y los tiempos de reacción son largos, de 2 a 5 horas. Sin embargo, es incómodo usar compuestos epoxi porque son perjudiciales para la salud.

30 En la Patente FI N° 95138, se modifica la carboximetil hidroxietil celulosa mediante un grupo alquilo que tiene de 8 a 25 carbonos en una cantidad del 0,1 al 4% en peso. Este producto se aplica también a pinturas. El reactivo de alquilo puede ser un haluro, halohidruro o epoxi, todos los cuales son peligrosos para el medio ambiente y la salud. La hidroxietilación, modificación hidrófoba y carboximetilación se realizan secuencialmente, por lo tanto el tiempo de reacción es largo, más de 4 horas.

35 La Patente de Estados Unidos N° 5302196 describe éteres de celulosa que se modifican mediante un grupo alquilo que contiene flúor que tiene de 3 a 24 átomos de carbono, siendo el contenido de flúor del 0,05 al 5% en peso. El éter de celulosa es especialmente hidroxietil celulosa, hidroxietil carboximetilcelulosa o metil hidroxietil celulosa. El reactivo de alquilo que contiene flúor es preferiblemente epóxido, bromuro o perfluoroolefina. Este producto se desarrolla también para pinturas. La reacción es larga, la modificación requiere un tiempo de reacción de  
40 6 horas.

45 En la Solicitud de Patente EP N° 384167, el éter de celulosa, especialmente hidroxietil celulosa, se modifica con un grupo alquilo aromático que tiene al menos 10 carbonos, siendo el contenido de 0,001 a 0,1 moles por un mol de una unidad de repetición de glucosa del éter de celulosa. El reactivo de alquilo puede ser, por ejemplo, haluro, oxirano, ácido, (tio)isocianato o halohidrina. El producto puede usarse en pinturas de látex. Este proceso de fabricación tiene también un largo tiempo de reacción de 6 o hasta 12 horas.

50 El documento US 2 627 477 describe la reacción del dímero de alquil ceteno con celulosa fibrosa de papel. También el documento UPS 3 931 069 describe la reacción del dímero de alquil ceteno con celulosa fibrosa de papel.

**Descripción general de la invención**

55 De acuerdo con la reivindicación Independiente 1, se ha inventado el uso de éteres de celulosa modificados hidrófobamente. Las reivindicaciones dependientes describen algunas realizaciones preferidas de la invención.

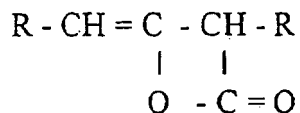
60 Esta invención introduce un éter de celulosa modificado hidrófobamente en el que el agente de modificación es un dímero de alquil ceteno. El éter de celulosa es preferiblemente carboximetil celulosa o carboximetil celulosa sódica (CMC, NaCMC).

El éter de celulosa modificado con dímero de alquil ceteno es fácil de fabricar. El proceso es seguro, sencillo y rápido. La modificación puede mejorar también la dispersabilidad del éter de celulosa en agua.

65 El producto es adecuado para usarlo en una aplicación con base acuosa. El grupo hidrófobo hace que las propiedades de la sustancia sean ventajosas para detergentes:

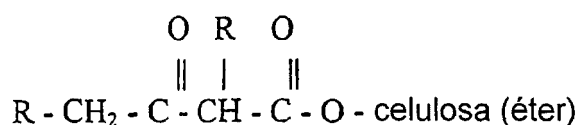
**Descripción detallada de la invención**

De acuerdo con la invención, el dímero de alquil ceteno (AKD) se usa para modificar el éter de celulosa. La fórmula general de AKD es



en la que R es una cadena de alquilo o alquenilo que tiene de 5 a 22, preferiblemente de 13 a 20 carbonos. R también puede estar sustituido o pueden contener heteroátomos en una cadena. R pueden tener en particular una cadena lineal y contener de 14 a 18 carbonos.

El AKD reacciona con el grupo hidroxilo de la celulosa o el éter de celulosa, formando la siguiente fórmula:



Las temperaturas elevadas, tales como 30-120°C, preferiblemente 50-90°C y más preferiblemente 60-85°C, potencian la reacción, de manera que a elevadas temperaturas el AKD se funde en primer lugar. Una alta temperatura y un pH alcalino mejoran la reactividad del AKD con el éter de celulosa. El AKD puede reaccionar con el sustituyente, por ejemplo el grupo carboximetilo en el éter de celulosa. El AKD puede reaccionar también con otros compuestos que contienen un grupo OH. Estos incluyen agua, alcohol y glicolato sódico que se generan en la preparación de CMC. Los compuestos generados de esta manera tienen también un efecto sobre la hidrofobicidad del producto.

La concentración del AKD reaccionado en el éter de celulosa puede analizarse usando cromatografía de gases. El AKD no reaccionado o el AKD reaccionado con otros compuestos que contienen OH se extraen con un disolvente adecuado. La muestra se hidroliza provocando la escisión del grupo alquil ceteno. El AKD reaccionado se extrae con un disolvente adecuado y se analiza con un cromatógrafo de gases.

El AKD puede estar en un estado sólido o dispersarse en agua u otros disolventes.

El contenido de AKD en el éter de celulosa puede ser del 0,001-10% en peso. El contenido es preferiblemente del 0,01-2% en peso.

El peso molecular (Pm) del éter de celulosa puede ser de 10.000-1.000.000, preferiblemente 20.000-700.000. El éter de celulosa puede ser, por ejemplo, alquilo, hidroxialquilo o carboxialquilo sustituido o una mezcla de éteres de éstos.

De acuerdo con la invención, el éter de celulosa que se modifica mediante AKD puede usarse en cualquier aplicación con base acuosa. Puede usarse, por ejemplo, en mezclas de recubrimiento de papel o cartón, en el extremo húmedo en la fabricación de papel o cartón, pinturas, materiales de construcción, adhesivos, aceite, lodo de perforación, detergentes, productos cosméticos y como un agente de dispersión.

El éter de celulosa es preferiblemente carboximetil celulosa (CMC). Su grado de sustitución (GS, es decir el número promedio de grupos hidroxilo sustituidos en un anillo de glucosa) puede ser, por ejemplo, 0,2-2,0, preferiblemente 0,4-1,5, más preferiblemente aún 0,4-1,2. Su peso molecular es preferiblemente 40.000-500.000. Puede aplicarse a todos los objetos mencionados anteriormente.

El éter de celulosa puede ser también, por ejemplo, hidroxietil celulosa (HEC). Su peso molecular puede ser, por ejemplo, 90.000-1.300.000 y la sustitución molecular (SM) 1,5-4. Puede usarse HEC en recubrimientos, materiales de construcción y preparaciones cosméticas en particular.

El éter de celulosa puede ser también, por ejemplo, hidroxipropil celulosa (HPC). Su peso molecular puede ser, por ejemplo, 80.000-1.150.000 y la sustitución molar (SM) 1,5-4. Puede usarse HPC en alimentos, preparaciones médicas y recubrimientos en particular.

Hay mucha bibliografía sobre la fabricación de éteres de celulosa. Generalmente, los éteres de celulosa se preparan mezclando una materia prima basada en madera o basada en lana de algodón con un medio de reacción, tal como alcohol o acetona, y mercerizándolo con una sustancia alcalina, tal como hidróxido sódico, para activar la celulosa. Se añade un compuesto químico de eterificación y se permite que reaccione. El producto completo se neutraliza. La viscosidad puede reducirse si fuera necesario. Los subproductos, tales como sales generadas en la reacción, se

## ES 2 333 186 T3

lavan con alcohol, por ejemplo, cuando se fabrica éter de celulosa purificado, aunque pueden dejarse en el producto o sólo retirarse parcialmente (éter de celulosa técnico o bruto). El disolvente usado se separa y el producto se seca. El tamaño de partícula y la densidad volumétrica pueden ajustarse moliendo el producto hasta un polvo o granulándolo. El producto también puede tamizarse.

5 El éter de celulosa puede modificarse con AKD por diversos métodos. AKD puede añadirse al éter de celulosa en cualquier fase de la producción, por ejemplo, en el mercerizado, eterificación o secado. El AKD puede añadirse en una forma sólida o en forma de una dispersión. La alta temperatura y el pH alcalino mejoran la reactividad del AKD con el éter de celulosa.

10 El AKD puede añadirse también al éter de celulosa tal cual. El éter de celulosa puede recubrirse, por ejemplo, con AKD sólido o una dispersión de AKD. En este caso, una cantidad adecuada de AKD se pulveriza sobre la superficie del éter de celulosa o se mezcla con el mismo. El producto se trata con alta temperatura para iniciar la reacción.

15 La fabricación del éter de celulosa modificado hidrófobamente de acuerdo con la invención es sencilla y rápida. No se necesitan disolventes complejos ni largos tiempos de reacción. Además, el AKD es un compuesto químico seguro. No es combustible ni explosivo; por lo tanto, no provoca un peligro en el proceso ni es peligroso para el medio ambiente. El AKD no es peligroso o irritante y no provoca alergias; por lo tanto, no presenta ningún peligro para el personal de proceso o para el usuario final.

20 El éter de celulosa modificado hidrófobamente es especialmente útil en composiciones de detergente. El éter de celulosa es preferiblemente carboximetilcelulosa (CMC). Su grado de sustitución es más preferiblemente 0,4-0,6. Las composiciones generalmente comprenden aproximadamente el 0,1-5% en peso de componentes de tratamiento de tejido basado en celulosa, preferiblemente 0,5-4%, más preferiblemente 0,75-3%. La composición de detergente puede estar en forma de líquido, pasta o granular. Las composiciones comprenden aproximadamente un 1-80% en peso, preferiblemente 5-50% de tensioactivos detergentes que pueden ser de tipo aniónico, no iónico, zwitteriónico, anfótero o catiónico. Las composiciones pueden comprender también aproximadamente un 0,1-80% en peso de un aditivo detergente, preferiblemente un 1-10% en forma líquida y un 1-50% en forma granular. Los aditivos detergentes pueden comprender, por ejemplo, sales fosfato así como diversos aditivos no fosforados orgánicos e inorgánicos. Además los de los tensioactivos, aditivos y materiales basados en celulosa, las composiciones de detergente pueden incluir también, por ejemplo, enzimas y agentes de estabilización de enzimas, impulsores de espuma o supresores de espuma, agentes anti-deslustrado y anti-corrosión, agentes de suspensión de manchas, agentes de liberación de manchas, germicidas, agentes de ajuste del pH, fuentes de alcalinidad sin aditivo, agentes quelantes, cargas orgánicas e inorgánicas, disolventes, hidrótrofos, abrillantadores ópticos, colorantes y perfumes.

35 Las composiciones detergentes granulares se preparan generalmente combinando ingredientes base como una suspensión y secando por pulverización la suspensión resultante a un menor nivel de humedad residual. Los ingredientes restantes pueden mezclarse en seco o en el caso de una forma líquida, pulverizarse sobre los gránulos resultantes. Las composiciones detergentes líquidas pueden prepararse mezclando los ingredientes en cualquier orden deseado.

40 El lavado de telas y tejidos en soluciones de lavado que contienen éter de celulosa modificado hidrófobamente, seguido de enjuagado y secado, confiere beneficios de aspecto a la tela y artículos textiles tratados de esta manera. De esta manera, los beneficios pueden incluir un aspecto global mejorado, reducción de bolas/pelusas, anti-desteñido, mejora de la resistencia a abrasión y/o suavidad potenciada.

### 45 Ejemplos

Todos los ejemplos emplearon un dímero de alquil ceteno, siendo la longitud del grupo alquilo de 16 a 18 carbonos (Raisio Chemicals).

#### 50 Ejemplo 1

55 100 g de CMC (Metsa Speciality Chemicals) que tenía un peso molecular promedio de 180.000 y un grado de sustitución de 0,65 se puso en un recipiente de acero. 1 g de la dispersión de dímero de alquil ceteno que tenía un contenido de AKD del 10% en peso, diluida con 50 g de agua se pulverizó sobre CMC, agitando el polvo al mismo tiempo. El producto se secó a 80°C hasta un contenido de humedad de menos del 8%. El contenido de AKD del producto final fue del 0,1% en peso.

#### 60 Ejemplos 2-6

Usando el procedimiento descrito anteriormente, se prepararon las siguientes muestras de CMC modificadas hidrófobamente (ejemplos 2-6)

65

# ES 2 333 186 T3

TABLA 1

| Ejemplo | Peso molecular de la CMC | Grado de sustitución de la CMC | Contenido de AKD en la CMC, % en peso |
|---------|--------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|
| 2       | 60.000                   | 0,72                           | 0,05                                  |
| 3       | 300.000                  | 0,80                           | 0,05                                  |
| 4       | 220.000                  | 0,87                           | 0,1                                   |
| 5       | 305.000                  | 1,15                           | 1,0                                   |
| 6       | 80.000                   | 0,75                           | 0,01                                  |

La muestra 5 contenía un 0,02% en peso de AKD que había reaccionado con CMC.

### Ejemplo 7

100 g de CMC, que tenía un peso molecular promedio de 40.000 y un grado de sustitución de 0,79 se pusieron en un cilindro de acero. Se añadieron 5 g de dímero de alquil ceteno. El polvo se agitó en un horno a 60°C durante 120 minutos y a 105°C durante 15 minutos. El contenido de AKD del producto final era del 5,0% en peso.

### Ejemplo 8

CMC modificada hidrófobamente que tenía un peso molecular promedio de 400.000 y un grado de sustitución de 0,86, y un contenido de AKD del 10,0% en peso, se preparó de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 7.

CMC modificada hidrófobamente que tenía un peso molecular promedio de 400.000 y un grado de sustitución de 0,86 y un contenido de AKD del 10,0% en peso se preparó de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 7.

### Ejemplo 9

47g de pulpa de madera (Metsä-Botnia), 175 g de etanol y 20 g de agua se mezclaron juntos en un matraz de vidrio cerrado que estaba provisto de un mezclador y una atmósfera de nitrógeno como opción. El matraz se puso en un baño de agua. Se añadieron 18 g de hidróxido sódico, diluidos con 18 g de agua y la celulosa se mercerizó durante 30 minutos a 20°C. Se añadieron 22 g de ácido monocloroacético, diluidos con 6 g de agua y 1,25 g de dispersión de dímero de alquil ceteno que tenía un contenido de AKD del 20% en peso y la temperatura se elevó en 55 minutos a 65°C. La celulosa se eterificó durante 60 minutos a 65°C. El etanol se recuperó y el producto se secó a 80°C hasta un contenido de humedad de menos del 8%. El contenido de AKD del producto final fue del 0,3% en peso, el peso molecular promedio era de 150.000 y el GS del grupo carboximetilo 0,57. La muestra contenía un 0,02% en peso de AKD reaccionado con celulosa.

### Ejemplos 10-15

Las muestras 10-15 se prepararon de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 9. En el Ejemplo 10 y 15, el producto se neutralizó después de la eterificación con ácido clorhídrico. En el Ejemplo 10 se añadió AND después de la neutralización y se permitió que reaccionara 5 minutos a 70°C.

TABLA 2

| Ejemplo | Peso molecular de la CMC | Grado de sustitución de la CMC | Contenido de AKD en la CMC, % en peso |
|---------|--------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|
| 10      | 180.000                  | 0,46                           | 0,6                                   |
| 11      | 120.000                  | 0,48                           | 0,6                                   |
| 12      | 140.000                  | 0,52                           | 0,06                                  |
| 13      | 150.000                  | 0,55                           | 1,1                                   |
| 14      | 140.000                  | 0,56                           | 2,7                                   |
| 15      | 270.000                  | 0,52                           | 0,06                                  |

La muestra 12 contenía < 0,01% en peso de AKD que había reaccionado con CMC.

## ES 2 333 186 T3

### Ejemplo 16

100 g de pulpa de madera (Metsä-Botnia), 1270 g de isopropanol y 162 g de agua se mezclaron juntos en un matraz de vidrio cerrado que estaba provisto de un mezclador y una atmósfera de nitrógeno. El matraz se puso en un baño de agua. Se añadieron 40 g de hidróxido sódico, diluidos con 40 g de agua y la celulosa se mercerizó durante 90 minutos a 20°C. Se añadieron 44 g de ácido monocloroacético, diluidos con 11 g de agua, y 1 g de dispersión de dímero de alquil ceteno que tenía un contenido de AKD del 10% en peso y la temperatura se elevó en 45 minutos a 70°C. La celulosa se eterificó durante 90 minutos a 70°C. La CMC se neutralizó con ácido clorhídrico. Los subproductos de la reacción, cloruro sódico y glicolato sódico se lavaron con metanol al 75% y el producto se secó a 80°C hasta un contenido de humedad de menos del 8%. El contenido de AKD del producto final era del 0,08%, el peso molecular promedio 270.000 y el GS del grupo carboximetilo 0,59.

### Ejemplos 17-19

Las muestras 17-19 se prepararon de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 16. En el Ejemplo 19 el AKD se añadió durante el mercedado.

TABLA 3

| Ejemplo | Materia prima                       | Peso molecular de la CMC | Grado de sustitución de la CMC | Contenido de AKD en la CMC, % en peso |
|---------|-------------------------------------|--------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|
| 17      | Pulpa de madera (Metsä-Botnia)      | 60.000                   | 0.77                           | 0.07                                  |
| 18      | Pulpa de madera (Borregaard)        | 240.000                  | 0.89                           | 0.07                                  |
| 19      | Borra de algodón (Buckeye, Temming) | 380.000                  | 0.80                           | 0.7                                   |

### Ejemplo 20

Una composición de detergente granular de acuerdo con la invención tiene la siguiente fórmula básica:

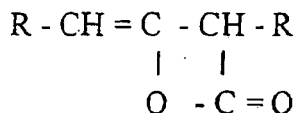
TABLA 4

| Componente  | % en peso  |
|---|------------|
| Sulfonato de alquil benceno C <sub>12</sub> lineal  | 9,31       |
| Sulfato de alquil C <sub>14-15</sub> éter (0,35 EO)   | 12,74      |
| Aditivo de Zeolita  | 27,79      |
| Carbonato Sódico  | 27,31      |
| PEG 4000  | 1,60       |
| Dispersante   | 2,26       |
| Etoxilado de Alcohol C <sub>12-13</sub> (9 EO)  | 1,5        |
| Perborato sódico  | 1,03       |
| Polímero de liberación de manchas   | 0,41       |
| Enzimas   | 0,59       |
| Éter de celulosa modificado hidrófobamente  | 3,0        |
| Perfume, abrillantador, supresor de manchas, otros elementos minoritarios, humedad, sulfato | Equilibrio |
|   | 100%       |

**REIVINDICACIONES**

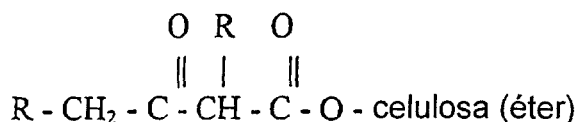
1. Uso de una composición detergente que contiene éter de celulosa modificado hidrófobamente para lavar telas y tejidos, **caracterizado** por que

- el éter de celulosa se ha modificado hidrófobamente usando un dímero de alquil o alquenil ceteno de fórmula general



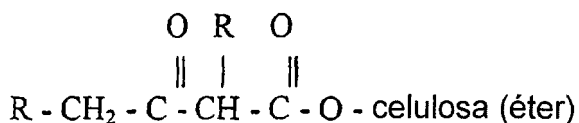
en la que R es una cadena de alquilo o alquenilo, tal como una que tiene de 5 a 22, preferiblemente de 13 a 20, más preferiblemente de 14 a 18 carbonos o

- el éter de celulosa modificado hidrófobamente se ha preparado por un método en el que el éter de celulosa se permite reaccionar con el dímero de alquil o alquenil ceteno, en el que el éter de celulosa tiene la siguiente fórmula:



en la que R es como en el caso anterior.

2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el éter de celulosa tiene la siguiente fórmula:



en la que R es como en el caso anterior.

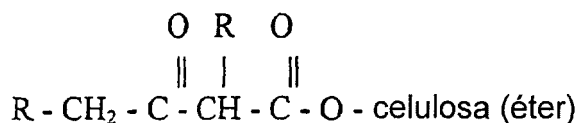
3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que el peso molecular del éter de celulosa es 10.000-1.000.000, preferiblemente 20.000-700.000, más preferiblemente 40.000-500.000.

4. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el contenido del dímero de alquil o alquenil ceteno en el éter de celulosa es del 0,001-10% en peso, preferiblemente del 0,01-2% en peso.

5. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones, 1 a 4, en el que el éter de celulosa es carboximetil celulosa.

6. Uso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el grado de sustitución de la carboximetil celulosa es 0,2-2, preferiblemente 0,4-1,5, más preferiblemente 0,4-1,2, y aún más preferiblemente 0,4-0,6.

7. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el éter de celulosa modificado hidrófobamente se ha preparado por un método, en el que un éter de celulosa se permite reaccionar con un dímero de alquil o alquenil ceteno, en el que el éter de celulosa tiene la siguiente fórmula:



en la que R es como en el caso anterior, y

en el que la reacción se ha realizado a una temperatura elevada, tal como 30-120°C, preferiblemente 50-90°C y más preferiblemente 60-85°C.

## ES 2 333 186 T3

8. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la composición comprende 0,1-5%, preferiblemente 0,5-4%, más preferiblemente 0,75-3% en peso de éter de celulosa modificado hidrófobamente.

5 9. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la composición comprende adicionalmente un 1-80% en peso, preferiblemente un 5-50% en peso de un tensioactivo detergente.

10. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la composición comprende adicionalmente un 0,1-80% en peso del aditivo detergente.

10 11. Uso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la composición comprende un 1-10% en peso de un aditivo de detergente en forma líquida.

12. Uso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la composición comprende un 1-50% en peso de un aditivo de detergente en forma granular.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65