



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 280 302**

(51) Int. Cl.:

C11D 17/00 (2006.01)

C11D 3/386 (2006.01)

C11D 3/08 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **01203388 .2**

(86) Fecha de presentación : **03.08.1998**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1162258**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **12.12.2001**

(54) Título: **Pastilla detergente.**

(30) Prioridad: **02.08.1997 GB 9716351**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.09.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.09.2007

(73) Titular/es: **THE PROCTER & GAMBLE COMPANY**
One Procter & Gamble Plaza
Cincinnati, Ohio 45202, US

(72) Inventor/es: **Rowland, Barry;**
McGregor, Alasdair Duncan;
Addison, Michael Crombie y
Speed, Lynda Anne

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Pastilla detergente.

5 **Campo técnico**

La presente invención proporciona una pastilla de detergente que comprende una parte comprimida y una parte no encapsulante no comprimida.

10 **Antecedentes de la invención**

Las composiciones detergentes en forma de pastillas son conocidas en la técnica. Se sabe que las composiciones detergentes en forma de pastilla presentan algunas ventajas frente a las composiciones detergentes en forma de partículas, tales como facilidad de manipulación, de transporte y de almacenamiento.

15 Las pastillas de detergente habitualmente se preparan premezclando componentes de una composición detergente y conformando los componentes detergentes previamente mezclados en una pastilla utilizando una prensa para pastillas. Las pastillas se conforman de forma típica comprimiendo los componentes de la composición detergente para obtener una pastilla. Sin embargo, el solicitante ha descubierto que algunos componentes de la composición detergente se ven negativamente afectados por la presión de compresión aplicada para conformar las pastillas. Anteriormente estos componentes no se podían incluir en una composición de pastilla de detergente sin que se produjera una pérdida de rendimiento. En algunos casos los componentes incluso sufren una desestabilización o inactivación como consecuencia de la compresión.

25 Además, al comprimir los componentes de la composición detergente estos quedan muy próximos entre sí. Como consecuencia de la estrecha proximidad de los componentes, algunos componentes pueden reaccionar entre sí, quedando inestables, inactivos o agotados. Una solución a este problema, según el estado de la técnica, ha sido separar los componentes de la composición detergente que puedan reaccionar entre sí cuando se comprime la composición detergente para formar la pastilla. Esta separación de los componentes se ha conseguido, por ejemplo, preparando pastillas multicapa en donde los componentes que pueden reaccionar entre sí están contenidos en diferentes capas de la pastilla. Las pastillas multicapa se preparan tradicionalmente en varias etapas de compresión. Las capas de la pastilla que son sometidas a más de una etapa de compresión sufren una presión de compresión total acumulativa y potencialmente superior. Se sabe que un aumento de la presión de compresión de la prensa reduce la velocidad de disolución de la pastilla haciendo que esta capa múltiple pueda no disolverse de forma satisfactoria durante el uso.

35 Se han descrito otros métodos para realizar la separación de componentes detergentes. Por ejemplo, en EP-A 0.224.135 se describe un detergente para lavado de vajillas en una forma que comprende una masa fundida hidrosoluble templada en la cual se comprime una pastilla soluble en agua fría. El documento describe una composición detergente que consiste en dos parte, la primera parte se disuelve en el preclarado y la segunda parte se disuelve en el lavado principal del lavavajillas.

45 En EP-B-0.055.100 se describe un bloque para el inodoro que se forma combinando un cuerpo conformado de disolución lenta y una pastilla. El bloque para el inodoro está diseñado para ser colocado en la cisterna de un inodoro y se disuelve a lo largo de varios días, preferiblemente a lo largo de semanas. Como un medio para controlar la disolución del bloque para el inodoro, el documento describe la mezcla de uno o más agentes reguladores de la solubilidad. Ejemplos de estos agentes reguladores de la solubilidad son paradiclorobenceno, ceras, ácidos grasos de cadena larga, alcoholes y ésteres de los mismos y alquilamidas grasas. Las pastillas de detergente de uso en lavadoras o lavavajillas deben disolverse prácticamente durante un ciclo de lavadora de ropa o lavavajillas, es decir en un plazo de 30 a 120 minutos.

50 El solicitante ha descubierto que proporcionando una pastilla de detergente que comprende una parte comprimida y una parte no encapsulante no comprimida es posible incorporar a una pastilla de detergente componentes detergentes anteriormente considerados como inaceptables para las pastillas de detergente. Además, pueden separarse de forma eficaz componentes de la composición detergente potencialmente reactivos.

55 Otra ventaja de utilizar una pastilla de detergente como se describe en la presente memoria es una mejora del rendimiento conseguida al poder preparar la pastilla de detergente de manera que, si fuera necesario, la parte comprimida y la parte no comprimida presentan diferente velocidad de disolución. Esta ventaja de rendimiento se consigue proporcionando de forma selectiva a la solución de lavado componentes detergentes activos en diferentes momentos.

60 **Sumario de la invención**

Según la presente invención se proporciona una pastilla de detergente para usar en una lavadora de ropa o un lavavajillas, comprendiendo la pastilla una enzima y:

- 65 (a) una parte comprimida que comprende un componente detergente activo; y
- (b) una parte no encapsulante no comprimida que comprende un componente detergente activo; y

- (c) una capa de recubrimiento sobre la parte no encapsulante no comprimida, en donde la parte no encapsulante no comprimida está fija o sujeta a la parte comprimida.

Además también se proporciona un proceso para preparar la pastilla de detergente descrita en la presente memoria.

Descripción detallada de la invención

Por tanto, de acuerdo con la presente invención se ha descubierto que los componentes detergentes activos de una pastilla de detergente que anteriormente resultaban negativamente afectados por la presión de compresión utilizada para formar la pastilla ahora pueden ser incluidos en una pastilla de detergente. Ejemplos de estos componentes incluyen los agentes blanqueantes y las enzimas. Además, de acuerdo con la presente invención, se ha descubierto que los componentes detergentes activos de una pastilla de detergente pueden ser separados entre sí al tener uno o más componentes compatibles contenidos en una parte comprimida y uno o más componentes compatibles contenidos en una parte no comprimida de la pastilla. Ejemplos de componentes que pueden interactuar entre sí y, por tanto, pueden necesitar estar separados incluyen agentes blanqueantes, activadores del blanqueador o catalizadores y enzimas; agentes blanqueantes y catalizadores o activadores del blanqueador; agentes blanqueantes y tensioactivos; fuentes de alcalinidad y enzimas.

Además, puede ser ventajoso proporcionar la parte comprimida y la parte no comprimida de manera que estas se disuelvan en el agua de lavado con diferente velocidad de disolución. Mediante el control de la velocidad de disolución de cada parte con relación a las demás y la selección de los componentes detergentes activos en las respectivas partes puede controlarse su orden de liberación al agua de lavado y puede mejorarse la capacidad limpiadora de la pastilla de detergente. Por ejemplo a menudo se prefiere que las enzimas sean suministradas al lavado antes del agente blanqueante y/o del activador del blanqueador. También puede preferirse que una fuente de alcalinidad sea liberada al agua de lavado más rápidamente que otros componentes de la pastilla de detergente. También se contempla que puede ser ventajoso preparar una pastilla de detergente según la presente invención en la que la liberación de ciertos componentes de la pastilla se produzca de forma retardada con respecto a otros componentes.

También se contempla que la pastilla pueda comprender una pluralidad de partes comprimidas o no comprimidas. Por ejemplo, una pluralidad de partes comprimidas puede ser dispuesta en capas y/o una pluralidad de partes no comprimidas puede estar presente como diferentes secciones de la pastilla separadas por una parte comprimida. Por tanto, puede haber una primera parte y una segunda parte y partes posteriores opcionales comprimidas y/o no comprimidas, en donde cada una comprende un componente detergente activo y donde al menos la primera parte y la segunda parte pueden comprender diferentes componentes detergentes activos o mezclas de componentes. Esta pluralidad de partes comprimidas o partes no comprimidas puede ser ventajosa y permite producir una pastilla que tenga, por ejemplo, una primera parte y una segunda parte y partes posteriores opcionales que tengan diferentes velocidades de disolución. Estas ventajas de rendimiento se consiguen suministrando de forma selectiva componentes detergentes activos al agua de lavado en diferentes momentos.

Las pastillas de detergente descritas en la presente memoria son preferiblemente de 15 g a 100 g en peso, más preferiblemente de 18 g a 80 g en peso, incluso más preferiblemente de 20 g a 60 g en peso. Las pastillas de detergente descritas en la presente memoria adecuadas para su uso en métodos para lavavajillas tienen con máxima preferencia entre 20 g y 40 g en peso. Las pastillas de detergente adecuadas para su uso en métodos para lavado de tejidos tienen con máxima preferencia entre 40 g y 100 g, más preferiblemente entre 40 g y 80 g y con máxima preferencia entre 40 g y 65 g en peso. La relación de peso entre la parte comprimida y la parte no comprimida es generalmente superior a 0,5:1, preferiblemente superior a 1:1, más preferiblemente superior a 2:1, incluso más preferiblemente superior a 3:1 o incluso 4:1, con máxima preferencia al menos 5:1.

Las pastillas de detergente descritas en la presente memoria tienen una resistencia a la mordida de niño (CBS) que es generalmente superior a 10 kg, preferiblemente superior a 12 kg y con máxima preferencia superior a 14 kg. El valor CBS se mide de acuerdo con la especificación de ensayo de la Comisión de seguridad de productos de consumo norteamericana.

Método de ensayo de la resistencia a la mordida de niño: Según este método la pastilla se coloca horizontalmente entre dos tiras o placas de metal. La placa superior y la placa inferior están articuladas en un lado, de manera que las placas simulan las mandíbulas humanas. Se aplica una fuerza creciente en sentido descendente a la placa superior, imitando el cierre de las mandíbulas, hasta que la pastilla se rompa. El CBS de la pastilla es una medida de la fuerza, en kilogramos, necesaria para romper la pastilla.

Las pastillas de detergente descritas en la presente memoria generalmente tienen una velocidad de disolución superior a 0,33 g/min, preferiblemente superior a 0,5 g/min, más preferiblemente superior a 1,00 g/min, incluso más preferiblemente superior a 2,00 g/min y con máxima preferencia superior a 2,73 g/min. La velocidad de disolución se mide utilizando el método de ensayo de disolución SOTAX. Para los fines de la presente invención la disolución de la pastilla de detergente se consigue utilizando una máquina SOTAX (nombre comercial); modelo AT7, comercializada por SOTAX.

Método de ensayo de disolución SOTAX: La máquina SOTAX consiste en un baño de agua con tapa y con temperatura controlada. Se suspenden 7 recipientes en el baño de agua. Se suspenden 7 varillas de agitación eléctricas desde

ES 2 280 302 T3

la parte inferior de la tapa, en posiciones que se corresponden con la posición de los recipientes en el baño de agua. La tapa del baño de agua sirve también como tapa de los recipientes.

5 El baño de agua SOTAX se llena con agua y el mando de temperatura se ajusta a 50°C. A continuación cada recipiente se llena con 1 litro de agua desionizada y la agitación se fija a 26,2 rad/s (250 r/min). Se cierra la tapa del baño de agua, dejando que la temperatura del agua desionizada de los recipientes se equilibre con la del baño de agua durante 1 hora.

10 Se pesan las pastillas, se coloca una pastilla en cada recipiente y se cierra la tapa. La pastilla se controla visualmente hasta su disolución total. Se registra el tiempo que tarda la pastilla en disolverse totalmente. La velocidad de disolución de la pastilla se calcula como el peso promedio (g) del comprimido disuelto en agua desionizada por minuto.

Parte comprimida

15 La parte comprimida de la pastilla de detergente comprende al menos un componente detergente activo pero puede comprender una mezcla de más de un componente detergente activo, que están comprimidos. Cualquier componente detergente de pastilla convencional utilizado en las pastillas de detergente conocidas es adecuado para su incorporación a la parte comprimida de la pastilla de detergente de esta invención. Los componentes detergentes activos adecuados se describen a continuación. Los componentes detergentes activos preferidos incluyen compuesto aditivo reforzante 20 de la detergencia, tensioactivo, agente blanqueante, activador del blanqueador, catalizador del blanqueador, enzima y una fuente de alcalinidad.

Los uno o más componentes detergentes activos presentes en la capa comprimida pueden prepararse opcionalmente junto con un vehículo y/o un aglutinante, por ejemplo agua, polímero (por ejemplo PEG) o silicato líquido. Los 25 componentes detergentes activos se preparan preferiblemente en forma de partículas (es decir, en forma de polvo o granulado) y pueden ser preparados mediante cualquier método conocido, por ejemplo métodos de secado por pulverización, granulación o aglomeración convencionales. Los uno o más componentes detergentes activos en forma de partículas son después comprimidos utilizando cualquier equipo adecuado para conformar pastillas, bloques, ladrillos o briquetas comprimidos; según se describe más adelante en detalle.

Parte no encapsulante no comprimida

La parte no encapsulante no comprimida (mencionada a continuación como parte no comprimida) comprende al menos un componente detergente activo aunque puede comprender una mezcla de más de un componente detergente 35 activo. Los componentes detergentes activos adecuados para su incorporación en la parte no comprimida incluyen componentes que interactúan con uno o más componentes detergentes presentes en la parte comprimida. En particular, los componentes de la parte no comprimida preferidos son aquellos que se ven negativamente afectados por la presión de compresión de, por ejemplo, una prensa para pastillas. Ejemplos de estos componentes detergentes activos incluyen, aunque no de forma limitativa, tensioactivo, agente blanqueante, activador del blanqueador, catalizador del 40 blanqueador, enzima, inhibidor de la corrosión, perfume y una fuente de alcalinidad. Estos componentes se describen en más detalle más adelante. El uno o más componentes detergentes activos pueden estar en cualquier forma, por ejemplo en forma de partículas (es decir polvo o granulado), gel o líquido. La parte no comprimida, además de comprender un componente detergente activo, también puede opcionalmente comprender un componente de vehículo. El componente detergente activo puede estar presente en forma de sólido, gel o líquido antes de ser combinado con un 45 componente de vehículo.

La parte no comprimida de la pastilla de detergente puede estar en forma de sólido, gel o líquido.

La pastilla de detergente de la presente invención requiere que la parte no comprimida sea incorporada a la parte 50 comprimida de forma que la parte comprimida y la parte no comprimida estén en contacto entre sí. La parte no comprimida se puede incorporar a la parte comprimida en forma sólida o fluida. Cuando la parte no comprimida está en forma sólida, ésta se prepara previamente, se conforma opcionalmente y a continuación se incorpora a la parte comprimida. La parte no comprimida se fija a continuación a una parte comprimida preformada, por ejemplo, mediante 55 adhesión o inserción de la parte no comprimida en una superficie cooperante de la parte comprimida. Preferiblemente la parte comprimida comprende una depresión o molde previamente preparado al que se incorpora la parte no comprimida.

La parte no comprimida se incorpora preferiblemente a la parte comprimida en forma fluida. La parte no comprimida es después fijada a la parte comprimida conformando un recubrimiento sobre la capa no comprimida para fijarla 60 a la parte comprimida.

Preferiblemente la parte comprimida comprende una depresión o molde preparado previamente (en lo sucesivo denominado "molde") al cual se incorpora la parte no comprimida. En una realización alternativa la superficie de la parte comprimida comprende más de un molde al cual se puede incorporar la parte no comprimida. El uno 65 o más moldes preferiblemente albergan al menos parcialmente una o más partes no comprimidas. Las una o más partes no comprimidas se incorporan a continuación al molde y se fijan a la parte comprimida como se ha descrito anteriormente.

ES 2 280 302 T3

La parte no comprimida puede comprender partículas. Las partículas se pueden preparar mediante cualquier método conocido, por ejemplo, secado por pulverización, granulación, encapsulación o aglomeración convencionales. Las partículas se fijan a la parte comprimida conformando una capa de recubrimiento sobre la parte no comprimida.

- 5 Si la pastilla de detergente comprende más de una parte no comprimida, la primera parte y la segunda parte y las partes posteriores opcionales no comprimidas pueden comprender partículas que tengan un tamaño medio de partículas básicamente diferente. La expresión tamaño medio de partículas básicamente diferente significa que la diferencia entre el tamaño medio de partículas de la primera composición y la segunda composición y/o las composiciones posteriores es superior en un 5%, preferiblemente superior en un 10%, más preferiblemente superior en un 15% o incluso superior en un 20%, con respecto al tamaño medio de partículas menor.

15 El tamaño medio de partículas de los componentes activos detergentes en forma de partículas utilizados en la presente invención se calcula utilizando una serie de tamices de Tyler. La serie consiste en diferentes tamices, cada uno de ellos con un tamaño de malla diferente. Las muestras de una composición de componentes detergentes activos son tamizadas a través de la serie de tamices (de forma típica 5 tamices). Se representa el peso de una muestra de la composición retenida en el tamiz frente al tamaño de malla del tamiz. El tamaño medio de partículas de la composición se define como el tamaño de malla a través de la cual pasa el 50% en peso de la muestra de la composición.

20 En otra realización la primera composición y la segunda composición y las posteriores composiciones opcionales de componentes detergentes activos tienen básicamente una densidad diferente de manera que la diferencia entre la densidad de la primera composición y la segunda composición y/o las posteriores composiciones es superior en un 5%, preferiblemente superior en un 10%, más preferiblemente superior en un 15% o incluso superior en un 20%, a la densidad menor. La densidad de la composición en forma de partículas de los componentes detergentes activos puede medirse mediante cualquier método conocido adecuado para medir la densidad de materiales en forma de partículas.

25 Preferiblemente la densidad de la composición de los componentes detergentes activos se mide utilizando un sencillo dispositivo de embudo y copa que consiste en un embudo cónico moldeado de forma rígida sobre una base y provisto de una válvula de aleta en su extremo inferior para permitir vaciar el contenido del embudo en una copa cilíndrica alineada axialmente y colocada debajo del embudo. El embudo tiene una altura de 130 mm y un diámetro interno de 130 mm y de 40 mm en sus extremos superior e inferior, respectivamente. Está montado de forma que el extremo inferior está 140 mm por encima de la superficie superior de la base. La copa tiene una altura total de 90 mm, una altura interna de 87 mm y un diámetro interno de 84 mm. Su volumen nominal es de 500 ml.

30 Se realiza una medida manual de la densidad vertiendo la composición en el embudo. Cuando el embudo está lleno, se abre la válvula de aleta y se deja fluir el polvo a través del embudo para llenar hasta rebosar la copa. Se retira la copa llena del marco y se elimina el exceso de polvo de la copa pasando un elemento con un borde recto, p. ej., un cuchillo, por su borde superior. La copa llena después se pesa y se duplica el valor obtenido para el peso de polvo con el fin de obtener una densidad aparente en gramos/litro. Si fuera necesario, se repiten las mediciones.

40 Se prefieren las pastillas en donde una o más de las partes no comprimidas comprenden partículas y el tamaño medio de partículas y/o la densidad de la primera parte y la segunda parte y las partes posteriores opcionales no comprimidas son básicamente diferentes y en donde la primera parte y la segunda parte y las partes posteriores opcionales no comprimidas deben tener diferente velocidad de disolución.

45 Cuando la parte no comprimida comprende una masa fundida solidificada, la masa fundida se prepara calentando una composición que comprende un componente activo detergente y uno o más componentes de vehículo opcionales hasta una temperatura superior a su punto de fusión para conformar una masa fundida fluida. La masa fundida fluida se incorpora a continuación a un molde y se deja enfriar. A medida que se enfría la masa fundida, va solidificando y adopta la forma del molde a temperatura ambiente. Cuando la composición comprende uno o más componente de vehículo, el uno o más componentes de vehículo pueden calentarse hasta una temperatura por encima de su punto de fusión y a continuación se puede añadir un componente detergente activo. Componentes vehículo adecuados para la preparación de una masa fundida solidificada son de forma típica componentes no activos que se pueden calentar por encima del punto de fusión para formar un líquido y enfriarlo para formar una matriz intermolecular que puede atrapar eficazmente componentes detergentes activos. Un componente vehículo no activo preferido es un polímero orgánico que es sólido a temperatura ambiente. Preferiblemente el componente detergente no activo es polietilenglicol (PEG). La parte comprimida de la pastilla de detergente proporciona preferiblemente un molde para albergar la masa fundida.

60 La parte no comprimida fluida puede estar en una forma que comprende un componente detergente activo disuelto o suspendido. La parte fluida no comprimida puede endurecerse con el transcurso del tiempo hasta formar una parte no comprimida sólida, semisólida o líquida muy viscosa mediante cualquiera de los métodos descritos anteriormente. En particular, la parte fluida no comprimida puede endurecerse por evaporación de un disolvente. Los disolventes adecuados para su uso en la presente invención pueden incluir cualquier disolvente conocido en el que pueda disolverse un aglutinante. Los disolventes preferidos pueden ser polares o no polares y pueden incluir agua, alcohol (por ejemplo etanol, acetona) y derivados de alcohol. En una realización alternativa se puede usar más de un disolvente.

La parte no comprimida fluida puede comprender uno o más aglutinantes. Cualquier aglutinante que pueda hacer que la composición se vuelva sólida, semisólida o muy viscosa con el transcurso del tiempo se considera adecuado

para su uso en la presente invención. Aunque sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que los mecanismos por los cuales el aglutinante hace que una composición no sólida se vuelva sólida, semisólida o muy viscosa incluyen: reacción química (tal como reticulación química) o interacción de efecto entre dos o más componentes de las composiciones fluidas o interacción química o física del aglutinante con un componente de la composición. Los aglutinantes preferidos incluyen una combinación de azúcar/gelatina, almidón, glicerol y polímeros orgánicos. El azúcar puede ser cualquier monosacárido (p. ej., glucosa), disacárido (p. ej., sacarosa o maltosa) o polisacárido. El azúcar más preferido es la sacarosa común. Para los fines de la presente invención puede utilizarse gelatinas de tipo A o B comercializadas, por ejemplo, por Sigma. Se prefiere la gelatina de tipo A porque tiene mayor estabilidad en condiciones alcalinas que la de tipo B. La gelatina preferida también tiene una consistencia de entre 65 y 300, con máxima preferencia de entre 75 y 100. Los polímeros orgánicos preferidos incluyen polietilenglicol (PEG) de peso molecular de 500 a 10.000, preferiblemente de 750 a 8000 y con máxima preferencia de 1000 a 6000, comercializados por Hoechst.

Si la parte no comprimida es un extruido, el extruido se prepara premezclando los componentes detergentes activos con componentes de vehículo opcionales para formar una pasta viscosa. La pasta viscosa se extruye a continuación utilizando cualquier equipo de extrusión común como, por ejemplo, un extrusor de tornillo simple o doble comercializado, p. ej., por APV Baker, Peterborough, Reino Unido. A continuación el extruido se puede cortar en el tamaño adecuado bien tras liberar la parte comprimida o antes de liberar la parte comprimida de la pastilla de detergente. La parte comprimida de la pastilla preferiblemente comprende un molde al cual se puede incorporar la parte no comprimida extruida.

La parte no comprimida se recubre con una capa de recubrimiento. El recubrimiento se utiliza para fijar una parte no comprimida a la parte comprimida.

La capa de recubrimiento preferiblemente comprende un material que se vuelve sólido cuando se pone en contacto con la parte comprimida y/o con la parte no comprimida en menos de preferiblemente 15 minutos, más preferiblemente en menos de 10 minutos, aún más preferiblemente en menos de 5 minutos y con máxima preferencia en menos de 60 segundos. Preferiblemente la capa de recubrimiento es hidrosoluble. Las capas de recubrimiento preferidas comprenden materiales seleccionados del grupo que consiste en ácidos grasos, alcoholes, dioles, ésteres y éteres, ácido adípico, ácido carboxílico, ácido dicarboxílico, acetato de polivinilo (PVA), polivinilpirrolidona (PVP), ácido poliláctico (PLA), polietilenglicol (PEG) y mezclas de los mismos. Los ácidos carboxílicos o dicarboxílicos preferidos comprenden preferiblemente un número par de átomos de carbono. Preferiblemente los ácidos carboxílicos o dicarboxílicos comprenden como mínimo 4, más preferiblemente como mínimo 6, aún más preferiblemente como mínimo 8, átomos de carbono y con máxima preferencia de 8 a 13 átomos de carbono. Los ácidos dicarboxílicos preferidos incluyen ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido subácico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido tridecanodioico y mezclas de los mismos. Los ácidos grasos preferidos son aquellos que tienen una longitud de cadena de carbono de C12 a C22 y con máxima preferencia de C18 a C22. La capa de recubrimiento puede comprender también preferiblemente un agente disruptivo. La capa de recubrimiento está generalmente presente a un nivel de al menos 0,05%, preferiblemente de al menos 0,1%, más preferiblemente de al menos 1%, con máxima preferencia de al menos 2% o incluso de al menos 5%, de la pastilla de detergente.

En una realización alternativa la capa de recubrimiento puede encapsular la pastilla de detergente. En esta realización la capa de recubrimiento está presente en una cantidad de como mínimo 4%, más preferiblemente de como mínimo 5% y con máxima preferencia de como mínimo 10%, de la pastilla de detergente.

En una realización preferida la parte comprimida y/o la parte no comprimida y/o la capa de recubrimiento comprende adicionalmente un agente disgregante. El agente disruptivo puede ser un agente disgregante o efervescente. Los agentes disgregantes adecuados incluyen agentes que se hinchan al entrar en contacto con el agua o que facilitan el influjo y/o eflujo del agua formando canales en partes comprimidas y/o no comprimidas. Cualquier agente disgregante o agente efervescente adecuado para su uso en aplicaciones para el lavado de ropa o para el lavado de vajillas puede utilizarse en la presente invención. Los agentes disgregantes adecuados incluyen almidón, derivados de almidón, alginatos, carboximetilcelulosa (CMC), polímeros basados en CMC, acetato de sodio y óxido de aluminio. Los agentes efervescentes adecuados son aquellos que producen un gas al entrar en contacto con el agua. Los agentes efervescentes adecuados pueden ser tipos que desprenden oxígeno, dióxido de nitrógeno o dióxido de carbono. Ejemplos de agentes efervescentes preferidos se pueden seleccionar del grupo que consiste en perborato, percarbonato, carbonato, bicarbonato y ácidos carboxílicos, como ácido cítrico o ácido maleico.

La inclusión de un agente disruptivo en la pastilla de detergente de la presente invención proporciona una ventaja de transporte, almacenamiento y manipulación al aumentarse la dureza de la pastilla de detergente sin por ello afectar negativamente a la capacidad limpiadora.

Proceso

Según la presente invención también se proporciona un proceso para preparar una pastilla de detergente para usar en una lavadora de ropa o un lavavajillas, comprendiendo la pastilla una enzima y: comprendiendo el proceso las etapas de:

- a) comprimir un componente detergente activo para formar una parte comprimida;

ES 2 280 302 T3

- b) proporcionar una parte no encapsulante no comprimida que comprende un componente detergente activo a la parte comprimida; y posteriormente
- c) recubrir al menos una parte de la parte no comprimida con una capa de recubrimiento para fijar o sujetar la parte no comprimida a la parte comprimida.

Como se ha descrito anteriormente, la pastilla de detergente descrita en la presente memoria se realiza preparando por separado la composición de componentes detergentes activos y conformando la parte comprimida y la parte no comprimida y después proporcionando o adhiriendo la composición de la parte no comprimida a la parte comprimida.

La parte comprimida se prepara obteniendo al menos un componente detergente activo que opcionalmente se premezcla con componentes de vehículo. Cualquier premezclado se realizará en un mezclador adecuado; tales como mezclador de bandeja, tambor giratorio, mezclador vertical o mezclador de alta cizalla. Preferiblemente los componentes en forma de partículas secas se mezclan en un mezclador, como se ha descrito anteriormente, y los componentes líquidos se agregan a los componentes en forma de partículas secas, por ejemplo pulverizando los componentes líquidos directamente sobre los componentes en forma de partículas secas. La composición resultante se conforma a continuación en una parte comprimida en una etapa de compresión utilizando cualquier equipo adecuado conocido. Preferiblemente la composición se conforma en una parte comprimida en una prensa para pastillas, en donde la pastilla se prepara comprimiendo la composición entre un punzón superior y otro inferior. En una realización preferida de la presente invención la composición se incorpora a una cavidad de la perforación de una prensa para pastillas y se comprime para formar una parte comprimida utilizando una presión preferiblemente superior a 6,3 KAN/cm², más preferiblemente superior a 9 KAN/cm², con máxima preferencia superior a 14,4 KAN/cm².

Para conformar una pastilla preferida de la invención, en donde la parte comprimida proporciona un molde para recibir a la parte no comprimida, la parte comprimida se prepara utilizando una prensa para pastillas modificada que comprende punzones superiores y/o inferiores que están modificados. Los punzones superior e inferior de la prensa para pastillas modificada se modifican de forma que la parte comprimida presenta una o más indentaciones que forman uno o más moldes donde se incorpora la parte no comprimida.

La parte no comprimida comprende al menos un componente detergente activo. Si la parte no comprimida comprende más de un componente detergente activo, los componentes se premezclan utilizando cualquier equipo de mezclado conocido adecuado. Además, la parte no comprimida puede opcionalmente comprender un vehículo con el que se combinan los componentes detergentes activos. La parte no comprimida se puede preparar en forma sólida o fluida. Una vez preparada la composición, se incorpora a la parte comprimida. La parte no comprimida se puede incorporar a la parte comprimida manualmente o bien utilizando un alimentador de boquilla o un extrusor. Cuando la parte comprimida comprende un molde, la parte no comprimida se incorpora preferiblemente al molde mediante un equipo de alimentación exacto, por ejemplo un alimentador de boquilla, como un alimentador de tornillo de pérdida de peso comercializado por Optima, Alemania, o un extrusor.

Cuando la parte no comprimida fluida está en forma de partículas, el proceso comprende la incorporación de una parte no comprimida fluida a la parte comprimida en una etapa de vertido y a continuación el recubrimiento como mínimo de una parte de la parte no comprimida con una capa de recubrimiento de forma que la capa de recubrimiento haga básicamente el efecto de adherir la parte no comprimida a la parte comprimida.

También está previsto que la parte comprimida pueda prepararse de manera que tenga una pluralidad de moldes. La pluralidad de moldes se llenan a continuación con una parte no comprimida. También está previsto que cada molde se pueda llenar con una parte no comprimida diferente o, de forma alternativa, que cada molde se puede llenar con una pluralidad de diferentes partes no comprimidas.

Componentes detergentes activos

La parte comprimida de la pastilla de detergente descrita en la presente memoria se prepara comprimiendo la composición de componentes detergentes activos. Una composición adecuada puede incluir una variedad de diferentes componentes activos detergentes incluyendo compuestos reforzantes de la detergencia, tensioactivos, enzimas, agentes blanqueantes, fuentes de alcalinidad, colorantes, perfume, dispersantes de jabón calcáreo, compuestos poliméricos orgánicos incluyendo agentes inhibidores de la transferencia de colorantes, inhibidores del crecimiento cristalino, secuestrantes de iones de metales pesados, sales de iones metálicos, estabilizantes de enzimas, inhibidores de la corrosión, supresores de las jabonaduras, disolventes, suavizantes de tejidos, abrillantadores ópticos e hidrótrofos.

Componentes detergentes activos muy preferidos incluyen un compuesto reforzante de la detergencia, un tensioactivo, una enzima y un agente blanqueante.

Compuesto reforzante de la detergencia

Las pastillas de detergente de la presente invención contienen preferiblemente un compuesto reforzante de la detergencia, el cual está de forma típica presente en una cantidad de 1% a 80% en peso, preferiblemente de 10% a 70% en peso y con máxima preferencia de 20% a 60% en peso, de la composición de componentes detergentes activos.

Compuesto aditivo reforzante de la detergencia hidrosoluble

Los compuestos reforzantes de la detergencia hidrosolubles adecuados incluyen los policarboxilatos monoméricos hidrosolubles o sus formas ácidas, los ácidos policarboxílicos homopoliméricos o copoliméricos o sus sales en las cuales el ácido policarboxílico comprende como mínimo dos radicales carboxílicos separados entre sí por no más de dos átomos de carbono, carbonatos, bicarbonatos, boratos, fosfatos y mezclas de cualquiera de los anteriores.

El aditivo reforzante de la detergencia de tipo carboxilato o policarboxilato puede ser de tipo monomérico u oligomérico aunque generalmente se prefieren policarboxilatos monoméricos por razones de coste y rendimiento.

Los carboxilatos adecuados que contienen un grupo carboxi incluyen las sales hidrosolubles del ácido láctico, ácido glicólico y los derivados éter de las mismas. Los policarboxilatos que contienen dos grupos carboxilo incluyen las sales hidrosolubles del ácido succínico, ácido malónico, ácido (etilendioxi) diacético, ácido maleico, ácido diglicólico, ácido tartárico, ácido tartrónico y ácido fumárico, así como los éter carboxilatos y los sulfinil carboxilatos. Los policarboxilatos que contienen tres grupos carboxi incluyen, en particular, citratos, aconitratos y citraconatos hidrosolubles, así como derivados de succinato como los carboximetiloxisuccinatos descritos en GB-1.379.241, los lactoxisuccinatos descritos en GB-1.389.732 y los aminosuccinatos descritos en NL-7205873 y los materiales de tipo oxipolicarboxilato como los 2-oxa-1,1,3-propano tricarboxilatos descritos en GB-1.387.447.

Los policarboxilatos que contienen cuatro grupos carboxi incluyen oxidisuccinatos descritos en GB-1.261.829, 1,1,2,2-etano tetracarboxilatos, 1,1,3,3-propano tetracarboxilatos y 1,1,2,3-propano tetracarboxilatos. Los policarboxilatos que contienen sustituyentes sulfo incluyen los derivados de sulfosuccinato descritos en las patentes GB-1.398.421 y GB-1.398.422 y en US-3.936.448 y los citratos pirolizados sulfonados descritos en GB-1.439.000.

Policarboxilatos alicíclicos y heterocíclicos incluyen ciclopentano-cis,cis,cis-tetracarboxilatos, ciclopentadienuro pentacarboxilatos, 2,3,4,5-tetrahidrofuran-cis, cis, cis-tetracarboxilatos, 2,5-tetrahidrofuran-cis-dicarboxilatos, 2,2,5,5-tetrahidrofuran-tetracarboxilatos, 1,2,3,4,5,6-hexan-hexacarboxilatos y derivados carboximetil de alcoholes polihídricos como sorbitol, manitol y xilitol. Policarboxilatos aromáticos incluyen ácido melítico, ácido piromelítico y los derivados del ácido ftálico descritos en GB-1.425.343.

De los anteriormente mencionados, los policarboxilatos preferidos son los hidroxicarboxilatos que contienen hasta tres grupos carboxi por molécula y más en particular los citratos.

También se contemplan como componentes aditivos reforzantes de la detergencia útiles los ácidos precursoras de los agentes quelantes de tipo policarboxilato monomérico u oligomérico o mezclas de los mismos con sus sales, p. ej. ácido cítrico o mezclas de citrato/ácido cítrico.

Los aditivos reforzantes de la detergencia de tipo borato, así como los aditivos reforzantes de la detergencia que contienen materiales formadores de borato que pueden producir borato en las condiciones de almacenamiento del detergente o en las condiciones de lavado también se pueden utilizar pero no son los preferidos en condiciones de lavado inferiores a 50°C, especialmente a menos de 40°C.

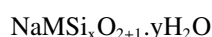
Ejemplos de aditivos reforzantes de la detergencia de tipo carbonato son los carbonatos de metales alcalinotérreos y metales alcalinos, incluyendo carbonato y sesquicarbonato de sodio y mezclas de los mismos con carbonato de calcio ultrafino como se describe en la solicitud DE-2.321.001, publicada el 15 de noviembre de 1973.

Los compuestos aditivos reforzantes de la detergencia altamente preferidos de uso en la presente invención son los aditivos reforzantes de la detergencia de tipo fosfato hidrosolubles. Ejemplos específicos de agentes reforzantes de la detergencia de tipo de fosfato hidrosolubles son los tripolifosfatos de metales alcalinos, los pirofosfatos de sodio, potasio y amonio, los pirofosfatos de sodio y potasio y amonio, los ortofosfatos de sodio y potasio, los polimeta/fosfatos de sodio cuyo grado de polimerización es de 6 a 21 y las sales del ácido fítico.

Ejemplos específicos de agentes reforzantes de la detergencia de tipo fosfato hidrosolubles son los tripolifosfatos de metales alcalinos, los pirofosfatos de sodio, potasio y amonio, los pirofosfatos de sodio y potasio y amonio, los ortofosfatos de sodio y potasio, los polimeta/fosfatos de sodio cuyo grado de polimerización es de 6 a 21 y las sales del ácido fítico.

Aditivo reforzante de la detergencia parcialmente soluble o insoluble

Las pastillas de detergente de la presente invención pueden contener un compuesto reforzante de la detergencia parcialmente soluble o insoluble. Los compuestos aditivos reforzantes de la detergencia parcialmente solubles e insolubles son particularmente adecuados para usar en las pastillas preparadas para ser utilizadas en los métodos de lavado de ropa. Ejemplos de aditivos reforzantes de la detergencia parcialmente hidrosolubles incluyen los silicatos laminares cristalinos como los descritos por ejemplo en EP-A-0164514, DE-A-3417649 y DE-A-3742043. Se prefieren los silicatos laminares cristalinos de sodio de fórmula general



en donde M es sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 4 e y es un número de 0 a 20. Los silicatos laminares cristalinicos de sodio de este tipo preferiblemente tienen una estructura "laminar" bidimensional, como las estructuras denominadas δ -laminares, según se describe en EP 0 164514 y EP 0 293640.

Métodos de preparación de silicatos laminares cristalinicos de este tipo se describen en las patentes DE-A-3417649 y DE-A-3742043. Para el objetivo de la presente invención, x en la fórmula general anterior tiene un valor de 2, 3 ó 4 y es preferiblemente 2.

El silicato laminar cristalinico de sodio más preferido tiene la fórmula δ -Na₂Si₂O₅ y es conocido como NaSKS-6 (nombre comercial) y comercializado por Hoechst AG.

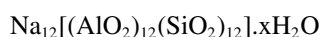
El material de silicato laminar cristalinico de sodio está preferiblemente presente en las composiciones detergentes granuladas en forma de partículas en mezcla íntima con un material sólido ionizable hidrosoluble como el descrito en PCT WO92/18594. El material ionizable hidrosoluble sólido se selecciona de ácidos orgánicos, sales de ácidos orgánicos e inorgánicos y mezclas de los mismos, prefiriéndose el ácido cítrico.

Los ejemplos de aditivos reforzantes de la detergencia muy insolubles en agua incluyen los aluminosilicatos de sodio. Los aluminosilicatos adecuados incluyen las zeolitas que tienen la fórmula de celda unitaria Na_z[(AlO₂)_z(SiO₂)_y].xH₂O en donde z e y son al menos 6; la relación molar z:y es de 1,0:0,5 y x es al menos 5, preferiblemente de 7,5 a 276 y más preferiblemente de 10 a 264. El material de aluminosilicato están en forma hidratada, es preferiblemente cristalinico y contiene de 10% a 28%, más preferiblemente de 18% a 22%, de agua de hidratación.

Las zeolitas de aluminosilicato pueden ser naturales aunque preferiblemente se obtienen por síntesis. Los materiales sintéticos de intercambio iónico de aluminosilicato cristalinico se comercializan con los nombres de Zeolita A, Zeolita B, Zeolita P, Zeolita X, Zeolita HS y mezclas de las mismas.

Un método preferido para sintetizar zeolitas de aluminosilicato es el descrito por Schoeman y col. (publicado en Zeolite [1994] 14[2], 110-116), en el cual el autor describe un método de preparación de zeolitas de aluminosilicato coloidales. Las partículas de zeolita de aluminosilicato deberán ser preferiblemente de tal forma que no más de 5% de las partículas sean de un tamaño superior a 1 μ m de diámetro y no más de 5% de partículas sean de un tamaño inferior a 0,05 μ m de diámetro. Preferiblemente las partículas de zeolita de aluminosilicato tienen un diámetro de tamaño de partículas promedio de 0,01 μ m a 1 μ m, más preferiblemente de 0,05 μ m a 0,9 μ m y con máxima preferencia de 0,1 μ m a 0,6 μ m.

La zeolita A tiene la fórmula



en donde x es de 20 a 30, especialmente 27. La zeolita X tiene la fórmula Na₈₆[(AlO₂)₈₆(SiO₂)₁₀₆]. 276 H₂O. La zeolita MAP, como se describe en la patente EP-B-384.070 es un aditivo reforzante de la detergencia de zeolita preferido en la presente invención.

Las zeolitas de aluminosilicato preferidas son las zeolitas de aluminosilicato coloidales. Cuando se utilizan como un componente de una composición detergente, las zeolitas de aluminosilicato coloidales, especialmente la zeolita A coloidal, proporciona una capacidad reforzante de la detergencia mejorada en términos de una mejor eliminación de manchas. También se observa un mejor rendimiento reforzante de la detergencia en términos de menos incrustaciones en el tejido y mejor conservación de la blancura del tejido, problemas que se cree están asociados a las composiciones con deficiente poder reforzante de la detergencia.

Un hallazgo sorprendente es que las composiciones detergentes con zeolita de aluminosilicato mixtas que comprenden zeolita A coloidal y zeolita Y coloidal proporcionan la misma capacidad de secuestro del ion calcio que una cantidad igual de zeolita A comercial. Otro hallazgo sorprendente es que las composiciones detergentes con zeolita de aluminosilicato mixtas descritas anteriormente proporcionan una capacidad de secuestro del ion magnesio mejorada respecto a una cantidad igual de zeolita A comercial.

Tensioactivo

Los tensioactivos son componentes detergentes activos preferidos de las composiciones descritas en la presente memoria. Los tensioactivos adecuados se seleccionan de tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfólicos y de ion híbrido y mezclas de los mismos. Los productos para lavavajillas deben ser poco espumantes y, por lo tanto, debe suprimirse la formación de espuma del sistema tensioactivo que se usa en los métodos de lavado de vajillas o más preferiblemente estos deben ser de tipo poco espumante, de forma típica de tipo no iónico. Las jabonaduras provocadas por los sistemas tensioactivos utilizados en los métodos de lavado de ropa no necesitan ser suprimidas al mismo nivel que en el caso de los lavavajillas. El tensioactivo está de forma típica presente a un nivel de 0,2% a 30% en peso, más

ES 2 280 302 T3

preferiblemente de 0,5% a 10% en peso y con máxima preferencia de 1% a 5% en peso, de la composición de los componentes detergentes activos.

Una lista típica de clases y tipos de estos tensioactivos aniónicos, no iónicos, anfóteros y de ion híbrido se incluye en US-3.929.678, concedida a Laughlin y Heuring el 30 de diciembre de 1975. Una lista de los tensioactivos catiónicos adecuados se incluye en US-4.259.217, concedida a Murphy el 31 de marzo de 1981. Una lista de los tensioactivos incluidos de forma típica en las composiciones detergentes para lavavajillas se presenta, por ejemplo, en EP-A-0414 549 y en PCT WO 93/08876 y WO 93/08874.

10 *Tensioactivo no iónico*

En la pastilla de detergente se pueden incluir prácticamente todos los tensioactivos no iónicos útiles con fines deteritivos. A continuación se presentan clases no limitativas preferidas de tensioactivos no iónicos útiles.

15 *Tensioactivo no iónico de tipo alcohol etoxilado*

Los productos de condensación alquil etoxilados de alcoholes alifáticos con de 1 a 25 moles de óxido de etileno resultan adecuados para su uso en la presente invención. La cadena alifática del alcohol alifático puede ser lineal o ramificada, primaria o secundaria y, generalmente, contiene de 6 a 22 átomos de carbono. Particularmente preferidos son los productos de condensación de alcoholes que tienen un grupo alquilo que contiene de 8 a 20 átomos de carbono con de 2 a 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

Tensioactivo de tipo alquil alcoxilato con extremos protegidos

Un tipo de tensioactivo de tipo alquil alcoxilato terminalmente protegido adecuado son los poli(alcoholes oxialquilados) terminalmente protegidos con grupos epoxi representados por la fórmula:



en donde R_1 es un radical hidrocarburo alifático lineal o ramificado que tiene de 4 a 18 átomos de carbono; R_2 es un radical hidrocarburo alifático lineal o ramificado que tiene de 2 a 26 átomos de carbono; x es un número entero que tiene un valor medio de 0,5 a 1,5, más preferiblemente 1; y y es un número entero que tiene un valor de al menos 15 y más preferiblemente de al menos 20.

Preferiblemente, el tensioactivo de fórmula I tiene al menos 10 átomos de carbono en la unidad terminal epóxido $[CH_2CH(OH)R_2]$. Los tensioactivos de fórmula I adecuados, según la presente invención, son los tensioactivos no iónicos POLY-TERGENT® SLF-18B de Olin Corporation, como los descritos, por ejemplo, en WO 94/22800, publicado el 13 de octubre de 1994 por Olin Corporation.

Poli(alcoholes oxialquilados) terminalmente protegidos con grupos éter

Los tensioactivos preferidos de uso en la presente invención incluyen poli(alcoholes oxialquilados) terminalmente protegidos con grupos éter de la fórmula:



en donde R^1 y R^2 son radicales hidrocarburo alifáticos o aromáticos, lineales o ramificados, saturados o insaturados que tienen de 1 a 30 átomos de carbono; R^3 es H o un radical hidrocarburo alifático lineal que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; x es un número entero que tiene un valor medio de 1 a 30, en donde cuando x es 2 o mayor, R^3 puede ser igual o diferente y k y j son números enteros que tienen un valor medio de 1 a 12, y más preferiblemente de 1 a 5.

R^1 y R^2 son preferiblemente radicales hidrocarburo alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados, de cadena lineal o ramificada, que tienen de 6 a 22 átomos de carbono, siendo los más preferidos los de 8 a 18 átomos de carbono. Para R^3 lo más preferido es H o un radical hidrocarburo alifático de cadena lineal que tenga de 1 a 2 átomos de carbono. Preferiblemente, x es un número entero con un valor medio de 1 a 20 y más preferiblemente de 6 a 15.

Como se ha descrito anteriormente, cuando en las realizaciones preferidas x es mayor que 2, R^3 puede ser igual o diferente. Es decir, R^3 puede variar entre cualquiera de las unidades alquilenoxi, como se ha descrito anteriormente. Por ejemplo, si x es 3, R^3 puede seleccionarse de manera que forme etilenoxi(EO) o propilenoxi(PO) y puede variar su orden entre (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO); (EO)(EO)(EO); (PO)(EO)(PO); (PO)(PO)(EO) y (PO)(PO)(PO). Evidentemente el número tres se elige sólo a modo de ejemplo y la variación puede ser mucho mayor con un valor entero de x superior e incluye, por ejemplo, múltiples unidades (EO) y un número mucho menor de unidades (PO).

Los tensioactivos particularmente preferidos, como se ha descrito anteriormente, incluyen aquellos que tienen un bajo punto de enturbiamiento inferior a 20°C. Estos tensioactivos de bajo punto de enturbiamiento pueden ser

ES 2 280 302 T3

utilizados junto con un tensioactivo de alto punto de enturbiamiento, como se describe en detalle más adelante, para conseguir mayores ventajas de limpieza de grasa.

- Los tensioactivos de tipo alcohol poli(oxialquilado) con extremos protegidos con grupos éter más preferidos son aquellos en los que k es 1 y j es 1, de forma que los tensioactivos tienen la fórmula:



- donde R^1 , R^2 y R^3 son según se ha definido anteriormente, x es un número entero con un valor medio de 1 a 30, preferiblemente de 1 a 20 e incluso más preferiblemente de 6 a 18. Los tensioactivos más preferidos son aquellos en los que R^1 y R^2 son de 9 a 14, R^3 es un etilenoxi formador de H y x es de 6 a 15.

- Los tensioactivos de tipo alcohol poli(oxialquilado) con extremos protegidos con grupos éter comprenden tres componentes generales: un alcohol lineal o ramificado, un óxido de alquileo y una protección terminal de alquiléter. La protección terminal de alquiléter y el alcohol actúan como la fracción hidrófoba soluble en aceite de la molécula mientras que el grupo óxido de alquileo actúa como la fracción hidrófila, hidrosoluble de la molécula.

- Estos tensioactivos presentan mejoras significativas con respecto a los tensioactivos convencionales en cuanto a características de pretratamiento y formación de película y eliminación de manchas de grasa cuando se usan conjuntamente con tensioactivos de alto punto de enturbiamiento.

- En términos generales, el tensioactivo de tipo alcohol poli(oxialquilado) terminalmente protegido con grupos éter de la presente invención se puede producir haciendo reaccionar un alcohol alifático con un epóxido para formar un éter que a continuación reacciona con una base para formar un segundo epóxido. A continuación el segundo epóxido se hace reaccionar con un alcohol alcoxilado para formar los novedosos compuestos de la presente invención. A continuación se describen ejemplos de métodos de preparación de los tensioactivos de tipo alcohol poli(oxialquilado) protegidos con grupos éter.

Preparación de un éter alquil $C_{12/14}$ glicídico

- Se mezcla un alcohol graso $C_{12/14}$ (100,00 g, 0,515 moles) y cloruro de estaño (IV) (0,58 g, 2,23 mmol, comercializado por Aldrich) en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 ml equipado con un condensador, una entrada para argón, un embudo de adición, un agitador magnético y una sonda de temperatura interna. La mezcla se calienta hasta 60°C. Se añade gota a gota epiclorhidrina (47,70 g, 0,515 moles, comercializada por Aldrich) de manera que se mantenga la temperatura entre 60 y 65°C. Después de agitar otra hora a 60°C, la mezcla se enfría a temperatura ambiente. La mezcla se trata con una solución de hidróxido de sodio al 50% (61,80 g, 0,773 moles, 50%) agitando mecánicamente. Una vez completada la adición, se calienta la mezcla hasta 90°C durante 1,5 h, se enfría y se filtra con etanol. El filtrado se separa y la fase orgánica se lava con agua (100 ml), se seca en $MgSO_4$, se filtra y se concentra. Se destila el aceite a 100-120°C (13,3 Pa [0,1 mm Hg]) obteniéndose el éter glicídico en forma de aceite.

Preparación del tensioactivo de tipo alcohol $C_{12/14}$ alquil $C_{9/11}$ terminalmente protegido con grupos éter

- Se mezcla Neodol® 91-8 (20,60 g, 0,0393 moles de alcohol etoxilado comercializado por Shell Chemical Co.) y cloruro de estaño (IV) (0,58 g, 2,23 mmol) en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 ml equipado con un condensador, una entrada de argón, un embudo de adición, un agitador magnético y una sonda interna de temperatura. La mezcla se calienta hasta 60 °C, temperatura a la cual se añade gota a gota el éter alquil $C_{12/14}$ glicídico (11,00 g, 0,0393 moles) durante 15 min. Después de agitar durante 18 h a 60°C, la mezcla se enfría a temperatura ambiente y se disuelve en una parte igual de diclorometano. La solución se pasa a través de una capa de gel de sílice de 2,54 cm (1 pulgada) eluyendo con diclorometano. El filtrado se concentra en un evaporador giratorio y después se destila en un horno kugelrohr (100°C, 66,7 Pa [0,5 mm Hg]) para obtener el tensioactivo en forma de aceite.

Tensioactivo no iónico de tipo alcohol graso etoxilado/propoxilado

- Los alcoholes grasos C_6 - C_{18} etoxilados y los alcoholes grasos C_6 - C_{18} etoxilados/propoxilados mixtos son tensioactivos adecuados de uso en la presente invención, especialmente si son hidrosolubles. Preferiblemente los alcoholes grasos etoxilados son los alcoholes grasos C_{10} - C_{18} etoxilados con un grado de etoxilación de 3 a 50 y con máxima preferencia estos son los alcoholes grasos C_{12} - C_{18} etoxilados con un grado de etoxilación de 3 a 40. Preferiblemente los alcoholes grasos etoxilados/propoxilados mixtos tienen una cadena alquílica de 10 a 18 átomos de carbono, un grado de etoxilación de 3 a 30 y un grado de propoxilación de 1 a 10.

Condensados no iónicos EO/PO con propilenglicol

- Los productos de condensación de óxido de etileno con una base hidrófoba formada por la condensación de óxido de propileno con propilenglicol son adecuados para su uso en la presente invención. La fracción hidrófoba de estos compuestos tiene preferiblemente un peso molecular de 1.500 a 1.800 y presentan insolubilidad en agua. Ejemplos de compuestos de este tipo incluyen algunos de los tensioactivos comerciales Pluronic™ comercializados por BASF.

Productos de condensación no iónicos EO con compuestos de adición de óxido de propileno/etilendiamina

Los productos de condensación de óxido de etileno con el producto resultante de la reacción entre óxido de propileno y etilendiamina son adecuados para su uso en la presente invención. El resto hidrófobo de estos productos consiste en el producto de reacción entre etilendiamina y un exceso de óxido de propileno y generalmente tiene un peso molecular de 2.500 a 3.000. Ejemplos de este tipo de tensioactivos no iónicos incluyen determinados compuestos comerciales Tetronic™ comercializados por BASF.

Sistema tensioactivo no iónico mixto

En una realización preferida de la presente invención la pastilla de detergente comprende un sistema tensioactivo no iónico mixto que comprende como mínimo un tensioactivo no iónico de punto de enturbiamiento bajo y como mínimo un tensioactivo no iónico de punto de enturbiamiento alto.

“Punto de enturbiamiento”, en la presente memoria, es una propiedad bien conocida de los tensioactivos no iónicos que es el resultado de la conversión del tensioactivo en menos soluble a medida que aumenta la temperatura, en donde la temperatura a la cual se observa una segunda fase se conoce como el “punto de enturbiamiento” (véase Encyclopedia of Chemical Technology de Kirk Othmer, 3ª ed. vol. 22, págs. 360-379).

En la presente memoria, un tensioactivo no iónico de “bajo punto de enturbiamiento” se define como un ingrediente del sistema tensioactivo no iónico que tiene un punto de enturbiamiento inferior a 30°C, preferiblemente inferior a 20°C y con máxima preferencia inferior a 10°C. Los tensioactivos no iónicos de punto de enturbiamiento bajo típicos incluyen tensioactivos alcoxilados no iónicos, especialmente etoxilatos derivados de alcoholes primarios y polímeros de bloque inverso de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (PO/EO/PO). Asimismo, dichos tensioactivos no iónicos de punto de enturbiamiento bajo incluyen, por ejemplo, alcohol etoxilado-propoxilado (p. ej., Poly-Tergent® SLF18 de Olin Corporation), poli(alcohol oxialcoxilado) terminalmente protegido con grupos epoxi (p. ej., la serie de tensioactivos no iónicos Poly-Tergent® SLF18B de Olin Corporation, como los descritos por ejemplo en WO 94/22800, publicado el 13 de octubre de 1994 por Olin Corporation) y los tensioactivos de tipo alcohol poli(oxialquilado) con extremos protegidos con grupos éter.

Los tensioactivos no iónicos pueden contener opcionalmente óxido de propileno a un nivel de hasta 15% en peso. Otros tensioactivos no iónicos preferidos se pueden preparar mediante los procesos descritos en US-4.223.163, concedida a Buillot el 16 de septiembre de 1980.

Los tensioactivos no iónicos de bajo punto de enturbiamiento comprenden también un compuesto polimérico de bloque de polioxietileno-polioxipropileno. Los compuestos poliméricos de bloque de polioxietileno-polioxipropileno incluyen los basados en etilenglicol, propilenglicol, glicerol, trimetilolpropano y etilendiamina como compuesto de hidrógeno que reacciona con el iniciador. Algunos de los compuestos tensioactivos de tipo polímero de bloque denominados PLURONIC®, REVERSED PLURONIC® y TETRONIC® de BASF-Wyandotte Corp., Wyandotte, Michigan, son adecuados para añadir a las composiciones de la invención. Ejemplos preferidos incluyen REVERSED PLURONIC® 25R2 y TETRONIC® 702. Este tipo de tensioactivos son de forma típica útiles en la presente invención como tensioactivos no iónicos de bajo punto de enturbiamiento.

En la presente memoria, un tensioactivo no iónico de “alto punto de enturbiamiento” se define como un sistema tensioactivo no iónico que tiene un punto de enturbiamiento superior a 40°C, preferiblemente superior a 50°C y más preferiblemente superior a 60°C. Preferiblemente el sistema tensioactivo no iónico comprende un tensioactivo etoxilado derivado de la reacción de un alcohol monohidroxi o alquil fenol que contiene de 8 a 20 átomos de carbono, con de 6 a 15 moles de óxido de etileno por mol de alcohol o alquil fenol como promedio. Estos tensioactivos no iónicos de alto punto de enturbiamiento incluyen, por ejemplo, Tergitol 15S9 (comercializado por Union Carbide), Rhodasurf TMD 8.5 (comercializado por Rhone Poulenc) y Neodol 91-8 (comercializado por Shell).

También se prefiere para los fines de la presente invención que el tensioactivo no iónico de alto punto de enturbiamiento también tenga un equilibrio hidrófilo-lipófilo (“HLB”; ver Kirk Othmer, citado anteriormente) dentro del intervalo de 9 a 15, preferiblemente de 11 a 15. Estos materiales incluyen, por ejemplo, Tergitol 15S9 (comercializado por Union Carbide), Rhodasurf TMD 8.5 (comercializado por Rhone Poulenc) y Neodol 91-8 (comercializado por Shell).

Otro tensioactivo no iónico de alto punto de enturbiamiento preferido es el derivado de un alcohol graso de cadena lineal o preferiblemente de cadena ramificada o un alcohol graso secundario que contiene de 6 a 20 átomos de carbono (alcohol C₆-C₂₀), incluyendo alcoholes secundarios y alcoholes primarios de cadena ramificada. Preferiblemente, los tensioactivos no iónicos de alto punto de enturbiamiento son etoxilatos de alcohol ramificado o secundario, más preferiblemente etoxilatos de alcohol ramificado C9/11 o C11/15 mixtos, condensados con un promedio de 6 a 15 moles, preferiblemente de 6 a 12 moles y con máxima preferencia de 6 a 9 moles, de óxido de etileno por mol de alcohol. Preferiblemente, el tensioactivo no iónico etoxilado así derivado tiene una distribución estrecha de grupos etoxilados con respecto a la media.

En una realización preferida, la pastilla de detergente que comprende este sistema tensioactivo mixto también comprende una cantidad de sal hidrosoluble para proporcionar una conductividad en agua desionizada, medida a 25°C,

ES 2 280 302 T3

superior a 3 milli Siemens/cm, preferiblemente superior a 4 milli Siemens/cm y con máxima preferencia superior a 4,5 milli Siemens/cm.

En otra realización preferida el sistema tensioactivo mixto se disuelve en agua con una dureza de 1,246 mmol/l en cualquier lavavajillas automático con entrada de agua fría adecuado para proporcionar una solución con una tensión superficial de menos de 0,4 Pa (4 dinas/cm²) a menos de 45°C, preferiblemente a menos de 40°C y con máxima preferencia a menos de 35°C.

En otra realización preferida los tensioactivos de alto punto de enturbiamiento y de bajo punto de enturbiamiento del sistema tensioactivo mixto son separados de manera que o el tensioactivo de alto punto de enturbiamiento o el tensioactivo de bajo punto de enturbiamiento está presente en una primera matriz y el otro está presente en una segunda matriz. Para los fines de la presente invención, la primera matriz puede ser una matriz en forma de partículas y la segunda matriz puede ser una segunda matriz en forma de partículas. Se puede aplicar un tensioactivo al componente en forma de partículas mediante cualquier método adecuado conocido, preferiblemente el tensioactivo se pulveriza sobre el componente en forma de partículas. En un aspecto preferido, la primera matriz es la parte comprimida y la segunda matriz es la parte no comprimida, de la pastilla de detergente de la presente invención. Preferiblemente el tensioactivo de bajo punto de enturbiamiento está presente en la parte comprimida y el tensioactivo de alto punto de enturbiamiento está presente en la parte no comprimida, de la pastilla de detergente de la presente invención.

25 Tensioactivo aniónico

Prácticamente cualquier tensioactivo aniónico útil para fines deteritivos resulta adecuado. Estos tensioactivos pueden incluir sales (como, por ejemplo, sales de sodio, potasio, amonio y amonio sustituido como las sales de monoe-tanolamina, dietanolamina y trietanolamina) de los tensioactivos aniónicos de tipo sulfato, sulfonato, carboxilato y sarcosinato. Los tensioactivos aniónicos de tipo sulfato son los preferidos.

Otros tensioactivos aniónicos incluyen los isetionatos tales como los acil isetionatos, N-acil tauratos, amidas de ácidos grasos de taururo de metilo, alquil succinatos y sulfosuccinatos, monoésteres de sulfosuccinato (en especial monoésteres C₁₂-C₁₈ saturados y no saturados), diésteres de sulfosuccinato (en especial diésteres C₆-C₁₄ saturados y no saturados) y N-acil sarcosinatos. También son adecuados los ácidos resínicos y los ácidos resínicos hidrogenados, tales como la colofonia, la colofonia hidrogenada y los ácidos resínicos y los ácidos resínicos hidrogenados presentes en o derivados del aceite de sebo.

35 Tensioactivo aniónico de tipo sulfato

Los tensioactivos aniónicos de tipo sulfato adecuados para su uso en la presente invención incluyen los alquilsulfatos primarios y secundarios de cadena lineal y ramificada, los alquil etoxisulfatos, los sulfatos grasos de oleil glicerol, los alquilfenolsulfatos de éter de óxido de etileno, los sulfatos de C₅-C₁₇ acil-N-(C₁-C₄ alquil) y C₅-C₁₇ acil-N-(C₁-C₂ hidroxialquil) glucamina y los sulfatos de alquilpolisacáridos tales como los sulfatos de alquilpoliglucósido (los compuestos no iónicos no sulfatados que se describen en la presente invención).

Los tensioactivos de tipo alquilsulfato se seleccionan preferiblemente de los alquil C₁₀-C₁₈ sulfatos primarios de cadena lineal y ramificada, más preferiblemente de los alquil C₁₁-C₁₅ sulfatos de cadena ramificada y de los alquil C₁₂-C₁₄ sulfatos de cadena lineal.

Los tensioactivos de tipo alquil etoxisulfato se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en los alquil C₁₀-C₁₈ sulfatos etoxilados con de 0,5 a 20 moles de óxido de etileno por molécula. Más preferiblemente, el tensioactivo de tipo alquil etoxisulfato es un alquil C₁₁-C₁₈ sulfato, con máxima preferencia un alquil C₁₁-C₁₅ sulfato que ha sido etoxilado con de 0,5 a 7, preferiblemente de 1 a 5, moles de óxido de etileno por molécula.

En una realización particularmente preferida de la invención se utilizan mezclas de los tensioactivos de tipo alquil-sulfato y de tipo alquil etoxi sulfato preferidos. Estas mezclas han sido descritas en PCT WO 93/18124.

55 Tensioactivo aniónico de tipo sulfonato

Los tensioactivos aniónicos de tipo sulfonato adecuados para su uso en la presente invención incluyen las sales de alquil C₅-C₂₀ benceno sulfonatos lineales, los éster alquilsulfonatos, los alcano C₆-C₂₂ sulfonatos primarios o secundarios, los olefin C₆-C₂₄ sulfonatos, los ácidos policarboxílicos sulfonados, los alquil glicerol sulfonatos, los acil glicerol sulfonatos grasos, los oleil glicerol sulfonatos grasos y cualquier mezcla de los mismos.

60 Tensioactivo aniónico de tipo carboxilato

Los tensioactivos aniónicos tipo carboxilato adecuados incluyen los de tipo alquil etoxicarboxilato, alquil polietoxipolicarboxilato y los jabones ("alquil carboxilos"), en especial ciertos jabones secundarios como los descritos en la presente memoria.

Los alquil etoxi carboxilatos adecuados incluyen aquellos de fórmula RO(CH₂CH₂O)_x CH₂COO⁻M⁺, en donde R es un grupo alquilo de C₆ a C₁₈, x es de 0 a 10 y la distribución de etoxilato es tal que la cantidad en peso de producto

ES 2 280 302 T3

cuando x es 0 es menos de 20% y M es un catión. Los tensioactivos de tipo alquil polietoxi policarboxilato adecuados incluyen aquellos de fórmula $RO-(CHR_1-CHR_2-O)-R_3$, en donde R es un grupo alquilo de C_6 a C_{18} , x es de 1 a 25, R_1 y R_2 se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, radical ácido metílico, radical ácido succínico, radical ácido hidroxisuccínico y mezclas de los mismos, y R_3 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarburo sustituido o no sustituido que contiene de 1 a 8 átomos de carbono y mezclas de los mismos.

Los tensioactivos de tipo jabón adecuados incluyen los tensioactivos de tipo jabón secundario que contienen un grupo carboxilo unido a un carbono secundario. Los tensioactivos de tipo jabón secundario preferidos de uso en la presente invención son componentes hidrosolubles seleccionados del grupo que consiste en las sales hidrosolubles de los ácidos 2-metil-1-undecanoico, 2-etil-1-decanoico, 2-propil-1-nonanoico, 2-butil-1-octanoico y 2-pentil-1-heptanoico. También se pueden incluir determinados jabones como supresores de las jabonaduras.

Tensioactivo de tipo sarcosinato de metal alcalino

Otros tensioactivos aniónicos adecuados son los sarcosinatos de metal alcalino de fórmula $R-CON(R^1)CH_2COOM$, en donde R es un grupo alquilo o alqueno C_5-C_{17} lineal o ramificado, R^1 es un grupo alquilo C_1-C_4 y M es un ion de metal alcalino. Ejemplos preferidos son los miristil metilsarcosinatos y los oleil metilsarcosinatos en forma de sus sales sódicas.

Tensioactivo anfótero

Los tensioactivos anfóteros adecuados para su uso en la presente invención incluyen los tensioactivos de tipo óxido de amina y los ácidos alquil anfocarboxílicos.

Los óxidos de amina adecuados incluyen aquellos compuestos que tienen la fórmula $R^3(OR^4)_xN^0(R^5)_2$ en donde R^3 se selecciona de un grupo alquilo, hidroxialquilo, acilamidopropilo y alquilo fenilo, o mezclas de los mismos, que contiene de 8 a 26 átomos de carbono; R^4 es un grupo alqueno o hidroxialqueno que contiene de 2 a 3 átomos de carbono, o mezclas de los mismos; x es de 0 a 5, preferiblemente de 0 a 3; y cada R^5 es un grupo alquilo o hidroxialquilo que contiene de 1 a 3, o un grupo poli(óxido de etileno) que contiene de 1 a 3, grupos óxido de etileno. Se prefieren el óxido de alquil $C_{10}-C_{18}$ dimetilamina y el óxido de acilamidoalquil $C_{10}-C_{18}$ dimetilamina.

Un ejemplo adecuado de un ácido alquil anfocarboxílico es Miranol™ C2M Conc. fabricado por Miranol, Inc., Dayton, NJ.

Tensioactivo de ion híbrido

En las composiciones detergentes de la presente invención también pueden incorporarse tensioactivos de ion híbrido. Estos tensioactivos se pueden describir ampliamente como derivados de aminas secundarias y terciarias, derivados de aminas secundarias y terciarias heterocíclicas o derivados de compuestos de amonio cuaternario, compuestos de fosfonio cuaternario o compuestos de sulfonio terciario. Los tensioactivos de tipo betaína y sultaína son ilustrativos de los tensioactivos de ion híbrido de uso en la presente invención.

Las betaínas adecuadas son los compuestos que tiene la fórmula $R(R^1)_2N^+R^2COO^-$, en donde R es un grupo hidrocarbilo C_6-C_{18} , cada R^1 es de forma típica alquilo C_1-C_3 , y R^2 es un grupo hidrocarbilo C_1-C_5 . Las betaínas preferidas son dimetilamonio $C_{12}-C_{18}$ hexanoato y las acil $C_{10}-C_{18}$ amidopropano (o etano) dimetil (o dietil) betaínas. Los tensioactivos de tipo betaína complejos también son adecuados para su uso en la presente invención.

Tensioactivos catiónicos

Los tensioactivos catiónicos de tipo éster utilizados en esta invención son preferiblemente compuestos dispersables en agua que tienen propiedades tensioactivas y comprenden al menos una unión éster (es decir, $-COO-$) y al menos un grupo con carga catiónica. Otros tensioactivos catiónicos de tipo éster adecuados, incluidos los tensioactivos de tipo éster de colina, han sido descritos, por ejemplo, en las patentes US-4.228.042, US-4.239.660 y US-4.260.529.

Entre los tensioactivos catiónicos adecuados se incluyen los tensioactivos de tipo amonio cuaternario seleccionados de los tensioactivos de tipo mono C_6-C_{16} amonio, preferiblemente N-alquil o alqueno C_6-C_{10} amonio, en donde las posiciones N restantes son sustituidas por grupos metilo, hidroxietilo o hidroxipropilo.

Enzimas

En la presente invención una enzima es un elemento esencial de la pastilla de detergente. Las enzimas se seleccionan del grupo que consiste en celulasas, hemicelulasas, peroxidasas, proteasas, gluco-amilasas, amilasas, xilasas, lipasas, fosfolipasas, esterases, cutinasas, pectinasas, queratanasas, reductasas, oxidasas, fenoloxidasas, lipoxigenasas, ligninasas, pululaninas, tanasas, pentosaninas, malanasas, β -glucanasas, arabinosidasas, hialuronidasas, condroitinasas, lacasas o mezclas de las mismas.

Entre las enzimas preferidas se incluyen proteasa, amilasa, lipasa, peroxidasas, cutinasa y/o celulasa junto con una o más enzimas de degradación de la pared celular vegetal.

Las celulasas utilizables en la presente invención incluyen celulasa bacteriana o fúngica. Preferiblemente, tendrá un pH óptimo de entre 5 y 12 y una actividad superior a 50 CEVU (unidad de viscosidad de celulosa). Las celulasas adecuadas se describen en las patentes US-4.435.307, concedida a Barbesgoard y col., J61078384 y WO96/02653, las cuales describen las celulasas fúngicas producidas a partir de *Humicola insolens*, *Trichoderma*, *Thielavia* y *Sporotrichum*, respectivamente. En EP-739 982 se describen celulasas aisladas de una nueva especie de *Bacillus*. Celulasas adecuadas también se describen en GB-A-2.075.028; GB-A-2.095.275; DE-OS-2.247.832 y WO95/26398.

Ejemplos de estas celulasas son las celulasas obtenidas de una cepa de *Humicola insolens* (*Humicola grisea* var. *thermoidea*), especialmente la cepa *Humicola* DSM 1800. Otras celulasas adecuadas son las celulasas procedentes de *Humicola insolens* con un peso molecular de 0,08 ag (50 KDa), un punto isoeléctrico de 5,5 y que contienen 415 aminoácidos; y una endoglucanasa de 0,07 ag (~43 kD) derivada de *Humicola insolens*, DSM 1800, que presenta actividad celulasa; un componente endoglucanasa preferido tiene la secuencia de aminoácidos descrita en PCT WO 91/17243. También son adecuadas las celulasas EGIII de *Trichoderma longibrachiatum* descritas en WO94/21801, Genencor, publicada el 29 de septiembre de 1994. Celulasas especialmente adecuadas son las que presentan ventajas de cuidado de los colores. Carezyme y Celluzyme (Novo Nordisk A/S) son especialmente útiles. Véanse también WO91/17244 y WO91/21801. Otras celulasas adecuadas con propiedades de protección y/o limpieza de los tejidos se encuentran descritas en WO96/34092, WO96/17994 y WO95/24471.

Dichas celulasas se incorporan normalmente en la composición detergente en cantidades de 0,0001% a 2% de enzima activa en peso de la composición detergente.

Las enzimas peroxidasa se utilizan junto con fuentes de oxígeno, por ejemplo percarbonato, perborato, persulfato o peróxido de hidrógeno. Estas se utilizan para el "blanqueo en solución", es decir para evitar la transferencia de colorantes o pigmentos que se han separado de los sustratos durante las operaciones de lavado a otros sustratos en la solución de lavado. Las enzimas peroxidasa son conocidas en la técnica e incluyen, por ejemplo, peroxidasa de rábano, ligninasa y haloperoxidasa como la cloro-peroxidasa y la bromo-peroxidasa. Las composiciones detergentes que contienen peroxidasa se describen, por ejemplo, en PCT WO 89/099813, WO89/09813 y EP 540.784. También es adecuada la enzima lacasa.

Los mejoradores preferidos son la fentiazina y la fenoxasina sustituidas, el ácido 10-fenotiazinpropiónico (PPT), el ácido 10-etilfenotiazin-4-carboxílico (EPC), el ácido 10-fenoxazinpropiónico (POP) y la 10-metilfenoxazina (descritos en WO 94/12621), los siringatos (alquil C3-C5 siringatos sustituidos) y los fenoles sustituidos. El percarbonato sódico o el perborato son fuentes de peróxido de hidrógeno preferidas.

Dichas celulasas y/o peroxidases están normalmente incorporadas en la composición detergente en unas cantidades de 0,0001% a 2% de la enzima activa en peso de la composición detergente.

Otras enzimas preferidas que pueden ser incluidas en las composiciones detergentes de la presente invención incluyen las lipasas. Enzimas lipasa adecuadas para su uso en detergentes incluyen las producidas por microorganismos del grupo de las *Pseudomonas* como, por ejemplo, *Pseudomonas stutzeri* ATCC 19.154, según se describe en GB-1.372.034. Las lipasas adecuadas incluyen las que presentan una reacción cruzada inmunológica positiva con el anticuerpo de la lipasa, producidas por el microorganismo *Pseudomonas fluorescent* IAM 1057. Esta lipasa es comercializada por Amano Pharmaceutical Co. Ltd., Nagoya, Japón, con el nombre comercial lipasa P "Amano", en lo sucesivo denominada "Amano-P". Otras lipasas comerciales adecuadas incluyen Amano-CES, lipasas de *Chromobacter viscosum*, como por ejemplo *Chromobacter viscosum* var. *lipolyticum* NRRLB 3673 de Toyo Jozo Co., Tagata, Japón; lipasas de *Chromobacter viscosum* de U.S. Biochemical Corp., EE.UU. y Disoynt Co., Países Bajos, y lipasas de *Pseudomonas gladioli*. Lipasas especialmente adecuadas son las lipasas como M1 Lipase® y Lipomax® (Gist-Brocades) y Lipolase® y Lipolase Ultra® (Novo), las cuales se ha observado que resultan muy eficaces cuando se usan en combinación con las composiciones de la presente invención. También son adecuadas las enzimas lipolíticas descritas en EP-258 068, WO 92/05249 y WO 95/22615 por Novo Nordisk y en WO 94/03578, WO 95/35381 y WO 96/00292 por Unilever.

También son adecuadas las cutinasas [EC 3.1.1.50] que pueden considerarse como un tipo especial de lipasa, a saber lipasas que no requieren una activación de interfase. La adición de cutinasas a las composiciones detergentes se ha descrito, por ejemplo, en WO-A-88/09367 (Genencor); WO 90/09446 (Plant Genetic System) y WO 94/14963 y WO 94/14964 (Unilever).

Las lipasas y/o cutinasas se incorporan normalmente en la composición detergente en unas cantidades de 0,0001% a 2% de enzima activa en peso de la composición detergente.

Proteasas adecuadas son las subtilisinas que se obtienen de cepas específicas de *B. subtilis* y *B. licheniformis* (subtilisinas BPN y BPN'). Una proteasa adecuada se obtiene de una cepa de *Bacillus* que tiene una actividad máxima en el intervalo de pH de 8-12 y es desarrollada y comercializada como ESPERASE® por Novo Industries A/S de Dinamarca, en adelante "Novo". La preparación de esta enzima y de enzimas análogas se describe en GB-1.243.784 de Novo. Otras proteasas adecuadas incluyen ALCALASE®, DURAZYM® y SAVINASE® de Novo y MAXATASE®, MAXACAL®, PROPERASE® y MAXAPEM® (obtenida mediante ingeniería de proteínas por Maxacal) de Gist-Brocades. Las enzimas proteolíticas también abarcan serinoproteasas bacterianas modificadas, tales como las descritas en EP 251.446 y mencionadas en la presente memoria como "proteasa B", y en EP-199.404, Venegas, publicada el

29 de octubre de 1986, que se refiere a una enzima serina proteolítica bacteriana modificada, denominada "proteasa A" en la presente memoria. Resulta adecuada la enzima denominada "proteasa C" en la presente memoria, que es una variante de una serinoproteasa alcalina de *Bacillus* en donde la lisina sustituye a la arginina en la posición 27, la tirosina sustituye a la valina en la posición 104, la serina sustituye a la asparagina en la posición 123 y la alanina sustituye a la treonina en la posición 274. La proteasa C se describe en EP 451.244, correspondiente a WO 91/06637, publicada el 16 de mayo de 1991. También se incluyen en la presente memoria variantes genéticamente modificadas, especialmente de proteasa C.

Una proteasa preferida mencionada como "proteasa D" es una variante de carbonil hidrolasa que tiene una secuencia de aminoácidos que no se encuentra en la naturaleza, que está derivada de una carbonilhidrolasa precursora sustituyendo un aminoácido diferente por una pluralidad de residuos aminoácido en una posición en dicha carbonil hidrolasa equivalente a la posición +76, preferiblemente también en combinación con una o más posiciones de residuo aminoácido equivalentes a las seleccionadas del grupo que consiste en +99, +101, +103, +104, +107, +123, +27, +105, +109, +126, +128, +135, +156, +166, +195, +197, +204, +206, +210, +216, +217, +218, +222, +260, +265 y/o +274 según la numeración de la subtilisina *Bacillus amyloliquefaciens*, como se describe en WO95/10591 y en la solicitud de patente de C. Ghosh y col., "Bleaching Compositions Comprising Protease Enzymes" de US-5.677.272.

También son adecuadas para la presente invención las proteasas descritas en EP-251 446 y WO-91/06637, la proteasa BLAP® descrita en WO91/02792 y sus variante descritas en WO 95/23221.

Véase asimismo una proteasa de pH alto de *Bacillus* sp. NCIMB 40338 descrita en WO 93/18140 A, concedida a Novo. En WO 92/03529 A, concedida a Novo, se describen detergentes enzimáticos que comprenden proteasa, una o más enzimas adicionales y un inhibidor de proteasa reversible. Si se desea, existe una proteasa con adsorción reducida e hidrólisis aumentada según se describen en WO 95/07791, concedida a Procter & Gamble. En WO 94/25583, concedida a Novo, se describe una proteasa recombinante similar a la tripsina para detergentes adecuada según la presente invención. Otras proteasas adecuadas se describen en EP-516 200, concedida a Unilever.

Otras enzimas proteasa preferidas incluyen enzimas proteasa que son una variante de carbonil hidrolasa que tiene una secuencia de aminoácidos que no existe en la naturaleza derivada por sustitución de una pluralidad de residuos aminoácidos de un precursor de la carbonil hidrolasa con diferentes aminoácidos, en donde dicha pluralidad de residuos de aminoácidos sustituidos en la enzima precursora corresponden a la posición +210 en combinación con uno o más de los siguientes residuos: +33, +62, +67, +76, +100, +101, +103, +104, +107, +128, +129, +130, +132, +135, +156, +158, +164, +166, +167, +170, +209, +215, +217, +218 y +222, donde las posiciones numeradas corresponden a la subtilisina natural de *Bacillus amyloliquefaciens* o a residuos de aminoácidos equivalentes en otras carbonil hidrolasas o subtilisininas (como la subtilisina *Bacillus lentus*). Enzimas preferidas de este tipo incluyen aquellas que tienen cambios en las posiciones +210, +76, +103, +104, +156 y +166.

Las enzimas proteolíticas se incorporan a las composiciones detergentes de la presente invención a un nivel de 0,0001% a 2%, preferiblemente de 0,001% a 0,2% y más preferiblemente de 0,005% a 0,1%, de enzima pura en peso de la composición.

Pueden incluirse amilasas (α y/o β) para eliminar las manchas de carbohidratos. En WO94/02597, publicada el 3 de febrero de 1994 por Novo Nordisk A/S, se describen composiciones limpiadoras que incorporan amilasas mutantes. Véase también WO95/ 10603, publicada por Novo Nordisk A/S el 20 de abril de 1995. Otras amilasas conocidas de uso en las composiciones limpiadoras incluyen tanto α -amilasas como β -amilasas. Las α -amilasas se conocen en la técnica e incluyen aquellas descritas en US-5.003.257; EP 252.666; WO/91/00353; FR 2.676.456; EP 285.123; EP 525.610; EP 368.341 y GB-1.296.839 (Novo). Otras amilasas adecuadas son las amilasas con estabilidad mejorada descritas en WO94/18314, publicada el 18 de agosto de 1994, y WO96/05295, publicada el 22 de febrero de 1996 por Genencor, y variantes de amilasa que tienen una modificación adicional en el precursor inmediato comercializada por Novo Nordisk A/S, descritas en WO 95/10603 y publicada en abril de 1995. También son adecuadas las amilasas descritas en EP 277 216, WO95/26397 y WO96/23873 (todas de Novo Nordisk).

Ejemplos de productos de α -amilasas comerciales son Purafect Ox Am® de Genencor y Termamyl®, Ban®, Fungamyl® y Duramyl®, todos ellos comercializados por Novo Nordisk A/S Dinamarca. En WO95/26397 se describen otras amilasas adecuadas: las α -amilasas caracterizadas por tener una actividad específica al menos 25% superior a la actividad específica de Termamyl® en un intervalo de temperatura de 25°C a 55°C y con un pH en el intervalo de 8 a 10, medido mediante el ensayo de actividad de la α -amilasa Phadebas®. Resultan adecuadas las variantes de las enzimas anteriores, descritas en WO96/23873 (Novo Nordisk). Otras enzimas amilolíticas con mejores propiedades de nivel de actividad y con una combinación de termoestabilidad y un mayor nivel de actividad se encuentran descritas en WO95/35382.

Las enzimas amilasa preferidas incluyen las descritas en WO95/26397.

Las enzimas amilolíticas se incorporan en las composiciones detergentes de la presente invención a un nivel de 0,0001% a 2%, preferiblemente de 0,00018% a 0,06% y más preferiblemente de 0,00024% a 0,048%, de enzima pura en peso de la composición.

ES 2 280 302 T3

En una realización especialmente preferida, las pastillas de detergente de la presente invención comprenden enzimas amilasa, en particular las descritas en WO95/26397, junto con una amilasa complementaria.

Por "complementaria" se entiende la adición de una o más amilasas adecuadas para fines de detergencia. Ejemplos de amilasas complementarias (α y/o β) se describen más adelante. En WO94/02597 y WO95/10603, Novo Nordisk A/S, se describen composiciones limpiadoras que contienen amilasas mutantes. Otras amilasas conocidas por su uso en composiciones limpiadoras incluyen tanto α -amilasas como β -amilasas. Las α -amilasas son conocidas en la técnica e incluyen aquellas descritas en US-5.003.257; EP 252.666; WO/91/00353; FR 2.676.456; EP 285.123; EP 525.610; EP 368.341 y GB-1.296.839 (Novo). Otras amilasas adecuadas son las amilasas de estabilidad mejorada descritas en WO94/18314 y WO96/05295, Genencor, y las variantes de amilasa con modificación adicional en el precursor inmediato comercializadas por Novo Nordisk A/S, descritas en WO 95/10603. También son adecuadas las amilasas descritas en EP 277 216 (Novo Nordisk). Ejemplos de productos de α -amilasas comerciales son Purafect Ox Am[®] de Genencor y Termamyl[®], Ban[®], Fungamyl[®] y Duramyl[®], todos ellos comercializados por Novo Nordisk A/S Dinamarca. En WO95/26397 se describen otras amilasas adecuadas: las α -amilasas caracterizadas por tener una actividad específica al menos 25% superior a la actividad específica de Termamyl[®] en un intervalo de temperatura de 25°C a 55°C y con un pH en el intervalo de 8 a 10, medido mediante el ensayo de actividad de la α -amilasa Phadebas[®]. Resultan adecuadas las variantes de las enzimas anteriores, descritas en WO96/23873 (Novo Nordisk). Otras enzimas amilolíticas con propiedades mejoradas en lo relativo al nivel de actividad y la combinación de termoestabilidad y un mayor nivel de actividad se describen en WO95/35382. Las amilasas complementarias preferidas para la presente invención son las amilasas comercializadas con el nombre Purafect Ox Am[®] descritas en WO 94/18314 y WO96/05295 y comercializadas por Genencor; Termamyl[®], Fungamyl[®], Ban[®] y Duramyl[®], todas ellas comercializadas por Novo Nordisk A/S, y Maxamyl[®] por Gist-Brocades.

Dicha amilasa complementaria se incorpora generalmente a las composiciones detergentes según la presente invención en cantidades de 0,0001% a 2%, preferiblemente de 0,00018% a 0,06%, más preferiblemente de 0,00024% a 0,048%, de enzima pura en peso de la composición. Preferiblemente, la relación de peso entre la enzima pura de amilasa específica y la amilasa complementaria estará comprendida entre 9:1 y 1:9, más preferiblemente entre 4:1 y 1:4, y con máxima preferencia entre 2:1 y 1:2.

Las enzimas anteriormente mencionadas pueden ser de cualquier origen adecuado, tales como vegetal, animal, bacteriano, fúngico o de levadura. El origen también puede ser mesófilo o extremófilo (psicrófilo, psicrotrófico, termófilo, barófilo, alcalófilo, acidófilo o halófilo). Pueden utilizarse formas purificadas o no purificadas de estas enzimas. También se incluyen por definición los mutantes de las enzimas nativas. También se pueden obtener mutantes, por ejemplo, por ingeniería de proteínas y/o genética o modificaciones químicas y/o físicas de enzimas nativas. Práctica común es también la expresión de la enzima a través de microorganismos hospedadores en los cuales se ha clonado el material genético responsable de la producción de la enzima.

Dichas enzimas normalmente se incorporan a la composición detergente en cantidades de 0,0001% a 2% de enzima activa en peso de la composición detergente. Las enzimas pueden añadirse como ingredientes separados (pellets, granulados, líquidos estabilizados que contienen una enzima) o como mezclas de dos o más enzimas (por ejemplo cogranulados).

Otros ingredientes detergentes adecuados que pueden ser añadidos son los eliminadores de la oxidación de enzimas que se describen en la solicitud codependiente EP 553.607. Ejemplos de estos eliminadores de la oxidación de enzimas son las tetraetilen poliaminas etoxiladas.

En WO 9307263 A y WO 9307260 A, de Genencor International, WO 8908694 A, de Novo, y US-3.553.139, concedida a McCarty y col. el 5 de enero de 1971, también se describen diferentes materiales enzimáticos y medios para su incorporación en las composiciones detergentes sintéticas. También se describen enzimas en US-4.101.457, concedida a Place y col. el 18 de julio de 1978, y US-4.507.219, concedida a Hughes el 26 de marzo de 1985. Materiales enzimáticos útiles para formulaciones de detergente líquidas y para la incorporación de los mismos en dichas formulaciones se describen en US-4.261.868, concedida a Hora y col. el 14 de abril de 1981. Las enzimas para uso en detergentes pueden estabilizarse mediante diferentes técnicas. En US-3.600.319, concedida a Gedge y col. el 17 de agosto de 1971, y EP-199.405 y EP-200.586, concedidas a Venegas el 29 de octubre de 1986, se describen e ilustran técnicas para la estabilización de enzimas. Los sistemas de estabilización de enzimas se describen también, por ejemplo, en US-3.519.570. Un *Bacillus* útil, sp. AC13, que produce proteasas, xilanasas y celulasas se describe en WO 9401532 A de Novo.

Agente blanqueante

Un componente muy preferido de la composición de componentes detergentes activos es un agente blanqueante. Los agentes blanqueantes adecuados incluyen blanqueadores liberadores de cloro y los blanqueadores liberadores de oxígeno.

En un aspecto preferido, el agente blanqueante liberador de oxígeno contiene una fuente de peróxido de hidrógeno y un compuesto del tipo precursor de blanqueador peroxiacido. La obtención del peroxiacido orgánico se realiza mediante una reacción *in situ* del precursor con una fuente de peróxido de hidrógeno. Las fuentes de peróxido de hidrógeno preferidas incluyen blanqueadores perhidratados inorgánicos. En un aspecto preferido alternativo, se incorpora

ES 2 280 302 T3

directamente en la composición un peroxiácido orgánico obtenido previamente. También se incluyen en la invención las composiciones que contienen mezclas de una fuente de peróxido de hidrógeno y de un precursor de peroxiácido orgánico junto con un peroxiácido orgánico obtenido previamente.

5 *Blanqueadores perhidratados inorgánicos*

Las composiciones de los componentes detergentes activos preferiblemente incluyen una fuente de peróxido de hidrógeno, como un blanqueador liberador de oxígeno. Las fuentes de peróxido de hidrógeno adecuadas incluyen las sales inorgánicas perhidratadas.

Las sales inorgánicas perhidratadas se incorporan normalmente en forma de sal sódica a un nivel de 1% a 40% en peso, más preferiblemente de 2% a 30% en peso y con máxima preferencia de 5% a 25% en peso, de las composiciones.

Ejemplos de sales inorgánicas perhidratadas incluyen las sales perborato, percarbonato, perfosfato, persulfato y persilicato. Las sales inorgánicas perhidratadas son normalmente las sales de metales alcalinos. La sal inorgánica perhidratada puede incluirse como sólido cristalino sin ninguna otra protección adicional. Sin embargo, en el caso de determinadas sales perhidratadas, las realizaciones preferidas de dichas composiciones granuladas utilizan una forma recubierta del material que proporciona una mejor estabilidad durante el almacenamiento para la sal perhidratada en el producto granulado.

El perborato sódico puede estar en forma de monohidrato de la fórmula nominal $\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2$ o de tetrahidrato $\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Los percarbonatos de metales alcalinos, en particular el percarbonato sódico, son perhidratos preferidos para su inclusión en las composiciones de la invención. El percarbonato sódico es un compuesto de adición con una fórmula que corresponde a $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ que se comercializa como sólido cristalino. El percarbonato sódico, al ser un compuesto de adición de peróxido de hidrógeno, durante la disolución tiende a liberar el peróxido de hidrógeno con bastante rapidez, lo que puede aumentar la tendencia de formación de concentraciones localizadas y elevadas de blanqueador. El percarbonato en estas composiciones se incorpora con máxima preferencia en forma recubierta para mejorar la estabilidad dentro del producto.

Un material de recubrimiento adecuado que proporciona estabilidad al producto, comprende una sal mixta de un sulfato y carbonato de metal alcalino hidrosoluble. Este tipo de recubrimientos junto con los procesos de recubrimiento ya se han descrito en GB-1.466.799, concedida a Interlox el 9 de marzo de 1977. La relación de peso entre el material de recubrimiento de la sal mixta y el percarbonato está en el intervalo de 1:200 a 1:4, más preferiblemente de 1:99 a 1:9 y con máxima preferencia de 1:49 a 1:19. Preferiblemente, la sal mixta es de sulfato de sodio y carbonato de sodio, la cual tiene la fórmula general $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ en donde n es de 0,1 a 3, preferiblemente n es de 0,3 a 1,0 y con máxima preferencia n es de 0,2 a 0,5.

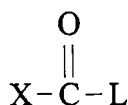
Otro material de recubrimiento adecuado que proporciona estabilidad al producto comprende silicato sódico en una relación $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ de 1,8:1 a 3,0:1, preferiblemente de 1,8:1 a 2,4:1 y/o metasilicato sódico, preferiblemente aplicado a un nivel de 2% a 10%, (normalmente de 3% a 5%) de SiO_2 en peso de la sal perhidratada inorgánica. El silicato de magnesio también se puede incluir en el recubrimiento. Los recubrimientos que contienen sales de silicato y borato o ácido bórico o los otros productos inorgánicos son también adecuados.

También se pueden utilizar de forma ventajosa en la presente invención otros recubrimientos que contienen ceras, aceites y jabones grasos.

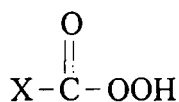
El peroximonopersulfato de potasio es otra sal perhidratada inorgánica de utilidad en las composiciones de la presente invención.

Precursor de blanqueador peroxiácido

Los precursores del blanqueador peroxiácido son compuestos que reaccionan con el peróxido de hidrógeno en una reacción de perhidrólisis, para producir un peroxiácido. Generalmente los precursores del blanqueador peroxiácido pueden representarse como



donde L es un grupo saliente y X es prácticamente cualquier funcionalidad, de forma que mediante perhidrólisis se obtiene la siguiente estructura de peroxiácido:



5

Los compuestos precursores del blanqueador peroxiácido se incorporan preferiblemente a un nivel de 0,5% a 20% en peso, más preferiblemente de 1% a 10% en peso y con máxima preferencia de 1,5% a 5% en peso, de las composiciones.

10

Los compuestos precursores del blanqueador peroxiácido adecuados contienen de forma típica uno o más grupos N-acilo u O-acilo, pudiendo seleccionarse los precursores de entre una amplia gama de tipos. Los tipos adecuados incluyen anhídridos, ésteres, imidas, lactama y derivados acilados de imidazol y oximas. Ejemplos de productos útiles de estos tipos se describen en GB-A-1586789. Ésteres adecuados se describen en GB-A-836988, 864798, 1147871, 2143231 y EP-A-0170386.

15

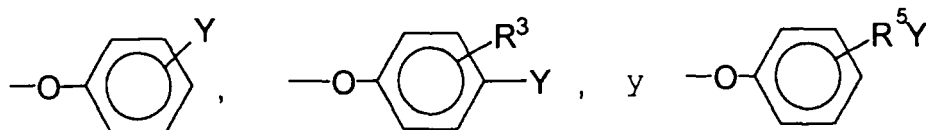
Grupos salientes

20

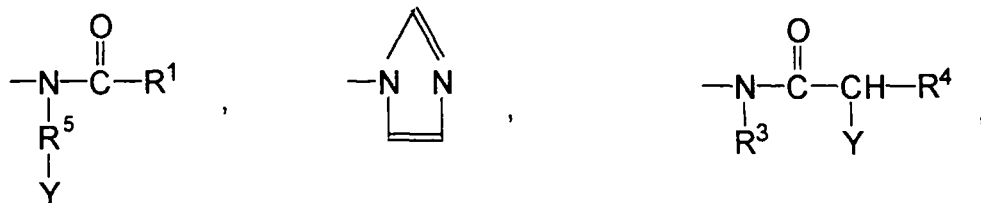
El grupo saliente, en adelante grupo L, debe ser suficientemente reactivo para que se produzca la reacción de perhidrólisis dentro del período de tiempo óptimo (p. ej., un ciclo de lavado). Sin embargo, si L es demasiado reactivo será difícil estabilizar este activador para su uso en una composición de blanqueo.

Los grupos L preferidos se seleccionan del grupo que consiste en:

25

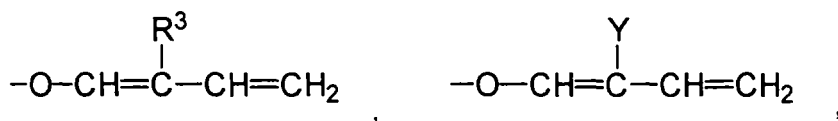


30



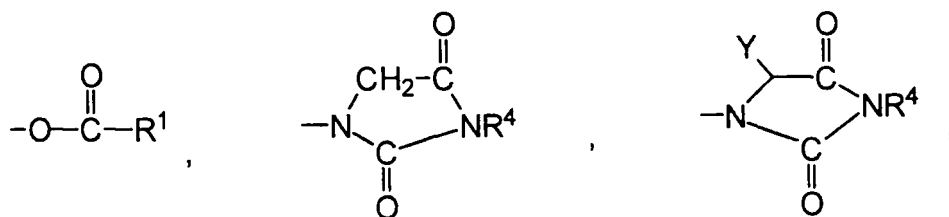
35

40



45

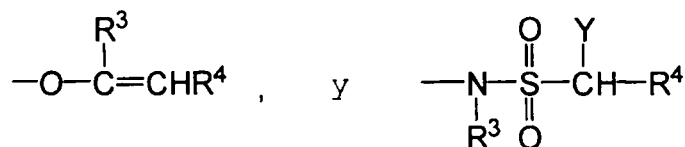
50



55

60

65



5

10 y mezclas de los mismos, en donde R^1 es un grupo alquilo, arilo o alcarilo que contiene de 1 a 14 átomos de carbono, R^3 es una cadena alquílica que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, R^4 es H o R^3 , R^5 es una cadena alquénico que contiene de 1 a 8 átomos de carbono e Y es H o un grupo solubilizante. R^1 , R^3 o R^4 pueden ser sustituidos por prácticamente cualquier grupo funcional, incluidos, por ejemplo, grupos alquilo, hidroxilo, alcoxi, halógeno, amina, nitrosilo, amida y amonio o alquil amonio.

10

15 Los grupos solubilizantes preferidos son $\text{—SO}_3^-\text{M}^+$, $\text{—CO}_2^-\text{M}^+$, $\text{—SO}_4^-\text{M}^+$, $\text{—N}^+(\text{R}^3)_4\text{X}^-$ y $\text{O}=\text{N}(\text{R}^3)_3$ y con máxima preferencia $\text{—SO}_3^-\text{M}^+$ y $\text{—CO}_2^-\text{M}^+$ en donde R^3 es una cadena alquílica que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, M es un catión que favorece la solubilidad del activador del blanqueador y X es un anión que favorece la solubilidad del activador del blanqueador. Preferiblemente, M es un catión de metal alcalino, amonio o amonio sustituido, siendo el sodio y el potasio los más preferidos, y X es un anión haluro, hidróxido, metilsulfato o acetato.

15

20 Precursor de ácido perbenzoico

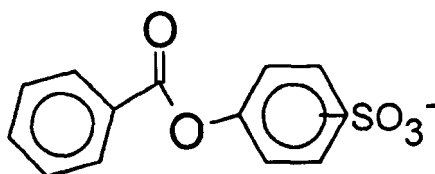
20

Los compuestos precursores de ácido perbenzoico proporcionan ácido perbenzoico por perhidrólisis.

20

Los compuestos de tipo precursor de ácido perbenzoico O-acilados adecuados incluyen los benzoil oxibenzeno sulfonatos no sustituidos, incluyendo por ejemplo el benzoil oxibenzeno sulfonato:

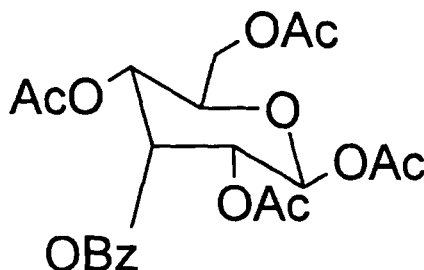
25



30

35 También son adecuados los productos de benzoilación de sorbitol, glucosa y todos los sacáridos con agentes benzoilantes, incluyendo por ejemplo:

35



40

45

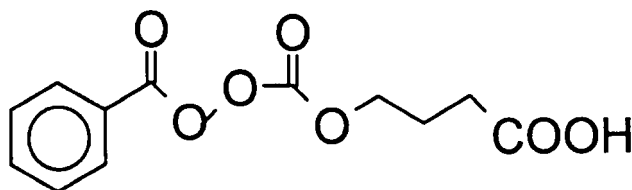
Ac = COCH_3 ; Bz = Benzoílo

50 Los compuestos de precursor de ácido perbenzoico del tipo imida incluyen N-benzoil succinimida, tetrabenzoil etilendiamina y las ureas N-benzoil sustituidas. Precursores de ácido perbenzoico de tipo imidazol adecuados incluyen N-benzoil imidazol y N-benzoil benzimidazol y otros precursores de ácido perbenzoico que contienen un grupo N-acilo útiles incluyen N-benzoil pirrolidona, dibenzoil taurina y ácido benzoil piroglutámico.

50

55 Otros precursores de ácido perbenzoico incluyen los peróxidos de benzoil diacilo, los peróxidos de benzoil tetraacilo y el compuesto que tiene la fórmula:

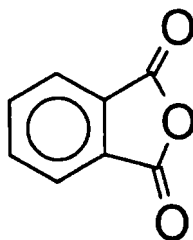
55



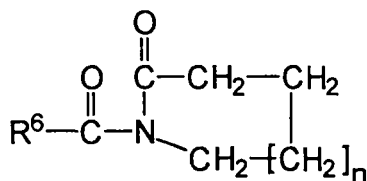
60

65

El anhídrido ftálico es otro compuesto precursor de ácido perbenzoico adecuado en la presente invención:



Los precursores de ácido perbenzoico de tipo lactama N-acilada adecuados tienen la fórmula:



en donde n es de 0 a 8, preferiblemente de 0 a 2 y R⁶ es un grupo benzóilo.

Precursores derivados del ácido perbenzoico

Los precursores derivados del ácido perbenzoico proporcionan ácidos perbenzoico adecuados por perhidrólisis.

Los precursores derivados del ácido perbenzoico sustituidos adecuados incluyen cualquiera de los precursores perbenzoico descritos en la presente memoria y en los cuales el grupo benzóilo está sustituido por prácticamente cualquier grupo funcional no cargado positivamente (es decir, no catiónico) incluyendo, por ejemplo los grupos alquilo, hidroxilo, alcoxi, halógeno, amina, nitrosilo y amida.

Una clase preferida de compuestos precursores del ácido perbenzoico sustituidos son los compuestos con sustitución amida de las siguientes fórmulas generales:



en donde R¹ es un grupo arilo o alquilarilo con de 1 a 14 átomos de carbono, R² es un grupo arileno o alcarileno que contiene de 1 a 14 átomos de carbono y R⁵ es H o un grupo alquilo, arilo o alquilarilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono y L puede ser prácticamente cualquier grupo saliente. R¹ contiene preferiblemente de 6 a 12 átomos de carbono. R² contiene preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono. R¹ puede ser arilo, arilo o alquilarilo sustituido que contiene ramificación, sustitución o ambas y que puede proceder de fuentes sintéticas o naturales incluyendo, por ejemplo, grasa de sebo. Se permiten variaciones estructurales análogas para R². La sustitución puede incluir alquilo, arilo, halógeno, nitrógeno, azufre y otros grupos sustituyentes típicos o compuestos orgánicos. R⁵ es preferiblemente H o metilo. R¹ y R⁵ no deberían contener más de 18 átomos de carbono en total. Los compuestos activadores del blanqueador con sustitución amida de este tipo están descritos en EP-A-0170386.

Precursores del peroxiácido catiónico

Los compuestos precursores de peroxiácido catiónicos producen peroxiácidos catiónicos por perhidrólisis.

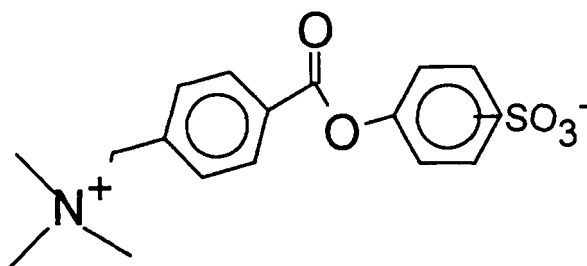
De forma típica, los precursores de peroxiácido catiónicos se forman por sustitución de la parte peroxiácido de un compuesto precursor de peroxiácido adecuado por un grupo funcional con carga positiva, tal como un grupo amonio o alquil amonio y preferiblemente un grupo etil o metil amonio. Los precursores del peroxiácido catiónico están de forma típica presentes en las composiciones en forma de sal con un anión adecuado como, por ejemplo, un ion haluro o un ion metilsulfato.

El compuesto precursor de peroxiácido que va a ser sustituido catiónicamente de esta forma puede ser un compuesto precursor del ácido perbenzoico o un derivado sustituido del mismo, como se ha descrito anteriormente en la memoria. De forma alternativa, el compuesto precursor del peroxiácido puede ser un compuesto precursor del ácido alquil percarboxílico o un precursor del alquil peroxiácido con sustitución amida como se describe a continuación.

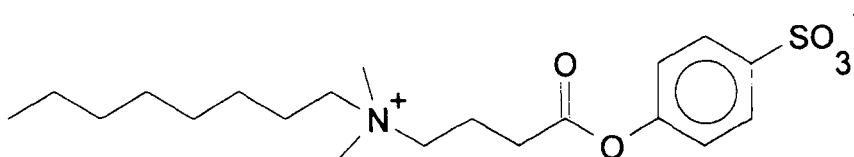
Precusores del peroxiácido catiónico se encuentran descritos en las patentes US-4.904.406; US-4.751.015; US-4.988.451; US-4.397.757; US-5.269.962; US-5.127.852; US-5.093.022; US-5.106.528; GB-1.382.594; EP-475.512, EP-458.396 y EP-284.292; y en JP 87-318.332.

Los precursores de peroxiácido catiónicos adecuados incluyen cualquiera de los alquil o benzoyl oxibencenosulfonatos sustituidos con amonio o alquil amonio, caprolactamas N-aciladas y peróxidos de monobenzoiltetraacetyl glucosa benzoílo.

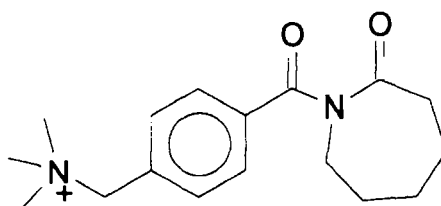
Un benzoyl oxibenceno sulfonato catiónicamente sustituido preferido es el derivado 4-(trimetil amonio) metilo de benzoyl oxibenceno sulfonato:



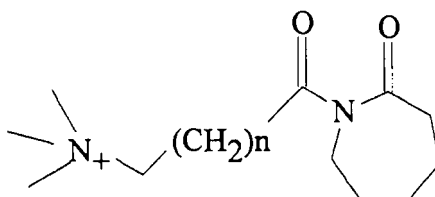
Un alquil oxibenceno sulfonato catiónicamente sustituido preferido tiene la fórmula:



Los precursores del peroxiácido catiónico preferidos de la clase caprolactama N-acilada incluye las trialquilamonio metilen benzoyl caprolactamas, especialmente la trimetilamonio metilen benzoyl caprolactamas:



Otros precursores del peroxiácido catiónico preferidos de la clase caprolactama N-acilada incluyen las trialquilamonio metilentalquil caprolactamas:



donde n es de 0 a 12, en particular de 1 a 5.

Otro precursor del peroxiácido catiónico preferido es el cloruro de 2-(N,N,N-trimetil amonio)-etil 4-sulfofenil carbonato sódico.

Precursores del blanqueador del ácido alquil percarboxílico

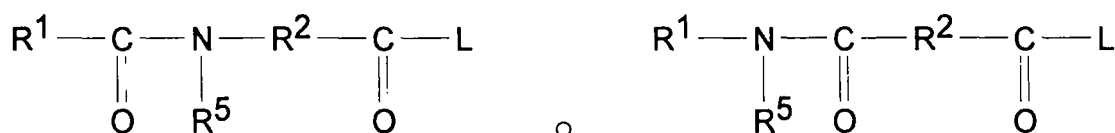
Los precursores del blanqueador de tipo ácido alquil percarboxílico forman ácidos percarboxílicos por perhidrólisis. Los precursores preferidos de este tipo suministran ácido peracético por perhidrólisis.

Los compuestos precursores del ácido alquil percarboxílico preferidos de tipo imida incluyen las N-,N',N'' alquilendiaminas tetraacetiladas, en donde el grupo alquileo contiene de 1 a 6 átomos de carbono, en especial aquellos compuestos en los que el grupo alquileo contiene 1, 2 y 6 átomos de carbono. La tetraacetiletilendiamina (TAED) es especialmente preferida.

Otros precursores del ácido alquil percarboxílico preferidos incluyen el 3,5,5-tri-metil hexanoiloxibenceno sulfonato sódico (iso-NOBS), el nonanoiloxibenceno sulfonato sódico (NOBS), el acetoxibenceno sulfonato sódico (ABS) y la pentaacetil glucosa.

Precursores del alquil peroxiácido con sustitución amida

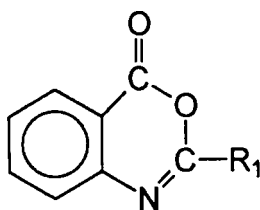
También son adecuados los compuestos de tipo precursor del alquil peroxiácido con sustitución amida, incluyendo aquellos con las fórmulas generales siguientes:



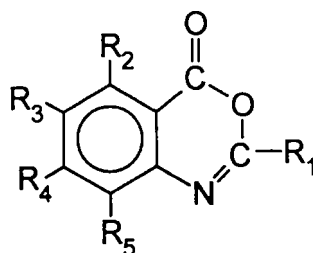
en donde R¹ es un grupo alquilo con de 1 a 14 átomos de carbono, R² es un grupo alquileo que contiene de 1 a 14 átomos de carbono y R⁵ es H o un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono y L puede ser prácticamente cualquier grupo saliente. R¹ contiene preferiblemente de 6 a 12 átomos de carbono. R² contiene preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono. R¹ puede ser alquilo de cadena lineal o ramificada que contiene ramificación, sustitución o ambas y que puede derivar de fuentes sintéticas o de fuentes naturales incluyendo, por ejemplo, grasa de sebo. Se permiten variaciones estructurales análogas para R². La sustitución puede incluir alquilo, halógeno, nitrógeno, azufre y otros grupos sustituyentes típicos o compuestos orgánicos. R⁵ es preferiblemente H o metilo. R¹ y R⁵ no deberían contener más de 18 átomos de carbono en total. Los compuestos activadores del blanqueador con sustitución amida de este tipo están descritos en EP-A-0170386.

Precursores del peroxiácido orgánico de tipo benzoxazina

También son adecuados los compuestos precursores de tipo benzoxazina, según se describe por ejemplo en EP-A-332.294 y EP-A-482.807, en particular los de la fórmula:

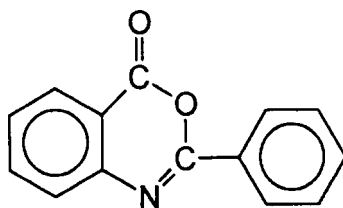


incluyendo las benzoxacinas sustituidas del tipo



en donde R₁ es H, alquilo, alquilarilo, arilo, arilalquilo y en donde R₂, R₃, R₄ y R₅ pueden ser sustituyentes iguales o diferentes seleccionados de H, halógeno, alquilo, alqueno, arilo, hidroxilo, alcoxilo, amino, alquilamino, COOR₆ (en donde R₆ es H o un grupo alquilo) y funciones carbonilo.

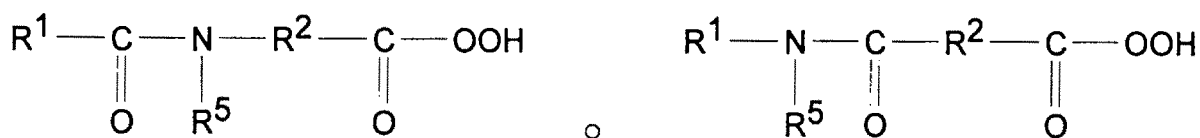
Un precursor especialmente preferido de tipo benzoxacina es:



Peroxiácido orgánico preformado

El sistema blanqueador con peroxiácido orgánico puede contener además, o de forma alternativa, un compuesto precursor de blanqueador peroxiácido orgánico, un peroxiácido orgánico obtenido previamente, de forma típica a un nivel de 0,5% a 25% en peso, más preferiblemente de 1% a 10% en peso de la composición.

Un tipo preferido de compuestos de peroxiácido orgánico son los compuestos con sustitución amida de las fórmulas generales siguientes:



en donde R^1 es un grupo alquilo, arilo o alquilarilo de 1 a 14 átomos de carbono, R^2 es un grupo alquileo, arileno y alcarileno que contiene de 1 a 14 átomos de carbono y R^5 es H o un grupo alquilo, arilo o alquilarilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono. R^1 contiene preferiblemente de 6 a 12 átomos de carbono. R^2 contiene preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono. R^1 puede ser arilo o alquilarilo sustituido de cadena lineal o ramificada que contiene ramificación, sustitución o ambas y que puede proceder de fuentes sintéticas o naturales incluyendo, por ejemplo, grasa de sebo. Se permiten variaciones estructurales análogas para R^2 . La sustitución puede incluir alquilo, arilo, halógeno, nitrógeno, azufre y otros grupos sustituyentes típicos o compuestos orgánicos. R^5 es preferiblemente H o metilo. R^1 y R^5 no deberían contener más de 18 átomos de carbono en total. Los compuestos de peroxiácido orgánico con sustitución amida de este tipo se describen en EP-A-0170386.

Otros peroxiácidos orgánicos incluyen diacil y tetraacilperóxidos, especialmente ácido diperoxidodecanodioico, ácido diperoxitetradecanodioico y ácido diperoxihexadecanodioico. El peróxido de dibenzoflora es un peroxiácido orgánico preferido en la presente invención. El ácido monoperazelaico y diperazelaico, el ácido monoperbrasílico y el ácido diperbrasílico y el ácido N-ftaolilaminoperoxicaiproico son también adecuados en la presente invención.

Medios para el control de la velocidad de liberación

Se proporciona un medio para controlar la velocidad de liberación del agente blanqueante, en particular un blanqueador liberador de oxígeno, en la solución de lavado.

Los medios para controlar la velocidad de liberación del blanqueador pueden proporcionar la liberación controlada de las especies de peróxido en la solución de lavado. Dichos medios podrían, por ejemplo, incluir el control de la liberación de cualquier sal perhidratada inorgánica, que actúe como una fuente de peróxido de hidrógeno, a la solución de lavado.

Medios de liberación controlada adecuados pueden incluir el confinamiento del blanqueador en cualquier de las partes comprimidas o no comprimidas. Cuando hay presente más de una parte no comprimida, el blanqueador se puede confinar en una primera parte y/o una segunda parte y/u otra parte no comprimida opcional.

Otro mecanismo para controlar la velocidad de liberación del blanqueador puede ser por recubrimiento del blanqueador con un recubrimiento diseñado para proporcionar el control de la liberación. Por consiguiente, el recubrimiento puede, por ejemplo, comprender un material poco hidrosoluble o ser un recubrimiento de espesor suficiente para que la cinética de disolución del recubrimiento grueso proporcione la velocidad controlada de liberación.

El material de recubrimiento se puede aplicar utilizando diversos métodos. Cualquier material de recubrimiento está presente de forma típica en una relación de peso entre el material de recubrimiento y el blanqueador de 1:99 a 1:2, preferiblemente de 1:49 a 1:9.

ES 2 280 302 T3

Los materiales de recubrimiento adecuados incluyen triglicéridos (p. ej. aceite vegetal parcialmente hidrogenado, aceite de soja, aceite de semilla de algodón), monoglicéridos o diglicéridos, ceras microcristalinas, gelatina, celulosa, ácidos grasos y cualquier mezcla de los mismos.

- 5 Otros materiales de recubrimiento adecuados pueden comprender los sulfatos, silicatos y carbonatos de metal alcalino y de metal alcalinotérreo, incluyendo carbonato de calcio y sílices.

Un material de recubrimiento preferido, especialmente para una fuente de blanqueador de tipo sal perhidratada inorgánica comprende sílice sódico en una relación $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de 1,8:1 a 3,0:1, preferiblemente de 1,8:1 a 2,4:1 y/o
10 metasilicato sódico, preferiblemente aplicado a un nivel de 2% a 10%, (normalmente de 3% a 5%) de SiO_2 en peso de la sal perhidratada inorgánica. El silicato de magnesio también se puede incluir en el recubrimiento.

Cualquier material de recubrimiento de sal inorgánica se puede combinar con materiales aglutinantes orgánicos para proporcionar recubrimientos compuestos de sal inorgánica/aglutinante orgánico. Los aglutinantes adecuados in-
15 cluyen los alcoholes $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ etoxilados que contienen de 5-100 moles de óxido de etileno por mol de alcohol y más preferiblemente los alcoholes $\text{C}_{15}\text{-C}_{20}$ etoxilados primarios que contienen de 20-100 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

Otros aglutinantes preferidos incluyen determinados materiales poliméricos. Las polivinilpirrolidonas con un peso
20 molecular promedio de 12.000 a 700.000 y los polietilenglicoles (PEG) con un peso molecular promedio de 600 a 5×10^6 , preferiblemente de 1.000 a 400.000 y con máxima preferencia de 1.000 a 10.000, son ejemplos de dichos materiales poliméricos. Los copolímeros de anhídrido maleico con etileno, metilviniléter o ácido metacrílico y el anhídrido maleico que constituye como mínimo 20 moles por ciento del polímero son otros ejemplos de materiales
25 poliméricos útiles como agentes aglutinantes. Estos materiales poliméricos pueden utilizarse como tales o junto con disolventes como agua, propilenglicol y los alcoholes $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ etoxilados anteriormente mencionados que contienen 5-100 moles de óxido de etileno por mol. Otros ejemplos de aglutinantes incluyen los éteres de monoglicerol y diglicerol $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ y también los ácidos grasos $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$.

Derivados de celulosa como metilcelulosa, carboximetilcelulosa e hidroxietilcelulosa y ácidos homopoliméricos o
30 copoliméricos o sus sales son otros ejemplos de aglutinantes adecuados para su uso en la presente invención.

Un método para la aplicación del material de recubrimiento incluye la aglomeración. Los procesos de aglomeración preferidos incluyen el uso de cualquiera de los materiales aglutinantes orgánicos descritos anteriormente. Puede utili-
zarse cualquier aglomerador/mezclador convencional incluyendo, aunque de forma no excluyente, los de tipo bandeja,
35 tambor giratorio y mezclador vertical. Se pueden aplicar también composiciones de recubrimiento fundidas mediante vertido o pulverización sobre un lecho en movimiento de agente blanqueante.

Otros medios para proporcionar la liberación controlada requerida incluyen medios mecánicos para alterar las características físicas del blanqueador para controlar su solubilidad y velocidad de liberación. Protocolos adecuados
40 podrían incluir compresión, inyección mecánica, inyección manual y ajuste de la solubilidad del compuesto blanqueador por selección del tamaño de partícula de cualquier componente en forma de partículas.

Aunque la elección del tamaño de partículas dependerá de la composición del componente en forma de partículas y de la cinética deseada de liberación controlada, es deseable que el tamaño de partículas sea superior a 500 micrómetros,
45 preferiblemente que tenga un diámetro promedio de partícula de 800 a 1.200 micrómetros.

Protocolos adicionales para proporcionar los medios de liberación controlada incluyen la elección adecuada de cualquier otro componente de la matriz de la composición detergente de manera que cuando la composición se incorpore a la solución de lavado, la fuerza iónica del entorno permita alcanzar la cinética de liberación controlada
50 requerida.

Catalizador del blanqueador que contiene metal

Las composiciones descritas en la presente memoria que contienen blanqueador como componente detergente
55 activo pueden contener adicionalmente como componente preferido un catalizador del blanqueador que contiene un metal. Preferiblemente el catalizador del blanqueador que contiene metal es un catalizador del blanqueador que contiene metal de transición, más preferiblemente un catalizador del blanqueador que contiene manganeso o cobalto.

Un tipo adecuado de catalizador del blanqueador es un catalizador que comprende un catión de metal pesado de actividad catalítica blanqueadora definida, como catión de cobre, hierro, un catión de metal auxiliar que tiene poca
60 o ninguna actividad catalítica, como catión de cinc o aluminio y un secuestrante que tiene constantes de estabilidad definidas para los cationes de metal catalíticos y auxiliares, en particular el ácido etilendiaminotetraacético, el ácido etilendiaminotetra(metilenfosfónico) y las sales hidrosolubles de los mismos. Dichos catalizadores se describen en la patente US-4.430.243.

Tipos preferidos de catalizadores del blanqueador incluyen los complejos basados en manganeso descritos en US-5.246.621 y US-5.244.594. Ejemplos preferidos de estos catalizadores incluyen $\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{u-O})_3(1,4,7\text{-trimetil-1,4,7-triazaciclononano})_2\text{-(PF}_6)_2$, $\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{u-O})_1(\text{u-OAc})_2(1,4,7\text{-trimetil-1,4,7-triazaciclononano})_2\text{-(ClO}_4)_2$, $\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\text{u-O})_6$
65

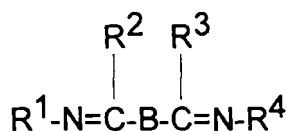
ES 2 280 302 T3

(1,4,7-triazaciclono-nano)₄-(ClO₄)₂, Mn^{III}Mn^{IV}(u-O)₁(u-OAc)₂-(1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano)₂-(ClO₄)₃ y mezclas de los mismos. Otros se describen en EP-549.272. Otros ligandos adecuados para su uso en la presente invención incluyen 1,5,9-trimetil-1,5,9-triazaciclododecano, 2-metil-1,4,7-triazaciclono-nano, 2-metil-1,4,7-triazaciclono-nano, 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclono-nano, y mezclas de los mismos.

Los catalizadores del blanqueador útiles en las composiciones de la presente invención también pueden ser seleccionados adecuadamente para la presente invención. Pueden verse ejemplos de catalizadores del blanqueador adecuados en US-4.246.612 y en US-5.227.084. Véase también la patente US-5.194.416, que describe complejos de manganeso (IV) mononuclear como el Mn(1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano)(OCH₃)₃-(PF₆).

Otro tipo de catalizador del blanqueador, como el descrito en US-5.114.606, es un complejo hidrosoluble de manganeso (III) y/o (IV) con un ligando que es un compuesto polihidroxilo no carboxilado que tiene como mínimo tres grupos C-OH consecutivos. Los ligandos preferidos incluyen sorbitol, iditol, dulcitol, manitol, xilitol, arabitol, adonitol, meso-eritritol, meso-inositol, lactosa y mezclas de los mismos.

La patente US-5.114.611 describe un catalizador del blanqueador que comprende un complejo de metales de transición, incluidos Mn, Co, Fe o Cu, con un ligando no (macro)cíclico. Dichos ligandos tienen la fórmula:



en donde R¹, R², R³ y R⁴ pueden seleccionarse, cada uno de ellos, de H, grupos alquilo y arilo sustituidos, de manera que cada R¹-N=C-R² y R³-C=N-R⁴ forman un anillo de cinco o seis elementos. Dicho anillo puede además estar sustituido. B es un grupo puente seleccionado de O, S, CR⁵R⁶, NR⁷ y C=O, en donde R⁵, R⁶ y R⁷ pueden ser cada uno de ellos H, grupos alquilo o arilo, incluyendo grupos sustituidos o no sustituidos. Los ligandos preferidos incluyen piridina, piridazina, piracina, pirimidina, imidazol, pirazo y triazol. Opcionalmente dichos anillos pueden estar sustituidos con sustituyentes como alquilo, arilo, alcoxi, haluro y nitro. Particularmente preferido es el ligando 2,2'-bispiridilamina. Los catalizadores del blanqueador preferidos incluyen complejos de Co, Cu, Mn, Fe con bispiridilmetano y bispiridilamina. Los catalizadores más preferidos incluyen Co(2,2'-bispiridilamina)Cl₂, di(isotiocianato) bispiridilamino-cobalto (II), perclorato de trisdipiridilamino-cobalto(II), Co(2,2-bispiridilamina)₂O₂ClO₄, perclorato de bis-(2,2'-bispiridilamina) de cobre (II), perclorato de tris(di-2-piridilamina) de hierro (II) y mezclas de los mismos.

Ejemplos preferidos incluyen complejos binucleares de Mn con ligandos tetra-N-dentados y bi-N-dentados, incluyendo N₄Mn^{III}(u-O)₂Mn^{IV}N₄⁺ y [Bip₂Mn^{III}(u-O)₂Mn^{IV}bip₂](ClO₄)₃.

Aunque no se han dilucidado las estructuras de los complejos de manganeso catalizadores del blanqueador de la presente invención, se ha especulado que éstas comprenden quelatos u otros complejos de coordinación hidratados que resultan de la interacción de los átomos de carboxilo y nitrógeno del ligando con el catión de manganeso. De forma similar, tampoco se conoce con certeza el estado de oxidación del catión de manganeso durante el proceso catalítico y puede tener el estado de valencia (+II), (+III), (+IV) o (+V). Debido a los seis posibles puntos de unión de los ligandos al catión de manganeso, se puede especular razonablemente que existan especies multinucleares y/o estructuras en "jaula" en los medios blanqueadores acuosos. Independientemente de la forma del tipo de ligando Mn activo realmente existente, este actúa de forma aparentemente catalítica para proporcionar un mejor rendimiento blanqueador de las manchas persistentes tales como de té, ketchup, café, vino o zumo.

Otros catalizadores del blanqueador se describen, por ejemplo, en EP-408.131 (catalizadores de complejos de cobalto), EP-384.503 y EP-306.089 (catalizadores de metaloporfirina), US-4.728.455 (catalizador de manganeso/ligando multidentado), US-4.711.748 y EP-224.952, (catalizador de manganeso absorbido sobre aluminosilicato), US-4.601.845 (sustrato de aluminosilicato con manganeso y zinc o sal de magnesio), US-4.626.373 (catalizador de manganeso/ligando), US-4.119.557 (catalizador de complejo férrico), DE-2.054.019 (catalizador quelante de cobalto), CA-866.191 (sales que contienen metal de transición), US-4.430.243 (quelantes con cationes de manganeso y cationes de metal no catalítico) y US-4.728.455 (catalizadores de gluconato de manganeso).

Otros ejemplos preferidos incluyen catalizadores de cobalto (III) que tienen la fórmula:

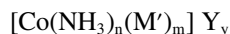


en donde el cobalto está en un estado de oxidación de +3; n es un número entero de 0 a 5 (preferiblemente 4 ó 5; con máxima preferencia 5); M' representa un ligando monodentado; m es un número entero de 0 a 5 (preferiblemente 1 ó 2; con máxima preferencia 1); B' representa un ligando bidentado; b es un número entero de 0 a 2; T' representa un ligando tridentado; t es 0 ó 1; Q es un ligando tetradentado; q es 0 ó 1; P es un ligando pentadentado; p es 0 ó 1; y n + m + 2b + 3t + 4q + 5p = 6; Y es uno o más contraaniones seleccionados adecuadamente presentes en un número

ES 2 280 302 T3

y, en donde y es un número entero de 1 a 3 (preferiblemente de 2 a 3; con máxima preferencia 2, cuando Y es un anión cargado -1), para obtener una sal con carga equilibrada, preferiblemente Y se selecciona del grupo que consiste en cloruro, nitrato, nitrito, sulfato, citrato, acetato, carbonato, y combinaciones de los mismos; y en donde, además, al menos uno de los sitios de coordinación unidos al cobalto es lábil en las condiciones de uso de lavavajillas y los demás sitios de coordinación estabilizan al cobalto en las condiciones de uso de lavavajillas de manera que la reducción del potencial de cobalto (III) a cobalto (II) en condiciones alcalinas es menos de 0,4 voltios (preferiblemente menos de 0,2 voltios) con respecto a un electrodo de hidrógeno normal.

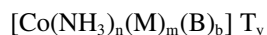
Los catalizadores de cobalto de este tipo preferidos tienen la fórmula:



en donde n es un número entero de 3 a 5 (preferiblemente 4 ó 5 y con máxima preferencia 5); M' es un resto de coordinación lábil, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en cloro, bromo, hidróxido, agua y (cuando m es superior a 1) combinaciones de los mismos; m es un número entero de 1 a 3 (preferiblemente 1 ó 2; con máxima preferencia 1); m+n = 6; e Y es un contraanión seleccionado adecuadamente presente en un número y, que es un número entero de 1 a 3 (preferiblemente de 2 a 3; con máxima preferencia 2 cuando Y es un anión con carga -1), para obtener una sal con carga equilibrada.

Los catalizadores de cobalto de este tipo preferidos útiles en la presente invención son las sales de cloruro de pentaamina de cobalto que tienen la fórmula $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Y}_y$ y especialmente $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

Más preferidas son las composiciones de la presente invención que utilizan catalizadores del blanqueador de cobalto (III) con la fórmula:



en donde el cobalto está en el estado de oxidación +3; n es 4 ó 5 (preferiblemente 5); M es uno o más ligandos coordinados al cobalto por un sitio; m es 0, 1 ó 2 (preferiblemente 1); B es un ligando coordinado al cobalto por dos sitios; b es 0 ó 1 (preferiblemente 0), y cuando b=0, entonces m+n = 6, y cuando b=1, entonces m=0 y n=4; y T es uno o más contraaniones seleccionados adecuadamente presentes en un número y, en donde y es un número entero para obtener una sal con carga equilibrada (preferiblemente y es de 1 a 3; con máxima preferencia 2 cuando T es un anión con carga -1); y en donde, además, dicho catalizador tiene una velocidad de hidrólisis básica constante de menos de $0,23 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (25°C).

Los valores T preferidos se seleccionan del grupo que consiste en cloruro, yoduro, I_3^- , formiato, nitrato, nitrito, sulfato, sulfito, citrato, acetato, carbonato, bromuro, PF_6^- , BF_4^- , $\text{B}(\text{Ph})_4^-$, fosfato, fosfito, silicato, tosilato, metano-sulfonato y combinaciones de los mismos. Opcionalmente, T puede estar protonado si en T existe más de un grupo aniónico, por ejemplo, HPO_4^{2-} , HCO_3^- , H_2PO_4^- . Además, T se puede seleccionar del grupo que consiste en aniones inorgánicos no tradicionales tales como tensioactivos aniónicos (p. ej., alquilbenceno sulfonatos lineales (LAS), alquilsulfatos (AS), alquiletoxisulfonatos (AES)) y/o polímeros aniónicos (p. ej., poliacrilatos, polimetacrilatos).

Los restos M incluyen, aunque no de forma limitativa, por ejemplo, F^- , SO_4^{2-} , NCS^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NH_3 , PO_4^{3-} y carboxilatos (que preferiblemente son monocarboxilatos, aunque en el resto puede estar presente más de un carboxilato siempre que la unión con el cobalto se realice solamente con un carboxilato por resto, en cuyo caso el otro carboxilato existente en el resto M puede estar protonado o en su forma de sal). Opcionalmente, M puede estar protonado si existe en M más de un grupo aniónico (por ejemplo, HPO_4^{2-} , HCO_3^- , H_2PO_4^- , $\text{HOC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-$). Los restos M preferidos son ácidos carboxílicos $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ sustituidos y no sustituidos que tienen la fórmula:



en donde R se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ (preferiblemente $\text{C}_1\text{-C}_{18}$) no sustituido y sustituido, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ (preferiblemente $\text{C}_6\text{-C}_{18}$) no sustituido y sustituido y heteroarilo $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ (preferiblemente $\text{C}_5\text{-C}_{18}$) no sustituido y sustituido, en donde los sustituyentes se seleccionan del grupo que consiste en $-\text{NR}'_3$, $-\text{NR}'_4^+$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}'$, $-\text{OR}'$, $-\text{C}(\text{O})\text{NR}'_2$ y en donde R' se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y restos $\text{C}_1\text{-C}_6$. Por consiguiente, dicho R sustituido incluye los restos $-(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ y $-(\text{CH}_2)_n\text{NR}'_4^+$, en donde n es un número entero de 1 a 16, preferiblemente de 2 a 10 y con máxima preferencia de 2 a 5.

Los M más preferidos son ácidos carboxílicos que tienen la anterior fórmula, en donde R se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, propilo, alquilo $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ lineal o ramificado y bencilo. El R más preferido es metilo. Los restos M de ácido carboxílico preferidos incluyen los de los ácidos fórmico, benzoico, octanoico, nonanoico, decanoico, dodecanoico, malónico, maleico, succínico, adípico, ftálico, 2-etil-hexanoico, naftenoico, oleico, palmítico, trifílico, tartárico, esteárico, butírico, cítrico, acrílico, aspártico, fumárico, láurico, linoleico, láctico, málico, y en especial el ácido acético.

Los restos B incluyen carbonato, dicarboxilatos y (superiores) (p. ej. oxalato, malonato, malato, succinato, maleato), ácido picolínico, así como alfa-aminoácidos y beta-aminoácidos (p. ej., glicina, alanina, beta-alanina, fenilalanina).

Los catalizadores del blanqueador de cobalto útiles en la presente invención son conocidos y están descritos, por ejemplo, junto con su velocidad de hidrólisis básica, en M. L. Tobe, "Base Hydrolysis of Transition-Metal Complexes", *Adv. Inorg. Bioinorg. Mech.*, (1983), 2, págs. 1-94. Por ejemplo, en la tabla 1 de la página 17 se muestran las velocidades de hidrólisis básica (denominadas en la presente memoria k_{OH}) para catalizadores de pentaamina de cobalto que forman complejo con oxalato [$k_{OH} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (25°C)], NCS^- [$k_{OH} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (25°C)], formiato [$k_{OH} = 5,8 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (25°C)] y acetato [$k_{OH} = 9,6 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (25°C)]. Los catalizadores de cobalto más preferidos útiles en la presente invención son las sales acetato de pentaamina y cobalto que tienen la fórmula $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}] \text{ T}_y$, en donde OAc representa un resto acetato y especialmente acetato de cloruro de pentamina de cobalto, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}]\text{Cl}_2$; así como $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{OAc})_2$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{PF}_6)_2$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{SO}_4)$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{BF}_4)_2$; y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{NO}_3)_2$ (en la presente memoria "PAC").

Estos catalizadores de cobalto se preparan fácilmente mediante procedimientos conocidos, como los descritos por ejemplo en el artículo de por ser citado anteriormente y en las referencias citadas en la presente memoria, en US-4.810.410, concedida a Diakun y col. el 7 de marzo de 1989, *J. Chem. Ed.* (1989), 66 (12), 1043-45; *The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds*, W.L. Jolly (Prentice-Hall; 1970), págs. 461-3; *Inorg. Chem.*, 18, 1497-1502 (1979); *Inorg. Chem.*, 21, 2881-2885 (1982); *Inorg. Chem.*, 18, 2023-2025 (1979); *Inorg. Synthesis*, 173-176 (1960); y *Journal of Physical Chemistry*, 56, 22-25 (1952); así como los ejemplos de síntesis proporcionados a continuación.

Catalizadores de cobalto adecuados para su incorporación en las pastillas de detergente de la presente invención se pueden producir según las vías de síntesis descritas en las patentes US-5.559.261, US-5.581.005 y US-5.597.936.

Estos catalizadores se pueden procesar conjuntamente con materiales adyuvantes si se desea reducir el impacto del color para fines estéticos del producto o se pueden incluir en partículas que contienen enzima como se ilustra a continuación, o bien las composiciones se pueden fabricar de forma que contengan "motas" de catalizador.

Compuesto polimérico orgánico

Pueden añadirse compuestos poliméricos orgánicos como componentes preferidos de las pastillas de detergente conforme a la invención. Por compuesto polimérico orgánico se entiende prácticamente cualquier compuesto polimérico orgánico que se encuentra habitualmente en las composiciones detergentes que tienen propiedades dispersantes, antirredeposición, para liberar la suciedad u otras propiedades de detergencia.

En las composiciones detergentes de la invención se incorporan de forma típica compuestos poliméricos orgánicos a un nivel de 0,1% a 30%, preferiblemente de 0,5% a 15% y con máxima preferencia de 1% a 10%, en peso de la composición.

Ejemplos de compuestos poliméricos orgánicos incluyen los ácidos policarboxílicos homopoliméricos o copoliméricos orgánicos hidrosolubles, los policarboxilatos modificados o sus sales en donde el ácido policarboxílico comprende como mínimo dos radicales carboxilo separados entre sí por no más de dos átomos de carbono. Polímeros del último tipo se describen en GB-A-1.596.756. Ejemplos de este tipo de sales son los poliácridatos de peso molecular 2.000-10.000 y sus copolímeros con cualquier otra unidad monomérica adecuada incluyendo ácido acrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácido mesacónico, ácido citracónico y ácido metilenmalónico o sus sales, anhídrido maleico, acrilamida, alquileno, vinilmetil éter, estireno y cualquier mezcla de los mismos. Se prefieren los copolímeros de ácido acrílico y anhídrido maleico que tiene un peso molecular de 20.000 a 100.000.

Los polímeros que contienen ácido acrílico comerciales preferidos que tienen un peso molecular inferior a 15.000 incluyen aquellos distribuidos con el nombre comercial Sokalan PA30, PA20, PA15, PA10 y Sokalan CP10 por BASF GmbH y los distribuidos con el nombre comercial Acusol 45N, 480N, 460N por Rohm y Haas.

Los copolímeros que contienen ácido acrílico preferidos incluyen aquellos que contienen como unidades monoméricas: a) de 90% a 10%, preferiblemente de 80% a 20%, en peso de ácido acrílico o sus sales y b) de 10% a 90%, preferiblemente de 20% a 80%, en peso de un monómero acrílico sustituido o sus sales que tienen la fórmula general $[\text{CR}_2-\text{CR}_1(\text{CO}-\text{O}-\text{R}_3)]_n$ en donde al menos uno de los sustituyentes R_1 , R_2 o R_3 , preferiblemente R_1 o R_2 es un grupo alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono, R_1 o R_2 puede ser un hidrógeno y R_3 puede ser un hidrógeno o una sal de metal alcalino. El más preferido es un monómero acrílico sustituido en donde R_1 es metilo, R_2 es hidrógeno (es decir, un monómero de ácido metacrílico). El copolímero más preferido de este tipo tiene un peso molecular de 3500 y contiene de 60% a 80% en peso de ácido acrílico y de 40% a 20% en peso de ácido metacrílico.

Los compuestos de poliamina y poliamina modificada son útiles en la presente invención incluyendo aquellos derivados de ácido aspártico, como los descritos en EP-A-305282, EP-A-305283 y EP-A-351629.

Otros polímeros opcionales pueden ser poli(alcoholes vinílicos) y acetatos, tanto modificados como no modificados, celulosas modificadas, polioxietilenos, polioxipropilenos y copolímeros de los mismos, tanto modificados como no modificados, ésteres de tereftalato de etilenglicol o propilenglicol o mezclas de los mismos con unidades polioxialquileno.

ES 2 280 302 T3

Ejemplos adecuados se describen en las patentes US-5.591.703, US-5.597.789 y US-4.490.271.

Agentes para liberar la suciedad

5 Los agentes para liberar la suciedad poliméricos adecuados incluyen aquellos agentes para liberar la suciedad que tienen: (a) uno o más componentes hidrófilos no iónicos que básicamente consisten en (i) segmentos de polioxietileno con un grado de polimerización de al menos 2, o (ii) segmentos de oxipropileno o polioxipropileno con un grado de polimerización de 2 a 10, en donde dicho segmento hidrófilo no abarca ninguna unidad oxipropileno salvo que
10 esté unida a restos adyacentes en cada extremo por enlaces tipo éter, o (iii) una mezcla de unidades oxialquileno que comprenden oxietileno y de 1 a 30 unidades oxipropileno, comprendiendo dichos segmentos hidrófilos preferiblemente al menos 25% de unidades oxietileno y más preferiblemente, especialmente para estos componentes que tienen de 20 a 30 unidades oxipropileno, al menos 50% de unidades oxietileno; o (b) uno o más componentes hidrófobos que comprenden (i) segmentos de tereftalato de oxialquileno C₃, en donde, si dichos componentes hidrófobos también comprenden tereftalato de oxietileno, la relación entre unidades tereftalato de oxietileno y unidades tereftalato de
15 oxialquileno C₃ es 2:1 o inferior, (ii) segmentos alquileno C₄-C₆ u oxialquileno C₄-C₆, o mezclas de los mismos, (iii) segmentos poli(éster vinílico), preferiblemente poli(acetato de vinilo), con un grado de polimerización de al menos 2, o (iv) sustituyentes alquiléter C₁-C₄ o hidroxialquiléter C₄, o mezclas de los mismos, en donde dichos sustituyentes están presentes en forma de derivados de alquiléter C₁-C₄ o éter de hidroxialquil C₄ celulosa, o mezclas de los mismos, o una combinación de (a) y (b).

20 De forma típica, los segmentos de polioxietileno de (a)(i) tendrán un grado de polimerización de 200, aunque el grado puede ser superior, preferiblemente de 3 a 150, más preferiblemente de 6 a 100. Los segmentos hidrófobos de oxialquileno C₄-C₆ adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, protecciones terminales de agentes para liberar la suciedad poliméricos como MO₃S(CH₂)_nOCH₂CH₂O-, donde M es sodio y n es un número entero de 4-6, como se describe en US-4.721.580, concedida a Gosselink el 26 de enero de 1988.

Los agentes para liberar la suciedad poliméricos útiles en la presente invención también incluyen derivados celulósicos tales como polímeros celulósicos de hidroxietér, bloques copoliméricos de tereftalato de etileno o tereftalato de propileno con poli(óxido de etileno) o tereftalato de óxido de polipropileno. Dichos agentes están comercializados
30 e incluyen hidroxietéres de celulosa tales como METHOCEL (Dow). Los agentes para liberar la suciedad celulósicos de uso en la presente invención también incluyen los seleccionados del grupo que consiste en alquil C₁-C₄ celulosa e hidroxialquil C₄ celulosa; ver US-4.000.093, concedida a Nicol y col. el 28 de diciembre de 1976.

Los agentes para liberar la suciedad caracterizados por tener segmentos hidrófobos de poli(vinil éster) incluyen
35 los copolímeros de injerto de poli(vinil éster), p. ej., ésteres vinílicos C₁-C₆, preferiblemente el poli(acetato de vinilo) injertado en cadenas principales de poli(óxido de alquileno), tales como las cadenas principales de poli(óxido de etileno). Ver EP-0 219 048, concedida el 22 de abril de 1987 a Kud y col.

Otro agente para liberar la suciedad adecuado es un copolímero que tiene bloques aleatorios de tereftalato de etileno
40 y tereftalato de óxido de polietileno (PEO). El peso molecular de este agente para liberar la suciedad polimérico está en el intervalo de 25.000 a 55.000. Véase la patente US-3.959.230, concedida a Hays, el 25 de mayo de 1976 y la patente US-3.893.929, concedida a Basadur el 8 de julio de 1975.

Otro agente para liberar la suciedad polimérico adecuado es un poliéster con unidades repetidas de tereftalato de
45 etileno que contiene 10-15% en peso de unidades de tereftalato de etileno junto con 90-80% en peso de unidades de tereftalato de polioxietileno, derivadas de un polioxietilenglicol de peso molecular medio 300-5.000.

Otro agente para liberar la suciedad polimérico adecuado es un producto sulfonado de un oligómero de éster
50 prácticamente lineal que comprende una cadena principal de éster oligomérico de unidades repetidas de tereftaloílo y oxialquilenoxi y restos terminales unidos covalentemente a la cadena principal. Estos agentes para liberar la suciedad se describen en su totalidad en US-4.968.451, concedida a J.J. Scheibel y E.P. Gosselink el 6 de noviembre de 1990. Otros agentes para liberar la suciedad poliméricos adecuados incluyen los poliésteres de tereftalato de la patente US-4.711.730, concedida a Gosselink y col. el 8 de diciembre de 1987, los ésteres oligoméricos aniónicos con extremos protegidos de la patente US-4.721.580, concedida a Gosselink el 26 de enero de 1998, y los compuestos oligoméricos
55 de bloque de poliéster de la patente US-4.702.857, concedida a Gosselink el 27 de octubre de 1987. Otros agentes para liberar la suciedad poliméricos también incluyen los agentes para liberar la suciedad de la patente US-4.877.896, concedida a Maldonado y col. el 31 de octubre de 1989, la cual describe ésteres de tereftalato aniónicos con extremos protegidos, especialmente con sulfoarolilo.

60 Otro agente para liberar la suciedad es un oligómero con unidades repetidas de unidades de tereftaloílo, unidades de sulfoisotereftaloílo, unidades de oxietilenoxi y oxi-1,2-propileno. Las unidades repetitivas forman la cadena principal del oligómero y preferiblemente están terminadas con extremos protegidos modificados de isetonato. Un agente para liberar la suciedad particularmente preferido de este tipo comprende una unidad de sulfoisotereftaloílo, 5 unidades de tereftaloílo, unidades de oxietilenoxi y unidades de oxi-1,2-propileno en una relación de 1,7 a 1,8 y dos unidades con
65 protección terminal de 2-(2-hidroxietoxi)-etanosulfonato de sodio.

Secuestrante de iones de metal pesado

Las pastillas de detergente de la invención preferiblemente contienen como componente opcional un secuestrante de ion de metal pesado. Por secuestrante de iones de metales pesados se entiende en la presente memoria aquellos
 5 componentes que actúan secuestrando (quelando) iones de metales pesados. Estos componentes también pueden tener capacidad para quelar iones calcio y magnesio, aunque son especialmente selectivos para los iones de metales pesados como el hierro, el manganeso o el cobre.

Los secuestrantes de iones de metales pesados se encuentran generalmente presentes a un nivel de 0,005% a 20%,
 10 preferiblemente de 0,1% a 10%, más preferiblemente de 0,25% a 7,5% y con máxima preferencia de 0,5% a 5%, en peso de las composiciones.

Secuestrantes de iones de metal pesado que son de naturaleza ácida y tienen por ejemplo funcionalidades ácido fosfónico o ácido carboxílico pueden estar presentes en su forma ácida o en forma de complejo/sal con un contra-
 15 catión adecuado, como un álcali o ion de metal alcalino, ion amonio o amonio sustituido o cualquier mezcla de los mismos. Preferiblemente cualquier tipo de sal/complejos son hidrosolubles. La relación molar de dicho contra-
 catión:secuestrante de iones de metal pesado es preferiblemente como mínimo 1:1.

Los secuestrantes de iones de metales pesados adecuados en la presente invención incluyen los fosfonatos orgá-
 20 nicos como los amino alquilen poli(alquilen fosfonatos), los etano-1-hidroxi-difosfonatos de metales alcalinos y los nitrilo-trimetilen-fosfonatos. Las especies preferidas entre las anteriores son el dietilen-triamino-penta (metilen-fosfo-
 nato), el etilendiamino-tri (metilen-fosfonato), el hexametilendiamino-tetra (metilen-fosfonato) y el hidroxietilen-1,1-
 difosfonato.

Otros secuestrantes de iones de metal pesado adecuados de uso en la presente invención incluyen el ácido ni-
 25 trilotriacético y los ácidos poliaminocarboxílicos, como el ácido etilendiamino-tetraacético, el ácido etilentriamino-
 pentaacético, el ácido etilendiamino-disuccínico, el ácido etilendiamino-diglutárico, el ácido 2-hidroxipropilendiami-
 no-disuccínico o cualquier sal de los mismos.

Especialmente preferido es el ácido etilendiamino-N,N'-disuccínico (EDDS) o las sales de metal alcalino, de
 30 metal alcalinotérreo, de amonio o de amonio sustituido del mismo, o mezclas de los mismos. Compuestos de EDDS
 preferidos son la forma ácido libre y la sal de sodio o magnesio o complejos del mismo.

Componente inhibidor del crecimiento cristalino

Las pastillas de detergente preferiblemente contienen un componente inhibidor del crecimiento cristalino, prefe-
 35 riblemente un componente de ácido organodifosfónico, incorporado preferiblemente a un nivel de 0,01% a 5%, más
 preferiblemente de 0,1% a 2%, en peso de las composiciones.

Por ácido organodifosfónico se entiende en la presente memoria un ácido organodifosfónico que no contiene
 40 nitrógeno en su estructura química. Por consiguiente, esta definición excluye los orgánico aminofosfonatos, los cuales,
 sin embargo, se pueden incluir en las composiciones de la invención como componentes secuestrantes de iones de
 metales pesados.

El ácido organo difosfónico es preferiblemente un ácido C₁-C₄ difosfónico, más preferiblemente un ácido C₂ difos-
 45 fónico como el ácido etilen difosfónico o con máxima preferencia un ácido etano 1-hidroxi-1,1-difosfónico (HEDP),
 y puede estar presente en forma parcial o totalmente ionizada, especialmente como sal o complejo.

Sal de sulfato hidrosoluble

La pastilla de detergente opcionalmente contiene una sal sulfato hidrosoluble. Cuando la sal sulfato hidrosoluble
 50 está presente, está a un nivel de 0,1% a 40%, más preferiblemente de 1% a 30% y con máxima preferencia de 5% a
 25%, en peso de la composición.

La sal sulfato hidrosoluble puede ser prácticamente cualquier sal sulfato con cualquier contracción. Las sales
 55 preferidas se seleccionan de los sulfatos de los metales alcalinos y alcalinotérreos, en particular el sulfato sódico.

Silicato de metal alcalino

Según una realización de la presente invención, un componente esencial de la pastilla de detergente es un silicato
 60 de metal alcalino. En otras realizaciones de la presente invención la presencia de un silicato de metal alcalino es
 opcional. Un silicato de metal alcalino preferido es el silicato sódico que tiene una relación SiO₂:Na₂O de 1,8:3,0,
 preferiblemente de 1,8:2,4 y con máxima preferencia es 2,0. El silicato sódico está preferiblemente presente a un nivel
 inferior a 20%, preferiblemente de 1% a 15% y con máxima preferencia de 3% a 12%, en peso, de SiO₂. El silicato de
 65 metal alcalino puede estar en forma de sal anhidra o de sal hidratada.

También puede estar presente un silicato de metal alcalino como componente de un sistema de alcalinidad.

ES 2 280 302 T3

El sistema de alcalinidad contiene también preferiblemente un metasilicato sódico, presente a un nivel de al menos 0,4% de SiO₂ en peso. El metasilicato de sodio tiene una relación nominal SiO₂:Na₂O de 1,0. La relación de peso entre dicho silicato de sodio y dicho metasilicato de sodio, medida como SiO₂, es preferiblemente de 50:1 a 5:4, más preferiblemente de 15:1 a 2:1 y con máxima preferencia de 10:1 a 5:2.

Colorante

El término “colorante” en la presente memoria significa cualquier sustancia que absorbe determinadas longitudes de onda del espectro de luz visible. Estos colorantes, cuando se añaden a una composición detergente, tienen el efecto de cambiar el color visible y, por lo tanto, el aspecto de la composición detergente. Los colorantes pueden ser, por ejemplo, colorantes o pigmentos. Preferiblemente los colorantes son estables en la composición a la que se incorporan. Por lo tanto, en una composición con pH elevado el colorante es preferiblemente estable frente a los álcalis y en una composición de pH bajo el colorante es preferiblemente estable frente a los ácidos.

La parte comprimida y/o la parte no comprimida pueden contener un colorante, una mezcla de colorantes, partículas coloreadas o una mezcla de partículas coloreadas de forma que la parte comprimida y la parte no comprimida tengan aspectos visuales diferentes. Preferiblemente o la parte comprimida o la parte no comprimida comprende un colorante.

Cuando la parte no comprimida comprende dos o más composiciones de componentes detergentes activos, preferiblemente al menos la primera o la segunda y/u otras composiciones adicionales comprenden un colorante. Cuando tanto la primera como la segunda y/u otras composiciones adicionales comprenden un colorante, se prefiere que los colorantes tengan un aspecto visual diferente.

La capa de recubrimiento preferiblemente comprende un colorante. Cuando la parte comprimida y la capa de recubrimiento comprenden un colorante, se prefiere que los colorantes proporcionen un efecto visual diferente.

Ejemplos de colorantes adecuados incluyen colorantes reactivos, colorantes directos y azocolorantes. Los colorantes preferidos incluyen colorantes de ftalocianina, colorantes de antraquinona, colorantes de quinolina, colorantes monoazo, disazo y poliazo. Los colorantes más preferidos incluyen los colorantes de antraquinona, quinolina y monoazo. Los colorantes preferidos incluyen SANDOLAN E-HRL 180% (nombre comercial), SANDOLAN MILLING AZUL (nombre comercial), TURQUOISE ACID AZUL (nombre comercial) y SANDOLAN BRILLIANT GREEN (nombre comercial), todos ellos comercializados por Clariant UK, HEXACOL QUINOLINE YELLOW (nombre comercial) y HEXACOL BRILLIANT AZUL (nombre comercial), ambos comercializados por Pointings, UK, ULTRA MARINE AZUL (nombre comercial), comercializado por Holliday o LEVAFIX TURQUOISE AZUL EBA (nombre comercial), comercializado por Bayer, EE.UU.

El colorante se puede incorporar a la parte comprimida y/o a la parte no comprimida mediante cualquier método adecuado. Los métodos adecuados incluyen el mezclado de todos o de componentes detergentes activos seleccionados con un colorante en un tambor o la pulverización de todos los componentes detergentes activos seleccionados con el colorante en un tambor rotatorio.

El colorante, si está presente como un componente de la parte comprimida, está en una cantidad de 0,001% a 1,5%, preferiblemente de 0,01% a 1,0% y con máxima preferencia de 0,1% a 0,3%. Si el colorante está presente como un componente de la parte no comprimida, está generalmente en una cantidad de 0,001% a 0,1%, más preferiblemente de 0,005% a 0,05% y con máxima preferencia de 0,007% a 0,02%. Si el colorante está presente como un componente de la capa de recubrimiento, está en una cantidad de 0,01% a 0,5%, más preferiblemente de 0,02% a 0,1% y con máxima preferencia de 0,03% a 0,06%.

Compuesto inhibidor de la corrosión

Las pastillas de detergente de la presente invención adecuadas para su uso en los métodos de lavado en lavavajillas pueden contener inhibidores de la corrosión preferiblemente seleccionados de agentes de recubrimiento de plata orgánicos, en particular parafina, inhibidores de la corrosión que contienen nitrógeno y compuestos de Mn(II), en particular sales de Mn(II) de ligandos orgánicos.

Agentes de recubrimiento de plata orgánicos se describen en PCT WO94/16047 y en la solicitud codependiente EP-A-690122. Los compuestos inhibidores de la corrosión que contienen nitrógeno se describen en la solicitud codependiente EP-A-634.478. Los compuestos de Mn(II) para uso en la inhibición de la corrosión se describen en la solicitud codependiente EP-A-672 749.

El agente de recubrimiento de plata orgánico se puede incorporar en una cantidad de 0,05% a 10%, preferiblemente de 0,1% a 5% en peso de la composición total.

El papel funcional del agente de recubrimiento de plata es formar “durante el uso” una capa de recubrimiento protector sobre cualquiera de los componentes de plata de la carga de lavado a la cual se aplican las composiciones de la invención. Por consiguiente, el agente de recubrimiento de plata deberá tener una elevada afinidad de unión a

ES 2 280 302 T3

superficies sólidas de plata, en particular cuando está presente como un componente de la solución acuosa de lavado y blanqueadora con la cual se van a tratar las superficies sólidas de plata.

Agentes de recubrimiento de plata orgánicos en la presente invención incluyen ésteres de ácido graso de alcoholes monohídricos o polihídricos que tienen de 1 a 40 átomos de carbono en la cadena de hidrocarburo.

La fracción de ácido graso del éster graso se puede obtener a partir de ácidos monocarboxílicos o policarboxílicos que tienen de 1 a 40 átomos de carbono en la cadena de hidrocarburo. Ejemplos adecuados de ácidos grasos monocarboxílicos incluyen ácido behénico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido palmítico, ácido mirístico, ácido láurico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valérico, ácido láctico, ácido glicólico y ácido β,β' -dihidroxiisobutírico. Ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados incluyen: ácido n-butyl-malónico, ácido isocítrico, ácido cítrico, ácido maleico, ácido málico y ácido succínico.

El radical alcohol graso en el éster graso se puede representar mediante alcoholes monohídricos o polihídricos que tienen de 1 a 40 átomos de carbono en la cadena de hidrocarburo. Ejemplos de alcoholes de ácido graso adecuados incluyen los alcoholes behenílico, araquidílico, cocoílico, oleílico y laurílico, etilenglicol, glicerol, etanol, isopropanol, alcohol vinílico, diglicerol, xilitol, sacarosa, eritritol, pentaeritritol, sorbitol o sorbitán.

Preferiblemente, el ácido graso y/o el grupo alcohol graso del material adyuvante de tipo éster de ácido graso tiene de 1 a 24 átomos de carbono en la cadena alquílica.

Ésteres de ácido graso preferidos en la presente invención son etilenglicol, glicerol y ésteres de sorbitán en los que la fracción ácido graso del éster normalmente comprende una especie seleccionada de ácido behénico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido palmítico o ácido mirístico.

Los ésteres de glicerol son también muy preferidos. Estos son los monoésteres, diésteres o triésteres de glicerol y los ácidos grasos como se ha definido anteriormente.

Ejemplos específicos de ésteres de alcohol graso de uso en la presente invención incluyen: acetato de estearilo, dilactato de palmitilo, isobutirato de cocoílo, maleato de oleílo, dimaleato de oleílo y propionato de seboílo. Ésteres de ácidos grasos útiles en la presente invención incluyen: monopalmitato de xilitol, monoestearato de pentaeritritol, monoestearato de sacarosa, monoestearato de glicerol, monoestearato de etilenglicol, ésteres de sorbitán. Ésteres de sorbitán adecuados incluyen monestearato de sorbitán, palmitato de sorbitán, monolaurato de sorbitán, monomiristato de sorbitán, monobehenato de sorbitán, monooleato de sorbitán, dilaurato de sorbitán, diestearato de sorbitán, dibehenato de sorbitán, dioleato de sorbitán y también monoésteres y diésteres de seboalquil sorbitán.

Monoestearato de glicerol, monooleato de glicerol, monopalmitato de glicerol, monobehenato de glicerol y diestearato de glicerol son ésteres de glicerol preferidos en la presente invención.

Agentes de recubrimiento de plata orgánicos incluyen triglicéridos, monoglicéridos o diglicéridos y derivados totalmente o parcialmente hidrogenados de los mismos y cualquier mezcla de los mismos. Fuentes adecuadas de ésteres de ácidos grasos incluyen aceites vegetales y aceites de pescado y grasas animales. Aceites vegetales adecuados incluyen aceite de soja, aceite de semilla de algodón, aceite de ricino, aceite de oliva, aceite de cacahuete, aceite de cártamo, aceite de girasol, aceite de colza, aceite de uva, aceite de palma y aceite de maíz.

Ceras, incluyendo ceras microcristalinas son agentes de recubrimiento de plata orgánicos adecuados en la presente invención. Las ceras preferidas tienen un punto de fusión en el intervalo de 35°C a 110°C y comprenden generalmente de 12 a 70 átomos de carbono. Se prefieren las ceras de petróleo del tipo parafina y ceras microcristalinas compuestas por hidrocarburos saturados de cadena larga.

Los alginatos y la gelatina son agentes de recubrimiento de plata orgánicos en la presente invención.

También son adecuados los óxidos de dialquil amina como el óxido de metilamina $C_{12}-C_{20}$ y los compuestos y sales de dialquilamonio cuaternario, tales como los haluros de metilamonio $C_{12}-C_{20}$.

Otros agentes de recubrimiento de plata orgánicos incluyen determinados materiales poliméricos. Las polivinilpirrolidonas con un peso molecular medio de 12.000 a 700.000, polietilenglicoles (PEG) con un peso molecular medio de 600 a 10.000, polímeros de N-óxido de poliamina, copolímeros de N-vinilpirrolidona y N-vinilimidazol y derivados de celulosa como metilcelulosa, carboximetilcelulosa e hidroxietilcelulosa son ejemplos de este tipo de materiales poliméricos.

Determinados materiales de perfume, en particular los que han demostrado una elevada eficacia en las superficies metálicas, son también útiles como agentes de recubrimiento de plata orgánicos en la presente invención.

También se pueden utilizar como agente de recubrimiento de plata orgánico agentes para liberar la suciedad poliméricos.

ES 2 280 302 T3

Un agente de recubrimiento de plata orgánico preferido es un aceite de parafina, de forma típica un hidrocarburo alifático fundamentalmente ramificado que tiene un número de átomos de carbono en el intervalo de 20 a 50; el aceite de parafina preferido se selecciona principalmente de especies fundamentalmente ramificadas C_{25-45} con una relación entre hidrocarburos cíclicos e hidrocarburos no cíclicos de 1:10 a 2:1, preferiblemente de 1:5 a 1:1. Un aceite de parafina que cumple estas características y que tiene una relación entre hidrocarburos cíclicos e hidrocarburos no cíclicos de 32:68 es comercializado por Wintershall, Salzbergen, Alemania, con el nombre WINOG 70.

Compuestos inhibidores de la corrosión que contienen nitrógeno

Compuestos inhibidores de la corrosión que contienen nitrógeno adecuados incluyen imidazol y derivados de los mismos, como benzimidazol, 2-heptadecil imidazol, y los derivados de imidazol descritos en la patente CZ-139.279 y en GB-A-1.137.741, la cual también describe un método para la preparación de compuestos de imidazol.

También son adecuados como compuestos inhibidores de la corrosión que contienen nitrógeno los compuestos pirazol y sus derivados, especialmente aquellos en los que el pirazol está sustituido en cualquiera de las posiciones 1, 3, 4 ó 5 por sustituyentes R_1 , R_3 , R_4 y R_5 donde R_1 es cualquiera de H, CH_2OH , $CONH_3$ o $COCH_3$, R_3 y R_5 son cualquiera de alquilo o hidroxilo C_1-C_{20} y R_4 es cualquiera de H, NH_2 o NO_2 .

Otros compuestos inhibidores de la corrosión que contienen nitrógeno adecuados incluyen benzotriazol, 2-mercaptobenzotriazol, 1-fenil-5-mercapto-1,2,3,4-tetrazol, tionalida, morfolina, melamina, diestearilamina, esteroil estearamida, ácido cianúrico, aminotriazol, aminotetrazol e indazol.

También son adecuados los compuestos que contienen nitrógeno, como las aminas, especialmente la diestearilamina y los compuestos de amonio, tales como cloruro de amonio, bromuro de amonio, sulfato de amonio o hidrógeno citrato de diamonio.

Compuestos inhibidores de la corrosión de Mn(II)

Las pastillas de detergente pueden contener un compuesto inhibidor de la corrosión de Mn(II). El compuesto de Mn(II) se incorpora preferiblemente en una cantidad de 0,005% a 5% en peso, más preferiblemente de 0,01% a 1%, con máxima preferencia de 0,02% a 0,4% en peso de las composiciones. Preferiblemente, el compuesto de Mn(II) se incorpora en una cantidad para proporcionar de 0,1 ppm a 250 ppm, más preferiblemente de 0,5 ppm a 50 ppm, con máxima preferencia de 1 ppm a 20 ppm en peso de iones de Mn(II) en cualquier solución blanqueadora.

El compuesto de Mn (II) puede ser una sal inorgánica en forma anhidra o en cualquier forma hidratada. Sales adecuadas incluyen sulfato de manganeso, carbonato de manganeso, fosfato de manganeso, nitrato de manganeso, acetato de manganeso y cloruro de manganeso. El compuesto de Mn(II) puede ser una sal o complejo de un ácido graso orgánico como acetato de manganeso o estearato de manganeso.

El compuesto de Mn(II) puede ser una sal o complejo de un ligando orgánico. En un aspecto preferido el ligando orgánico es un secuestrante de iones de metal pesado. En otro aspecto preferido el ligando orgánico es un inhibidor del crecimiento cristalino.

Otros compuestos inhibidores de la corrosión

Otros compuestos inhibidores de la corrosión adicionales incluyen mercaptano y dioles, especialmente mercaptano con 4 a 20 átomos de carbono, incluidos lauril mercaptano, tiofenol, tionaftol, tionalida y tioantranol. También son adecuados los ácidos grasos $C_{10}-C_{20}$ saturados o insaturados o sus sales, especialmente el triestearato de aluminio. Los hidroxiácidos $C_{12}-C_{20}$ grasos, o sus sales, son también adecuados. Los octadecano fosfonados y otros antioxidantes como butilhidroxitolueno (BHT) son también adecuados.

Se ha observado que los copolímeros de butadieno y ácido maleico, en particular los suministrados con la referencia comercial 07787 por Polysciences Inc, son especialmente útiles como compuestos inhibidores de la corrosión.

Aceites hidrocarbonados

Otro componente detergente activo preferido para su uso en la presente invención es un aceite hidrocarbonado, de forma típica un hidrocarburo alifático predominantemente de cadena larga que tiene un número de átomos de carbono en el intervalo de 20 a 50; los hidrocarburos preferidos son saturados y/o ramificados. Un aceite hidrocarbonado preferido se selecciona de tipos C_{25-45} predominantemente ramificados con una relación entre hidrocarburos cíclicos e hidrocarburos no cíclicos de 1:10 a 2:1, preferiblemente de 1:5 a 1:1. Un aceite hidrocarbonado preferido es la parafina. Un aceite de parafina que cumple las características antes definidas y que tiene una relación entre hidrocarburos cíclicos e hidrocarburos no cíclicos de 32:68 es distribuido por Wintershall, Salzbergen, Alemania, con el nombre comercial WINOG 70.

Compuesto de bismuto hidrosoluble

Las pastillas de detergente de la presente invención adecuadas para su uso en los métodos de lavado en lavavajillas pueden contener un compuesto de bismuto hidrosoluble, preferiblemente presente en una cantidad de 0,005% a 20%, más preferiblemente de 0,01% a 5% y con máxima preferencia de 0,1% a 1%, en peso de las composiciones.

El compuesto de bismuto hidrosoluble puede ser prácticamente cualquier sal o complejo de bismuto que tenga prácticamente cualquier contraanión inorgánico u orgánico. Las sales de bismuto inorgánicas preferidas se seleccionan de trihaluros de bismuto, nitrato de bismuto y fosfato de bismuto. Los acetatos y citratos de bismuto son las sales preferidas con un contraanión orgánico.

Sistema estabilizador de enzimas

Las composiciones que contienen enzimas preferidas en la presente invención pueden comprender de 0,001% a 10%, preferiblemente de 0,005% a 8% y con máxima preferencia de 0,01% a 6%, en peso de un sistema estabilizador de enzimas. El sistema estabilizador de enzimas puede ser cualquier sistema estabilizador que sea compatible con la enzima detergente. Dichos sistemas estabilizadores de enzimas pueden comprender ion calcio, ácido bórico, propilenglicol, ácido carboxílico de cadena corta, ácido bórico, eliminadores del agente blanqueante clorado y mezclas de los mismos. Dichos sistemas estabilizadores pueden comprender también inhibidores de enzimas reversibles, como inhibidores de proteasas reversibles.

Compuesto dispersante de jabón calcáreo

Las composiciones de los componentes detergentes activos pueden contener un compuesto dispersante de jabón calcáreo, preferiblemente presente en una cantidad de 0,1% a 40% en peso, más preferiblemente de 1% a 20% en peso y con máxima preferencia de 2% a 10% en peso, de las composiciones.

Un dispersante de jabón calcáreo es un material que evita la precipitación de las sales de metal alcalino, de amonio o de amina de los ácidos grasos por los iones de calcio o magnesio. Compuestos dispersantes de jabón calcáreo preferidos se describen en PCT WO93/08877.

Sistema supresor de las jabonaduras

Las pastillas de detergente de la presente invención, cuando se formulan para usar en las composiciones de lavado a máquina comprenden preferiblemente un sistema supresor de las jabonaduras presente a un nivel de 0,01% a 15%, preferiblemente de 0,05% a 10% y con máxima preferencia de 0,1% a 5%, en peso de la composición.

Los sistemas supresores de las jabonaduras adecuados para su uso en la presente invención pueden comprender prácticamente cualquier compuesto antiespumante conocido, incluidos, por ejemplo, los compuestos antiespumantes de silicona o los compuestos antiespumantes de 2-alkilo y alcohol. Los sistemas supresores de las jabonaduras y los compuestos antiespumantes preferidos se describen en PCT WO93/08876 y en EP-A-705 324.

Agentes poliméricos inhibidores de la transferencia de colorantes

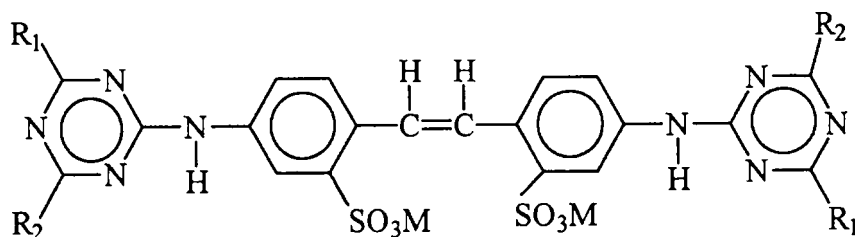
Las pastillas de detergente de la presente invención pueden comprender también de 0,01% a 10%, preferiblemente de 0,05% a 0,5%, en peso de agentes inhibidores de la transferencia de colorantes poliméricos.

Los agentes inhibidores de la transferencia de colorantes poliméricos se seleccionan preferiblemente de polímeros de N-óxido de poliamina, copolímeros de N-vinilpirrolidona y N-vinilimidazol, polímeros de polivinilpirrolidona o combinaciones de los mismos.

Abrillantador óptico

Las pastillas de detergente adecuadas para su uso en los métodos de lavado de ropa como los descritos en la presente memoria contienen también opcionalmente de 0,005% a 5% en peso de determinados tipos de abrillantadores ópticos hidrófilos.

Los abrillantadores ópticos hidrófilos útiles en la presente invención incluyen los de la fórmula estructural:



ES 2 280 302 T3

en donde R_1 se selecciona de anilino, N-2-bis-hidroxietilo y NH-2-hidroxietilo; R_2 se selecciona de N-2-bis-hidroxietilo, N-2-hidroxietil-N-metilamino, morfilino, cloro y amino; y M es un catión formador de sales tal como sodio o potasio.

Cuando en la fórmula anterior R_1 es anilino, R_2 es N-2-bis-hidroxietilo y M es un catión tal como el sodio, el abrillantador es el ácido 4,4'-bis-[(4-anilino-6-(N-2-bis-hidroxietil)-s-triacín-2-il)amino]-2,2'-estilbenodisulfónico y la sal disódica. Este tipo de abrillantador en particular es comercializado con la marca registrada Tinopal UNPA-GX por Ciba-Geigy Corporation. Tinopal UNPA-GX es el abrillantador óptico hidrófilo preferido útil en las composiciones detergentes de la presente invención.

Cuando, en la fórmula anterior, R_1 es anilino, R_2 es N-2-hidroxietil-N-2-metilamino y M es un catión tal como el sodio, el abrillantador es la sal disódica del ácido 4,4'-bis[(4-anilino-6-(N-2-hidroxietil-N-metilamino)-s-triacín-2-il)amino]-2,2'-estilbenodisulfónico. Este tipo de abrillantador en particular es comercializado con el nombre Tinopal 5BM-GX por Ciba-Geigy Corporation.

Cuando, en la fórmula anterior R_1 es anilino, R_2 es morfilino y M es un catión tal como sodio, el abrillantador es la sal sódica del ácido 4,4'-bis[(4-anilino-6-morfilino-s-triacín-2-il)amino]-2,2'-estilbenodisulfónico. Este tipo de abrillantador en particular es comercializado con la marca registrada Tinopal AMS-GX por Ciba-Geigy Corporation.

Sistema suavizante de arcilla

Las pastillas de detergente adecuadas para su uso en los métodos de lavado de ropa pueden contener un sistema suavizante de arcilla que comprende un compuesto mineral de arcilla y opcionalmente un agente floculante de arcilla.

El compuesto mineral de arcilla es preferiblemente un compuesto de arcilla tipo esmectita. Las arcillas esmectitas se describen en las patentes US-3.862.058, US-3.948.790, US-3.954.632 y US-4.062.647. En las patentes EP-A-299.575 y EP-A-313.146 otorgadas a la empresa Procter y Gamble se describen agentes floculantes orgánicos poliméricos de arcilla adecuados.

Suavizantes catiónicos de tejidos

También se pueden incorporar a las composiciones según la presente invención agentes suavizantes catiónicos de tejidos adecuados para uso en los métodos de lavado de ropa. Los agentes suavizantes de tejidos catiónicos adecuados incluyen aminas terciarias o amidas con doble cadena larga insolubles en agua como las descritas en las patentes GB-A-1 514 276 y EP-B-0 011 340.

Los agentes suavizantes catiónicos de tejidos se incorporan de forma típica a niveles totales de 0,5% a 15% en peso, normalmente de 1% a 5% en peso.

Otros ingredientes opcionales

Otros ingredientes opcionales adecuados para su inclusión en las composiciones de la invención incluyen perfumes y sales de carga, siendo una sal de carga preferida el sulfato de sodio.

pH de las composiciones

Las pastillas de detergente de la presente invención preferiblemente están formuladas de forma que no tengan un pH excesivamente elevado, prefiriéndose que tengan un pH, medido como solución al 1% en agua destilada, de 8,0 a 12,5, más preferiblemente de 9,0 a 11,8 y con máxima preferencia de 9,5 a 11,5.

En otro aspecto de la presente invención, la parte comprimida y la parte no comprimida se formulan de manera que tengan pH diferentes.

Método de lavado en lavavajillas

Se contempla cualquier método adecuado para el lavado a máquina o la limpieza de artículos de mesa manchados.

Un método preferido para el lavado en lavavajillas comprende el tratamiento de los artículos manchados seleccionados de loza, cristalería, artículos de plata, artículos metálicos, cubiertos y mezclas de los mismos con un líquido acuoso en el que se ha disuelto o dispensado una cantidad eficaz de una pastilla de detergente conforme a la invención. Por una cantidad eficaz de la pastilla de detergente se entiende de 8 g a 60 g de producto disuelto o dispersado en una solución de lavado con un volumen de 3 a 10 litros, que son las dosificaciones de producto típicas y los volúmenes de solución de lavado habitualmente utilizados en los métodos de lavado en lavavajillas convencionales. Preferiblemente las pastillas de detergente tienen de 15 g a 40 g en peso, más preferiblemente de 20 g a 35 g en peso.

ES 2 280 302 T3

Método de lavado de ropa

Los métodos de lavado de ropa de la presente invención comprenden de forma típica el tratamiento de la ropa manchada con una solución de lavado acuosa en una lavadora en la que se ha disuelto o dispensado una cantidad eficaz de una composición de pastilla de detergente para el lavado de ropa a máquina según la invención. Por una cantidad eficaz de una composición de pastilla de detergente se entiende de 40 g a 300 g del producto disuelto o dispersado en una solución de lavado con un volumen de 5 a 65 litros, como son las dosificaciones de producto típicas y los volúmenes de solución de lavado habitualmente utilizados en los métodos de lavado de ropa a máquina convencionales.

En un aspecto de uso preferido en el método de lavado se utiliza un dispositivo dispensador. El dispositivo dispensador se carga con el producto detergente y se utiliza para introducir el producto directamente en el tambor de la lavadora antes de que comience el ciclo de lavado. Su capacidad deberá ser tal que pueda contener suficiente producto detergente como el que normalmente se utiliza en el método de lavado.

Una vez cargada la lavadora con la ropa, el dispositivo dispensador que contiene el producto detergente se coloca dentro del tambor. Al comienzo del ciclo de lavado de la lavadora se introduce agua en el tambor y el tambor gira periódicamente. El diseño del dispositivo dispensador deberá ser tal que permita la contención del producto detergente seco pero que después permita la liberación de este producto durante el ciclo de lavado como respuesta a la agitación a medida que el tambor gira y también como resultado de su entrada en contacto con el agua de lavado.

Para permitir la liberación del producto detergente durante el lavado, el dispositivo puede poseer varias aberturas a través de las cuales pueda pasar el producto. De forma alternativa, el dispositivo puede estar hecho de un material que sea permeable al líquido pero impermeable al producto sólido, lo cual permite la liberación del producto disuelto. Preferiblemente, el producto detergente se liberará rápidamente al principio del ciclo de lavado, proporcionando así elevadas concentraciones locales transitorias de producto en el tambor de la lavadora en esta etapa del ciclo de lavado.

Los dispositivos dispensadores preferidos son reutilizables y están diseñados de tal modo que se mantiene la integridad del recipiente tanto en estado seco como durante el ciclo de lavado.

De forma alternativa, el dispositivo dispensador puede ser un recipiente flexible, como un saquito o bolsa. El saquito puede tener una estructura fibrosa recubierta con un material protector impermeable de manera que retenga el contenido, según se describe en EP-0018678. De forma alternativa puede estar formado por un material polimérico sintético insoluble en agua provisto de un precinto en el borde o un cierre diseñado para romperse en medio acuoso según se describe en EP-0011500, EP-0011501, EP-0011502 y EP-0011968. Una forma adecuada de cierre frágil en agua comprende un adhesivo hidrosoluble dispuesto a lo largo y que cierra un borde de una bolsa formada por una película polimérica impermeable en agua de polietileno o polipropileno.

Ejemplos

Abreviaturas utilizadas en los ejemplos

En las composiciones detergentes, las identificaciones abreviadas de los componentes tienen los significados siguientes:

STPP	: Tripolifosfato sódico
Citrato	: Citrato trisódico dihidratado
Bicarbonato	: Carbonato ácido de sodio
Ácido cítrico	: Ácido cítrico anhidro
Carbonato	: Carbonato sódico anhidro
Silicato	: Silicato de sodio amorfo (relación $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 1,6-3,2$)
Metasilicato	: Metasilicato sódico (relación $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 1,0$)
PB1	: Perborato sódico anhidro monohidratado
PB4	: Perborato sódico tetrahidratado de fórmula nominal $\text{NaBO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$
Plurafac	: Alcohol graso $\text{C}_{13}-\text{C}_{15}$ etoxilado/propoxilado mixto con un grado medio de etoxilación de 3,8 y un grado medio de propoxilación de 4,5, comercializado con el nombre Plurafac por BASF

ES 2 280 302 T3

	Tergitol	: Tensioactivo no iónico comercializado con el nombre Tergitol 15S9 por Union Carbide
5	SLF18	: Alcohol poli(oxialquilado) terminalmente protegido con grupos epoxi del Ejemplo III de WO 94/22800 en el que el 1,2-epoxidodecano se ha sustituido por 1,2-epoxidecano, comercializado con el nombre Polytergent SLF18D por OLIN.
	TAED	: Tetraacetil etilendiamina
10	HEDP	: Ácido etano-1-hidroxi-1,1-difosfónico
	DETPMP	: Dietiltri amino-penta-(metilen)fosfonato, comercializado por Monsanto con el nombre m Dequest 2060
15	PAAC	: Sal acetato de pentaamina de cobalto (III)
	BzP	: Peróxido de benzoflo
	Parafina	: Aceite de parafina comercializado con el nombre Winog 70 por Wintershall.
20	Proteasa	: Enzima proteolítica
	Amilasa	: Enzima amilolítica.
25	BTA	: Benzotriazol
	PA30	: Ácido poliacrílico de peso molecular promedio de aproximadamente 4.500
30	480N	: Copolímero aleatorio con una relación 7:3 de acrilato/metacrilato, peso molecular promedio 3.500
	Sulfato	: Sulfato sódico anhidro.
35	PEG 3000	: Polietilenglicol con un peso molecular de aproximadamente 3000 comercializado por Hoechst
	PEG 6000	: Polietilenglicol con un peso molecular de aproximadamente 6000 comercializado por Hoechst
40	Azúcar	: Sacarosa doméstica
	Gelatina	: Gelatina Tipo A, consistencia 65, comercializada por Sigma
	CMC	: Carboximetilcelulosa
45	Ácido dodecanodioico	: Ácido dicarboxílico C12
	Ácido adípico	: Ácido dicarboxílico C6
50	Ácido láurico	: Ácido monocarboxílico C12
	pH	: Medido como solución al 1% en agua destilada a 20°C

55 En el Ejemplo 1 todos los niveles se expresan como% en peso de la parte comprimida, de la parte no comprimida o de la capa de recubrimiento. También se indica el peso total (g) de la parte comprimida, de la parte no comprimida y de la capa de recubrimiento.

Ejemplo 1

60 A continuación se presentan ejemplos de pastillas de detergente de la presente invención adecuadas para su uso en un lavavajillas.

65 La parte comprimida se prepara introduciendo la composición de componentes detergentes activos en una cavidad de punzón de una prensa para pastillas giratoria de 12 cabezas modificada y comprimiendo la composición a una presión de 13 KN/cm². La prensa para pastillas modificada proporciona una pastilla en la que la parte comprimida tiene un molde. En los Ejemplos A-F la parte no comprimida está en forma de partículas. La parte no comprimida es suministrada con exactitud al molde de la parte comprimida utilizando un alimentador de boquilla. La parte no

ES 2 280 302 T3

comprimida se adhiere a la parte comprimida recubriendo la parte no comprimida con una capa de recubrimiento que está en contacto con la parte comprimida.

	A	B	C	D	E	F
Parte comprimida						
STPP	-	55,10	52,0	52,80	50,00	38,20
Citrato	26,40	-	-	-	-	-
Carbonato	-	14,0	16,0	15,40	18,40	15,00
Silicato	26,40	14,80	15,0	12,60	10,00	10,10
Proteasa	-	-	-	1,0	-	-
Amilasa	0,6	0,75	0,75	0,95	2,0	0,85
PB1	1,56	12,50	12,20	12,60	15,70	11,00
PB4	6,92	-	-	-	-	-
No iónico	1,50	1,5	1,50	1,65	0,80	1,65
PAAC	-	0,016	0,016	0,012	-	0,008
TAED	4,33	-	-	-	1,30	-
HEDP	0,67	-	-	-	-	0,92
DETPMP	0,65	-	-	-	-	-
Parafina	0,42	0,50	0,5	0,55	0,50	-
BTA	0,24	0,30	0,3	0,33	0,33	-
PA30	3,2	-	-	-	-	-
Perfume	-	-	-	0,05	0,20	0,2
Sulfato	24,05	-	2,00	-	10,68	22,07
Otros/Agua hasta el 100%						
Peso (g)	20,0	20,0	20,0	20,0		30,0

Parte no comprimida						
Proteasa	12,80	8,12	9,92	8,00	8,00	8,00
Amilasa	7,20	13,00	6,00	10,00	-	13,00
Metasilicato	-	50,02	-	45,10	40,00	50,00
Bicarbonato	-	13,00	20,02	13,00	6,00	13,00
Ácido cítrico	-	13,00	14,98	14,00	6,00	13,00
BzP	-	-	-	9,00	-	-
Citrato	35,00	-	-	-	40	-
Silicato	42,00	-	48,03	-	-	-
Peso (g)	5,0	3,0	3,0	3,0		5,0

ES 2 280 302 T3

Capa de recubrimiento						
Ácido dodecanodioico	-	90,00	82,00	-	-	90,00
Ácido adípico	-	-	-	92,00	-	-
Ácido láurico	-	-	8,00	-	-	-
Almidón	15,00	10,00	10,00	8,0	-	10,00
PEG	-	-	-	-	100	-
Peso (g)	1,00	1,00	1,20	0,80	0,50	1,00
Peso total (g) de la pastilla	25 g	25 g	20 g	30 g	18 g	35 g

REIVINDICACIONES

1. Una pastilla de detergente para usar en una lavadora de ropa o un lavavajillas, comprendiendo la pastilla una
5 enzima y:
- (a) una parte comprimida que comprende un componente detergente activo;
 - (b) una parte no encapsulante no comprimida que comprende un componente detergente activo, y
 - 10 (c) una capa de recubrimiento sobre la parte no encapsulante no comprimida, donde la parte no encapsulante no comprimida está fija o sujeta a la parte comprimida.
2. Una pastilla de detergente según la reivindicación 1, en donde la parte comprimida proporciona un molde
15 preparado previamente y la parte no comprimida está al menos parcialmente contenida en el molde.
3. Una pastilla de detergente según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que comprende una pluralidad de partes comprimidas dispuestas en capas.
- 20 4. Una pastilla de detergente según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una pluralidad de partes no comprimidas y en donde la parte comprimida proporciona una pluralidad de moldes y cada parte no comprimida está al menos parcialmente contenida en un molde.
5. Una pastilla de detergente según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la parte no comprimida
25 está en forma fluida.
6. Una pastilla de detergente según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa de recubrimiento es hidrosoluble.
- 30 7. Una pastilla de detergente según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa de recubrimiento comprende un componente seleccionado del grupo que consiste en ácidos grasos, alcoholes, dioles, ésteres y éteres, ácido adípico, ácido carboxílico, ácidos dicarboxílicos, poli(acetato de vinilo) (PVA), polivinilpirrolidona (PVP), poli(ácido acético) (PLA), polietilenglicol (PEG) y mezclas de los mismos.
- 35 8. Una pastilla de detergente según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la velocidad de disolución de la parte no comprimida es superior a la velocidad de disolución de la parte comprimida, medidas con el método de ensayo de disolución SOTAX descrito en la presente memoria.
- 40 9. Una pastilla de detergente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la velocidad de disolución de la parte comprimida es superior a la velocidad de disolución de la parte no comprimida, medidas con el método de ensayo de disolución SOTAX descrito en la presente memoria.
- 45 10. Una pastilla de detergente según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la enzima se selecciona del grupo que consiste en amilasas, proteasas, celulasas, hemicelulasas, peroxidasas, lipasas, fosfolipasas y mezclas de las mismas.
- 50 11. Una pastilla de detergente según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente detergente activo de la parte no comprimida se selecciona de tensioactivo, agente blanqueante, activador del blanqueador, catalizador del blanqueador, enzima, inhibidor de la corrosión, perfume y una fuente de alcalinidad.
12. Una pastilla de detergente según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente detergente activo de la parte no comprimida es un tensioactivo.
- 55 13. Una pastilla de detergente según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende un silicato de metal alcalino.
14. Una pastilla de detergente según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación de peso entre la parte comprimida y la parte no comprimida es superior a 0,5:1, la pastilla de detergente comprende silicato y la pastilla de detergente comprende al menos 20% en peso de compuestos reforzantes de la detergencia, con respecto
60 a los componentes detergentes activos.
15. Una pastilla de detergente según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa de recubrimiento encapsula a la pastilla de detergente.
- 65 16. Una pastilla de detergente según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la pastilla de detergente comprende adicionalmente un agente disruptivo que es un agente disgregante, un agente efervescente o mezclas de los mismos.

ES 2 280 302 T3

17. Una pastilla de detergente según la reivindicación 16, en donde el agente disruptivo se selecciona del grupo que consiste en almidón, derivados de almidón, alginato, polímeros basados en carboximetil celulosa (CMC), acetato sódico, óxido de aluminio, carbonato, bicarbonato, ácidos carboxílicos y mezclas de los mismos.

18. Un proceso para preparar una pastilla de detergente para usar en una lavadora de ropa o en un lavavajillas, comprendiendo la pastilla una enzima y comprendiendo el proceso las etapas de:

(a) comprimir una composición que comprende un componente detergente activo para formar una parte comprimida;

(b) proporcionar una composición que comprende un componente detergente activo a la parte comprimida para formar una parte no encapsulante no comprimida; y posteriormente

(c) recubrir al menos una parte de la parte no comprimida con una capa de recubrimiento para fijar o sujetar la parte no comprimida a la parte comprimida.

19. Un proceso para preparar una pastilla de detergente para usar en una lavadora de ropa o un lavavajillas, comprendiendo la pastilla una enzima y comprendiendo el proceso las etapas de:

(a) comprimir una composición que comprende un componente detergente activo para formar una parte comprimida que tiene un molde;

(b) proporcionar una composición que comprende un componente detergente activo al molde para formar una parte no encapsulante no comprimida de manera que la parte no comprimida esté al menos parcialmente contenida en el molde, y posteriormente

(c) recubrir al menos una parte de la parte no comprimida con una capa de recubrimiento para fijar o sujetar la parte no comprimida a la parte comprimida.

20. Un proceso según la reivindicación 19, en el cual la parte comprimida se prepara utilizando una prensa para pastillas modificada que comprende punzones superiores y/o inferiores que están modificados para que la parte comprimida proporcione una o más indentaciones que forman el molde.

21. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, en el cual la pastilla tiene cualquiera de las características adicionales mencionadas en las reivindicaciones 3 a 17.