



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 278 877**

(51) Int. Cl.:

C11D 1/75 (2006.01)

C11D 3/43 (2006.01)

C11D 3/20 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 17/04 (2006.01)

C07C 291/04 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **02256237 .5**

(86) Fecha de presentación : **09.09.2002**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1378563**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **07.01.2004**

(54) Título: **Composición detergente.**

(30) Prioridad: **03.07.2002 EP 02254684**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.08.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.08.2007

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

(72) Inventor/es: **Kinloch, James Iain y**
Greener, Simon John

(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

Composición detergente.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere al sector de la detergencia. En concreto, se refiere a composiciones detergentes que comprenden un tensioactivo de tipo óxido de amina. La invención también se refiere a formas de dosis unitaria que contienen las composiciones detergentes y a procesos para fabricar una premezcla para su uso en dichas composiciones.

Antecedentes de la invención

Los tensioactivos de tipo óxido de amina se utilizan ampliamente en las composiciones limpiadoras comerciales. Cuando son formulados en detergentes para lavavajillas resultan muy eficaces para eliminar la grasa y reducir la formación de películas y manchas en vajillas, cuberterías y cristalería. Estos tensioactivos son obtenidos por oxidación de aminas terciarias y esta oxidación se realiza en un medio líquido, por lo que si el óxido de amina debe utilizarse en composiciones sólidas es necesario incluir una etapa post-tratamiento de tipo secado por pulverización o evaporación, lo que aumentaría el coste y los requisitos de energía del proceso de producción.

El blanqueador detergente forma parte de la mayoría de los productos para lavado de vajillas. Los blanqueadores pueden interactuar con el óxido de amina en el producto para lavavajillas y esta interacción no sólo reduce la cantidad de blanqueador y de óxido de amina disponible para el proceso de lavado de las vajillas sino que también genera aminas que causan problemas de mal olor.

Las síntesis más utilizadas habitualmente para producir óxidos de amina se realizan en solución acuosa, como se describe, por ejemplo, en US-4.748.275 y US-4.247.480. Los óxidos de amina resultantes se obtienen en líquido acuoso y aunque esto es valioso para los detergentes acuosos, no puede fácilmente utilizarse en los detergentes líquidos anhidros. Los procesos para preparar óxidos de amina en disolventes orgánicos son también conocidos en la técnica. En US-3.776.959 se describe un proceso para producir óxidos de amina en disolventes no polares. En US-5.130.488 se describe un proceso para producir óxidos de amina en un disolvente orgánico. El disolvente orgánico puede ser un disolvente en el que el óxido de amina sea soluble a la temperatura de reacción pero insoluble a una temperatura inferior.

En WO-A-0242408 se describe una bolsa hidrosoluble adecuada para su uso en lavavajillas y que comprende una pluralidad de compartimentos en una relación generalmente superpuesta o superponible, en donde cada compartimento contiene uno o más componentes activos detergentes o auxiliares y en donde la bolsa tiene un volumen de aproximadamente 5 a aproximadamente 70 ml y una relación dimensional longitudinal/transversal en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:8. La bolsa hidrosoluble permite un óptimo suministro del detergente para lavavajillas.

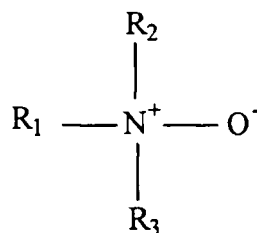
Las dosis unitarias de detergentes para lavavajillas, especialmente las bolsas, cápsulas y bolsitas hidrosolubles, son muy atractivas para el consumidor. Un reto al que se enfrenta el formulador al diseñar detergentes hidrosolubles que contienen tensioactivos de tipo óxido de amina, especialmente en forma líquida, es que el óxido de amina necesita ser disuelto en un disolvente adecuado para el proceso de lavado de vajillas, tiene que ser compatible con el material de la forma de dosis unitaria hidrosoluble y no debe afectar a la disolución de la dosis unitaria de detergente.

Sumario de la invención

Según un primer aspecto de la invención, se proporciona un producto detergente en forma de bolsa de doble compartimento para polvo/líquido en donde el compartimento de líquido comprende una composición detergente en forma de líquido básicamente anhidro que comprende una premezcla de un tensioactivo de tipo óxido de amina y un disolvente para la misma seleccionado de alquileo C₃ a C₁₀ y dioles de polialquileo y mezclas de los mismos y un supresor de las jabonaduras, y la composición polvo comprende un blanqueador detergente y un supresor de las jabonaduras.

La expresión “básicamente anhidro” en la presente memoria significa composiciones detergentes que contienen menos de 10%, preferiblemente menos de 8% y más preferiblemente menos de 5%, de agua libre en peso de la composición detergente. El agua libre puede medirse extrayendo 2 g de la composición con 50 mL de metanol seco a temperatura ambiente durante 20 minutos y después analizando una alícuota de 1 mL del metanol mediante valoración volumétrica de Karl Fischer.

Los óxidos de amina de uso en la presente invención tienen la fórmula:



en donde R₁ se selecciona de grupos alquilo, hidroxialquilo, acilamidopropilo y alquilfenilo que contiene una media de al menos 12 átomos de carbono en el resto alquilo; y R₂ y R₃ se seleccionan, independientemente entre sí, de grupos alquilo C₁₋₃ y/o hidroxialquilo C₂₋₃ y grupos poli(óxido de etileno) que contienen de 1 a 3, preferiblemente 1, unidades óxido de etileno. Los óxidos de amina preferidos son aquellos en los que el resto alquilo R₁ del óxido de amina contiene una media de 13 a 17 átomos de carbono.

Los óxidos de amina preferidos desde el punto de vista de la eliminación de grasa, la formación de películas y la reducción de formación de manchas así como por su perfil medioambiental son el óxido de tetradecil dimetil amina, el óxido de hexadecil dimetil amina y mezclas de los mismos.

La composición detergente de la invención comprende un disolvente en el que el óxido de amina es soluble. El disolvente utilizado en las composiciones detergentes de la invención se seleccionan de alquilenos C₃ a C₁₀ y dioles de polialquilenos y mezclas de los mismos. Los disolventes preferidos de uso en la presente invención son dioles C₅ a C₁₀ cíclicos o no cíclicos seleccionados preferiblemente de 1,4-ciclohexano dimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol y mezclas de los mismos. Un disolvente preferido es el 1,4-ciclohexano dimetanol. Estos disolventes presentan una excelente compatibilidad con los materiales de bolsa, cápsula y bolsita así como con los componentes detergentes. Además, favorece la disolución de la composición detergente al evitar la formación de la fase de gel cuando se diluye el óxido de amina en la solución de lavado.

Otros disolventes preferidos de uso en la presente invención son los propilenglicoles, preferiblemente el dipropilenglicol. El dipropilenglicol también presenta una excelente compatibilidad con los materiales en forma de bolsa así como con los componentes detergentes.

El tensioactivo de tipo óxido de amina y el disolvente generalmente adoptan la forma de una premezcla que se forma antes de añadir los demás componentes de la composición tales como el supresor de las jabonaduras, como se describe en la presente memoria más adelante.

Los aparatos de lavavajillas trabajan en modo pulverización. La acción de pulverización, combinada con alguna suciedad resultante del proceso de limpieza y algunos de los ingredientes detergentes, tiende a formar jabonaduras, lo que a su vez reduce la acción limpiadora. Aunque los óxidos de amina adecuados para la presente invención tienen un buen perfil de jabonaduras, las jabonaduras pueden reducirse aún más añadiendo un supresor de las jabonaduras. Por tanto, la presente invención proporciona una composición detergente que comprende un supresor de las jabonaduras.

En una realización preferida de la invención se proporciona un producto detergente de dosis unitaria en forma de una bolsa hidrosoluble que contiene la composición detergente de la invención. La composición detergente está en forma de líquido. La viscosidad del fluido puede diseñarse fácilmente para obtener el tiempo de suministro deseado. En los casos en los que se desea un rápido suministro del detergente, puede diseñarse un líquido con una viscosidad de aproximadamente 10 a aproximadamente 1.000 m Pa.s (medido a una velocidad de cizalla de 1 s⁻¹ utilizando un reómetro Contraves con una placa paralela de 40 mm de diámetro a 25°C), lo que sería útil, por ejemplo, para los procesos de lavado de vajillas con ciclos cortos. En los casos en los que se desea retener el fluido detergente, por ejemplo en el caso de procesos de lavado de vajillas (realizados en un lavavajillas que tiene un dispensador que permite el paso del agua) que incluyen una etapa de prelavado y donde no se desea que el suministro del detergente tenga lugar hasta el lavado principal, es deseable un fluido detergente de alta viscosidad, con una viscosidad, por ejemplo, de aproximadamente 1.000 m Pa.s a aproximadamente 100.000 m Pa.s (medido a una velocidad de cizalla de 1 s⁻¹ utilizando un reómetro Contraves con placa paralela de 40 mm de diámetro a 25°C).

El producto detergente de dosis unitaria está en forma de una bolsa que tiene al menos dos compartimentos diferentes en donde al menos uno de los compartimentos contiene la composición detergente de la invención. La bolsa comprende un compartimento que contiene el detergente de la invención en forma líquida y otro compartimento que contiene un detergente en forma sólida que comprende un blanqueador detergente y un supresor de las jabonaduras.

Se proporciona un producto detergente en forma de bolsa de doble compartimento de polvo/líquido en el que la composición líquida comprende un tensioactivo de tipo óxido de amina, un disolvente para la misma seleccionado de alquilenos C₃ a C₁₀ y dioles de polialquilenos y mezclas de los mismos, y un supresor de las jabonaduras y en donde la composición polvo comprende un blanqueador detergente y un supresor de las jabonaduras y además opcionalmente

otro líquido añadido posteriormente capaz de actuar como aglutinante para la composición polvo. La relación de peso entre el tensioactivo de tipo óxido de amina y el supresor de las jabonaduras es de aproximadamente 1:20 a aproximadamente 1:1, preferiblemente de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 1:6, en el compartimento de líquido. La composición polvo preferiblemente comprende de 0,5% a 20%, más preferiblemente de 1% a 5%, en peso de la composición polvo de supresor de las jabonaduras o de otro líquido que actúe como aglutinante. El tensioactivo de tipo óxido de amina y el disolvente se proporcionan preferiblemente en forma de una premezcla como se ha descrito anteriormente en la presente memoria.

El supresor de las jabonaduras no sólo reduce la formación de jabonaduras sino que también actúa como un aglutinante para la fase de polvo y proporciona ventajas de brillo. Desde el punto de vista de la procesabilidad, el supresor de las jabonaduras de forma ideal debería estar situado en el compartimento de polvo. La composición polvo puede causar problemas de lubricado, lo que se traduce, entre otras cosas, en un deficiente precintado de la bolsa. La fabricación del compartimento de polvo habitualmente requiere una etapa de compactación. La compactación del polvo produce una bolsa con una forma y estética mejores si se realiza con el polvo ligeramente húmedo. El supresor de las jabonaduras o el otro aglutinante líquido también reducen la segregación del polvo. Sin embargo, si el supresor de las jabonaduras está situado únicamente en el compartimento de polvo, puede ser suministrado a la solución de lavado más tarde que los componentes del compartimento de líquido, dando lugar a la formación de jabonaduras, no sólo afectando a la capacidad limpiadora sino también posiblemente generando fugas de agua desde el lavavajillas. Se ha descubierto de forma sorprendente que pueden obtenerse bolsas que tienen un perfil de estabilidad óptimo y proporcionan una limpieza y un acabado óptimos colocando una parte del supresor de las jabonaduras en el compartimento de líquido y otra parte en el compartimento de polvo. Una bolsa preferida comprende óxido de amina y supresor de las jabonaduras en una relación de peso de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 1:6 en el compartimento de líquido y de aproximadamente 1% a aproximadamente 5% en peso de la composición polvo de supresor de las jabonaduras en el compartimento de polvo. La relación de peso entre la composición polvo y la composición líquida es de aproximadamente 30:1 a aproximadamente 1:30, preferiblemente de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 5:1.

Según otro aspecto de la invención, se proporciona una premezcla tensioactiva adecuada para su uso en la preparación de las composiciones detergentes de la invención. La premezcla tensioactiva comprende un óxido de amina y un disolvente seleccionado de 1,4-ciclohexano dimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol y mezclas de los mismos. El disolvente del óxido de amina está preferiblemente en una relación de peso de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 0,5:2, preferiblemente de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:2 y más preferiblemente de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 2:2. Una premezcla tensioactiva que comprende este elevado nivel de tensioactivo de tipo óxido de amina es especialmente útil para formular composiciones detergentes líquidas concentradas o compactas.

Según otro aspecto de la invención, se proporciona un proceso para fabricar la premezcla tensioactiva que se utiliza para preparar las composiciones detergentes de la invención, haciendo reaccionar una amina terciaria con una solución acuosa de peróxido de hidrógeno en presencia de disolvente para obtener el tensioactivo de tipo óxido de amina resultante. El producto obtenido mediante este proceso es compatible con materiales de bolsa, cápsula y bolsita y mejora la disolución de los materiales en el agua.

También se proporciona otro proceso para fabricar la premezcla tensioactiva que se utiliza para preparar las composiciones detergentes de la invención, mezclando una solución acuosa de óxido de amina con un disolvente para el mismo y después eliminando el agua de la mezcla resultante. Este proceso permite producir la premezcla tensioactiva que se utiliza para preparar las composiciones detergentes de la invención partiendo de materiales comerciales fácilmente disponibles.

Según el aspecto final de la invención, se proporciona el uso de los productos detergentes de dosis unitaria para lavavajillas descritos anteriormente en la presente memoria.

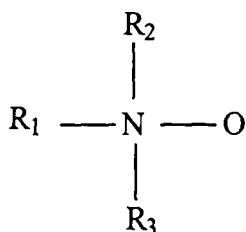
Descripción detallada de la invención

La presente invención contempla composiciones detergentes que comprenden un tensioactivo de tipo óxido de amina y un disolvente para el mismo. Las formas de dosis unitaria que contienen composiciones detergentes y los procesos para fabricar una premezcla para su uso en dichas composiciones también están contemplados en la presente memoria.

Los ingredientes de las composiciones detergentes de la invención se describen a continuación en la presente memoria:

Óxido de amina

Los óxidos de amina adecuados para las composiciones detergentes de la invención tienen la fórmula:



donde R_1 se selecciona de grupos alquilo, hidroxialquilo, acilamidopropilo y alquilfenilo, o mezclas de los mismos, que contienen una media de al menos 12, preferiblemente de 13 a 17, más preferiblemente de 14 a 16, átomos de carbono en el resto alquilo; y R_2 y R_3 son, independientemente entre sí, grupos alquilo C_{1-3} o hidroxialquilo C_{2-3} o un grupo poli(óxido de etileno) que contiene de 1 a 3, preferiblemente 1, grupos óxido de etileno. Especialmente preferidos son los óxido de amina en los que R_1 es un alquilo C_{12-18} y R_2 y R_3 son metilo o etilo. Los óxidos de amina preferidos para su uso en la presente invención son el óxido de tetradecil dimetil amina, el óxido de hexadecil dimetil amina y mezclas de los mismos.

El óxido de amina está de forma típica presente a un nivel total de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 12% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5% en peso y con máxima preferencia de aproximadamente 0,3% a aproximadamente 3% en peso, de la composición. En realizaciones multi-compartimento el nivel de óxido de amina es de aproximadamente 3% a aproximadamente 12%, preferiblemente de aproximadamente 5% a aproximadamente 9%, en peso de la composición detergente en forma líquida.

Disolvente

Un disolvente para el óxido de amina es una sustancia con capacidad para disolver y mantener disuelto el óxido de amina en condiciones de almacenamiento. Los disolventes utilizados en la presente invención preferiblemente evitan la formación de fase de gel y facilitan la disolución del óxido de amina en la solución de lavado. Los disolventes de uso en la presente invención se seleccionan de alquilenos C_3 a C_{10} y dioles de polialquileno y mezclas de los mismos. Los disolventes preferidos de uso en la presente invención son dioles C_5 a C_{10} cíclicos o no cíclicos preferiblemente seleccionados de 1,4-ciclohexano dimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol y mezclas de los mismos. Otros disolventes preferidos de uso en la presente invención son los propilenglicoles, especialmente el dipropilenglicol.

Otros ingredientes adecuados para su uso en la presente invención se describen más adelante en la presente memoria. Estos ingredientes pueden utilizarse en las composiciones detergentes líquidas de la invención y también pueden utilizarse en composiciones sólidas detergentes en el caso de realizaciones multicompartimento.

Tensioactivo

Las composiciones y los productos de la invención pueden comprender otros tensioactivos además de los tensioactivos de tipo óxido de amina. El tensioactivo adicional es preferiblemente poco espumante por sí mismo o junto con otros componentes (es decir supresor de las jabonaduras). Los tensioactivos adecuados en la presente invención incluyen tensioactivos aniónicos tales como alquilsulfatos, alquiléter sulfatos, alquilbenceno sulfonatos, alquil gliceril sulfonatos, alquil y alquenil sulfonatos, alquil etoxi carboxilatos, N-acilsarcosinatos, N-acil tauratos y alquil succinatos y sulfosuccinatos, en los que el resto alquilo, alquenilo o acilo es C_5 - C_{20} , preferiblemente C_{10} - C_{18} lineal o ramificado; tensioactivos catiónicos tales como ésteres clorados (US-4228042, US-4239660 y US-4260529) y tensioactivos de tipo mono N-alquil o alquenil C_6 - C_{16} amonio en los que las posiciones N restantes están sustituidas con grupos metilo, hidroxietilo o hidroxipropilo; tensioactivos no iónicos de puntos de enturbiamiento bajo y alto y mezclas de los mismos, incluyendo tensioactivos no iónicos alcoxilados (especialmente derivados etoxilados de alcoholes C_6 - C_{18} primarios), alcoholes etoxilados-propoxilados (por ejemplo, Poly-Tergent® SLF18 de BASF), alcoholes polioxialquilados terminalmente protegidos con grupos epoxi (por ejemplo, Poly-Tergent® SLF18B de BASF, ver WO-A-94/22800), tensioactivos de tipo alcohol polioxialquilado terminalmente protegidos con grupos éter y compuestos poliméricos de bloque de polioxietileno-polioxipropileno tales como PLURONIC®, REVERSED PLURONIC® y TETRONIC® de BASF-Wyandotte Corp., Wyandotte, Michigan; tensioactivos anfóteros tales como los tensioactivos de tipo alquil anfocarboxílicos como Miranol™ C2M; y tensioactivos de ion híbrido tales como las betaínas y sultaínas; y mezclas de los mismos. Los tensioactivos adecuados en la presente invención se describen, por ejemplo, en las patentes US-3.929.678, US-4.259.217, EP-A-0414 549, WO-A-93/08876 y WO-A-93/08874. De forma típica, los tensioactivos están presentes a un nivel de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 30% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 10% en peso y más preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 5% en peso, de la composición. Los tensioactivos preferidos de uso en la presente invención son aquellos que son poco espumantes e incluyen tensioactivos no iónicos de bajo punto de enturbiamiento y mezclas de tensioactivos más espumantes con tensioactivos no iónicos de bajo punto de enturbiamiento que actúan como supresores de las jabonaduras para los mismos.

Aditivo reforzante de la detergencia

Los aditivos reforzantes de la detergencia adecuados para su uso en las composiciones o los productos detergentes de la invención incluyen los aditivos reforzantes de la detergencia que forman complejos hidrosolubles de iones de dureza (reforzante de la detergencia secuestrante) tales como citratos y polifosfatos, por ejemplo tripolifosfato de sodio y tripolifosfato de sodio hexahidratado, tripolifosfato de potasio y sales tripolifosfato mixtas de potasio y sodio y aditivos reforzantes de la detergencia que forman precipitados de dureza (reforzante de la detergencia precipitante) tales como los carbonatos, por ejemplo el carbonato de sodio. El aditivo reforzante de la detergencia está de forma típica presente a un nivel de aproximadamente 30% a aproximadamente 80%, preferiblemente de aproximadamente 40% a aproximadamente 70%, en peso de la composición. También se prefiere que la relación entre el reforzante de la detergencia secuestrante y el reforzante de la detergencia precipitante sea de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1, preferiblemente de aproximadamente 8:1 a 2:1.

Silicatos

Los silicatos adecuados para su uso en las composiciones o los productos detergentes de la invención incluyen aditivos reforzantes de la detergencia parcialmente solubles o insolubles en agua tales como los silicatos laminares cristalinos (EP-A-0164514 y EP-A-0293640) y los aluminosilicatos, incluidas las zeolitas A, B, P, X, HS y MAP.

También se pueden usar en la presente invención silicatos sódicos amorfos con una relación $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de 1,8 a 3,0, preferiblemente de 1,8 a 2,4 y con máxima preferencia de 2,0, aunque desde el punto de vista de la estabilidad durante el almacenamiento prolongado son muy preferidas las composiciones que contienen menos de aproximadamente 22%, preferiblemente menos de aproximadamente 15%, de silicato total (amorfo y cristalino).

Enzima

Las enzimas preferidas para su uso en las composiciones o los productos detergentes de la invención incluyen enzimas proteolíticas tales como Esperase®, Alcalase®, Durazym® y Savinase® (Novo) y Maxatase®, Maxacal®, Properase® y Maxapem® (Gist-Brocades). Otras enzimas adecuadas para su uso en la presente invención incluyen las celulasas bacterianas y fúngicas tales como Carezyme y Celluzyme (Novo Nordisk A/S); peroxidasas; lipasas tales como Amano-P (Amano Pharmaceutical Co.), M1 Lipase® y Lipomax® (Gist-Brocades) y Lipolase® y Lipolase Ultra® (Novo); cutinasas; α y β amilasas tales como Purafect Ox Am® (Genencor) y Termamyl®, Ban®, Fungamyl®, Duramyl® y Natalase® (Novo); pectinasas; y mezclas de las mismas. Las enzimas se añaden preferiblemente en la presente invención en forma de pellets, granulados o cogranulados a niveles de forma típica en el intervalo de aproximadamente 0,0001% a aproximadamente 4% de enzima pura en peso de la composición.

Agente blanqueante

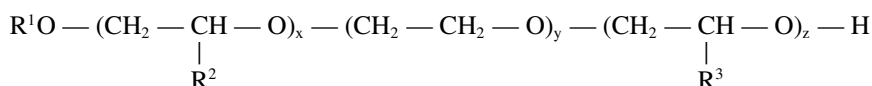
Los agentes blanqueantes adecuados para su uso en las composiciones o los productos detergentes de la invención incluyen blanqueantes clorados y liberadores de oxígeno, especialmente sales inorgánicas perhidratadas tales como perborato sódico monohidratado y tetrahidratado y percarbonato sódico opcionalmente recubierto para proporcionar una velocidad de liberación controlada (ver, por ejemplo, GB-A-1466799 sobre recubrimientos de sulfato/carbonato), peroxiácidos orgánicos preformados y mezclas de los mismos con precursores de blanqueador peroxiácido orgánicos y/o catalizadores del blanqueador que contienen metal de transición (especialmente manganeso o cobalto). Las sales perhidratadas inorgánicas se incorporan de forma típica a niveles en el intervalo de aproximadamente 1% a aproximadamente 40% en peso, preferiblemente de aproximadamente 2% a aproximadamente 30% en peso y más preferiblemente de aproximadamente 5% a aproximadamente 25% en peso, de la composición. Para su uso en la presente invención como parte de la fuente de carbonato se prefiere el percarbonato sódico. Los precursores de blanqueador peroxiácido preferidos de uso en la presente invención incluyen precursores de ácido perbenzoico y de ácido perbenzoico sustituido; precursores de peroxiácido catiónicos; precursores de ácido peracético, tales como TAED, acetoxibenceno sulfonato sódico y pentaacetilglucosa; precursores de ácido pernonanoico, tales como 3,5,5-trimetilhexanoiloxibenceno sulfonato sódico (iso-NOBS) y nonanoiloxibenceno sulfonato sódico (NOBS); precursores de peroxiácido de alquilo sustituidos con amida (EP-A-0170386) y precursores de peroxiácido de benzoxacina (EP-A-0332294 y EP-A-0482807). Los precursores del blanqueador se incorporan de forma típica a niveles en el intervalo de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 25%, preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 10%, en peso de la composición, mientras que los propios peroxiácidos orgánicos preformados se incorporan de forma típica a niveles en el intervalo de 0,5% a 25% en peso, más preferiblemente de 1% a 10% en peso, de la composición. Los catalizadores del blanqueador preferidos de uso en la presente invención incluyen el triazaciclonoanano de manganeso y complejos relacionados (US-4246612, US-5227084); la bispiridilamina de Co, Cu, Mn y Fe y complejos relacionados (US-5114611) y el acetato de pentamina cobalto(III) y complejos relacionados (US-4810410). Los agentes blanqueantes se incorporan preferiblemente en las composiciones detergentes en forma sólida.

Tensioactivos no iónicos de punto de enturbiamiento bajo y supresores de las jabonaduras

Los supresores de las jabonaduras adecuados para su uso en las composiciones o los productos detergentes de la invención incluyen tensioactivos no iónicos que tienen un punto de enturbiamiento bajo. La expresión “punto de enturbiamiento”, en la presente memoria, es una propiedad bien conocida de los tensioactivos no iónicos como consecuencia de que el tensioactivo se hace menos soluble a medida que aumenta la temperatura, denominándose “punto

de enturbiamiento” a la temperatura a la cual se observa la aparición de una segunda fase (véase Kirk Othmer, págs. 360-362). En la presente memoria, un tensioactivo no iónico de “punto de enturbiamiento bajo” se define como un ingrediente de un sistema tensioactivo no iónico que tiene un punto de enturbiamiento de menos de 30°C, preferiblemente de menos de aproximadamente 20°C e incluso más preferiblemente de menos de aproximadamente 10°C y con máxima preferencia de menos de aproximadamente 7,5°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, alcoholes etoxilados-propoxilados (p. ej., Poly-Tergent® SLF18 de BASF) y alcoholes polioxialquilados terminalmente protegidos con grupos epoxi (p. ej., la serie BASF Poly-Tergent® SLF18B de tensioactivos no iónicos, como se describe, por ejemplo, en la patente US-5.576.281).

Los tensioactivos de punto de enturbiamiento bajo preferidos son los supresores de las jabonaduras polioxialquilados terminalmente protegidos con grupos éter que tienen la fórmula:



en donde R¹ es un hidrocarburo alquílico lineal que tiene un promedio de aproximadamente 7 a aproximadamente 12 átomos de carbono, R² es un hidrocarburo alquílico lineal de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, R³ es un hidrocarburo alquílico lineal de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, x es un número entero de aproximadamente 1 a aproximadamente 6, y es un número entero de aproximadamente 4 a aproximadamente 15 y z es un número entero de aproximadamente 4 a aproximadamente 25.

Otros tensioactivos no iónicos de punto de enturbiamiento bajo son los tensioactivos polioxialquilados terminalmente protegidos con grupos éter que tienen la fórmula:



en donde R_I se selecciona del grupo que consiste en radicales de hidrocarburos alifáticos o aromáticos, sustituidos o no sustituidos, saturados o insaturados, lineales o ramificados que tienen de aproximadamente 7 a aproximadamente 12 átomos de carbono; R_{II} puede ser igual o diferente y se selecciona, independientemente entre sí, del grupo que consiste en alquilenos C₂-C₇ ramificado o lineal en cualquier molécula dada; n es un número de 1 a aproximadamente 30 y R_{III} se selecciona del grupo que consiste en:

- (i) un anillo heterocíclico sustituido o no sustituido de 4 a 8 elementos que contiene de 1 a 3 heteroátomos; y
- (ii) radicales hidrocarbonados alifáticos o aromáticos, cíclicos o no cíclicos, sustituidos o no sustituidos, saturados o insaturados, lineales o ramificados que tienen de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono;
- (b) con la condición de que cuando R² es (ii) entonces: (A) al menos uno de R¹ es distinto de alquilenos C₂ a C₃ o (B) R² tiene de 6 a 30 átomos de carbono y además con la condición de que cuando R² tiene de 8 a 18 átomos de carbono, R es distinto a alquilo C₁ a C₅.

Otros componentes adecuados para su uso en las composiciones o los productos detergentes de la invención incluyen polímeros orgánicos que tienen propiedades de dispersión, antirre deposición, liberación de suciedad u otras propiedades de detergencia de la invención a niveles de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 30%, preferiblemente de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 15% y con máxima preferencia de aproximadamente 1% a aproximadamente 10%, en peso de la composición. Los polímeros antirre deposición preferidos en la presente invención incluyen los polímeros que contienen ácido acrílico, tales como Sokalan PA30, PA20, PA15, PA10 y Sokalan CP10 (BASF GmbH), Acusol 45N, 480N, 460N (Rohm and Haas), copolímeros de ácido acrílico/ácido maleico, tales como Sokalan CP5 y copolímeros acrílicos/metacrílicos. Los polímeros anti-incrustación preferidos incluyen polímeros sulfonados tales como Alcosperse 240. Los polímeros para la liberación de la suciedad preferidos en la presente invención incluyen alquilcelulosas e hidroxialquilcelulosas (US-4.000.093), polioxietilenos, polioxipropilenos y copolímeros de los mismos, y polímeros no iónicos y aniónicos basados en ésteres de tereftalato de etilenglicol, propilenglicol y mezclas de los mismos.

Los secuestrantes de metal pesado y los inhibidores del crecimiento cristalino son adecuados para su uso en los detergentes de la invención a niveles generalmente de aproximadamente 0,005% a aproximadamente 20%, preferiblemente de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10%, más preferiblemente de aproximadamente 0,25% a aproximadamente 7,5% y con máxima preferencia de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 5%, en peso de la composición, por ejemplo dietilentriamino penta (metilen fosfonato), etilendiamino tetra(metilen fosfonato), hexametilendiamino tetra(metilen fosfonato), etilen difosfonato, hidroxietileno-1,1-difosfonato, nitrilotriacetato, etilendiamino-tetracetato, etilendiamino-N,N'-disuccinato en sus formas de sal y ácido libre.

ES 2 278 877 T3

Las composiciones detergentes de la presente invención pueden contener un inhibidor de la corrosión tal como agentes orgánicos de recubrimiento de plata a un nivel de aproximadamente 0,05% a aproximadamente 10%, preferiblemente de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5%, en peso de la composición (especialmente parafinas tales como Winog 70 comercializado por Wintershall, Salzbergen, Alemania), compuestos inhibidores de la corrosión que contienen nitrógeno (por ejemplo benzotriazol y benzimidazol, ver GB-A-1137741) y compuestos de Mn (II), especialmente sales de Mn(II) de ligandos orgánicos a niveles de aproximadamente 0,005% a aproximadamente 5%, preferiblemente de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 1% y más preferiblemente de aproximadamente 0,02% a aproximadamente 0,4%, en peso de la composición.

Otros componentes adecuados para las composiciones o los productos detergentes de la invención incluyen colorantes, compuestos hidrosolubles de bismuto tales como acetato de bismuto y citrato de bismuto, a niveles de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 5%, estabilizantes de enzimas tales como ion calcio, ácido bórico, propilenglicol y eliminadores de blanqueante clorado a niveles de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 6%, dispersantes de jabón calcáreo (ver WO-A-93/08877), supresores de las jabonaduras (ver WO-93/08876 y EP-A-0705324), inhibidores de la transferencia de colorantes poliméricos, abrillantadores ópticos, perfumes, cargas y arcilla.

Las composiciones detergentes líquidas pueden contener pequeñas cantidades de alcoholes primarios de bajo peso molecular tales como metanol, etanol, propanol e isopropanol que pueden utilizarse en el detergente líquido de la presente invención. Otros disolventes vehículo adecuados utilizados en pequeñas cantidades incluyen glicerol, etilenglicol, sorbitol y mezclas de los mismos.

Material en forma de bolsa

Las bolsas son bolsas de doble compartimento.

La bolsa está preferiblemente fabricada con un material que es soluble o dispersable en agua y tiene una hidrosolubilidad de al menos 50%, preferiblemente de al menos 75% o incluso de al menos 95%, medida mediante el método descrito en la presente memoria después de utilizar un filtro de vidrio con un tamaño de poro máximo de 20 micrómetros.

Se añaden $50 \pm 0,1$ gramos de material en forma de bolsa a un vaso de precipitados de 400 mL pesado previamente y después 245 ± 1 mL de agua destilada. Se agita la mezcla vigorosamente en un agitador magnético ajustado a 63 rad/s (600 r/min), durante 30 minutos. A continuación, la mezcla se filtra a través de un filtro plegado cualitativo de vidrio sinterizado con un tamaño de poro como el definido más arriba (máx. 20 micrómetros). El agua se elimina del filtrado recogido mediante cualquier método convencional y se determina el peso del material restante (que es la fracción disuelta o dispersa). A continuación se calcula el % de solubilidad o de dispersabilidad.

Los materiales en forma de bolsa preferidos son los materiales poliméricos, preferiblemente polímeros que se conforman en una película u hoja. La bolsa puede, por ejemplo, ser obtenida mediante moldeado, moldeado por soplado, extrusión o extrusión por soplado del material polimérico, como es conocido en la técnica.

Los polímeros, copolímeros o derivados de los mismos preferidos adecuados para su uso como material en forma de bolsa se seleccionan de polialcoholes vinílicos, polivinilpirrolidona, óxidos de polialquileño, acrilamida, ácido acrílico, celulosa, éteres de celulosa, ésteres de celulosa, amidas de celulosa, poli(acetatos de vinilo), ácidos y sales policarboxílicos, poliaminoácidos o péptidos, poliamidas, poliacrilamida, copolímeros de ácidos maleico/acrílico, polisacáridos incluyendo almidón y gelatina, gomas naturales, como xantano y carragenato. Más preferiblemente, los polímeros se seleccionan de poliácridatos y copolímeros de acrilato hidrosolubles, metilcelulosa, carboximetilcelulosa sódica, dextrina, etilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropil metilcelulosa, maltodextrina, polimetacrilatos y con máxima preferencia se seleccionan de poli(alcoholes vinílicos), copolímeros de poli(alcohol vinílico) e hidroxipropil metilcelulosa (HPMC) y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el nivel de polímero en el material en forma de bolsa, por ejemplo, un polímero de PVA, es de como mínimo 60%.

También pueden utilizarse mezclas de polímeros. Esto puede ser especialmente beneficioso para controlar las propiedades mecánicas o de disolución del compartimento o bolsa en función de su aplicación y de las necesidades. Por ejemplo, puede preferirse que en el material del compartimento esté presente una mezcla de polímeros, en donde un material polimérico puede tener una mayor solubilidad en agua que otro material polimérico y/o un material polimérico puede tener una resistencia mecánica mayor que otro material polimérico. Puede ser preferible utilizar una mezcla de polímeros con diferentes pesos moleculares promedios en peso, por ejemplo una mezcla de PVA o de un copolímero del mismo con un peso molecular promedio en peso de 10.000-40.000, preferiblemente de aproximadamente 20.000, y de PVA o de un copolímero del mismo con un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 100.000 a 300.000, preferiblemente de aproximadamente 150.000.

También son útiles las composiciones de mezclas de polímeros que, por ejemplo, comprenden una mezcla de polímeros hidrolíticamente degradables e hidrosolubles como la polilactida y el poli(alcohol vinílico), obtenida mezclando polilactida y poli(alcohol vinílico), comprendiendo de forma típica de 1% a 35% en peso de polilactida y aproximadamente de 65% a 99% en peso de poli(alcohol vinílico), si se desea que el material sea dispersable o soluble en agua. Puede preferirse que el PVA presente en la película esté hidrolizado de 60% a 98%, preferiblemente de 80% a 90%, para mejorar la disolución del material.

Los materiales en forma de bolsa más preferidos son películas de PVA conocidas con la marca Monosol M8630 y comercializadas por Chris-Craft Industrial Products of Gary, Indiana, EE.UU y películas de PVA con las correspondientes características de solubilidad y deformabilidad. Otras películas adecuadas para su uso en la presente invención incluyen películas conocidas con la marca comercial PT o la serie K de las películas suministradas por Aicello o la película VF-HP suministrada por Kuraray.

La película hidrosoluble de la presente invención puede comprender otros aditivos, además del polímero o del material polimérico. Por ejemplo, puede resultar beneficioso añadir plastificantes, por ejemplo glicerol, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, sorbitol y mezclas de los mismos, agua adicional o coadyuvantes de la disgregación. Puede ser útil que la propia bolsa o la propia película hidrosoluble comprenda un aditivo detergente que se libere al agua de lavado como, por ejemplo, agentes poliméricos orgánicos para liberar la suciedad, dispersantes o inhibidores de la transferencia de colorantes.

Proceso para fabricar la premezcla tensioactiva

Una amina terciaria se oxida con una solución acuosa de peróxido de hidrógeno en presencia de un disolvente seleccionado de 1,4-ciclohexano dimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol y mezclas de los mismos. Un disolvente preferido para su uso en este proceso es el 1,4-ciclohexano dimetanol. Las aminas terciarias adecuadas para el proceso de la invención pueden ser las descritas en US-5.130.488, columna 2, líneas 29-5 L. La solución acuosa de peróxido de hidrógeno debería ser lo más concentrada posible para obtener un producto final con un contenido de agua mínimo, aunque hay que tener en cuenta la seguridad a la hora de elegir la concentración de la solución. Por tanto, las soluciones de peróxido de hidrógeno de uso en la presente invención tendrían una concentración de al menos 30%, preferiblemente de al menos 40%, en peso. La amina terciaria y el peróxido de hidrógeno están preferiblemente en una relación molar de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 2:1 y preferiblemente de aproximadamente 1:1,1 a aproximadamente 1:1,3.

El disolvente puede estar presente durante la reacción. Sin embargo, se prefiere generalmente garantizar una cantidad mínima del disolvente utilizado iniciando la reacción en ausencia del disolvente y añadiendo después este gradualmente durante la reacción sólo en la medida en que sea necesario para mantener la mezcla de reacción fluida y agitable. Preferiblemente la viscosidad de la mezcla debería mantenerse por debajo de 30.000 mPa.s, más preferiblemente por debajo de 10.000 mPa.s e incluso más preferiblemente por debajo de 1.000 mPa.s, medida en las condiciones de proceso. La medición puede realizarse en línea o tomando una muestra de la mezcla correspondiente y midiendo la viscosidad a la temperatura de la reacción y a la velocidad de cizalla correspondiente a las condiciones de agitación del proceso, utilizando, por ejemplo, un reómetro Contraves con placa paralela de 40 mm de diámetro.

La premezcla tensioactiva puede ser utilizada de forma ventajosa en un amplio intervalo de productos detergentes, incluyendo productos para lavado de vajillas manual y automático, champús, productos para lavado de ropa y productos limpiadores para superficies duras. La premezcla puede ser utilizada de forma eficiente en productos líquidos anhidros o también puede ser fácilmente secada y convertida en polvo para su uso en productos sólidos. Por su baja viscosidad la premezcla tensioactiva es fácilmente procesable y su compatibilidad con la mayoría de los ingredientes detergentes permite una gran flexibilidad de formulación.

De forma alternativa, la premezcla tensioactiva de la invención puede realizarse mezclando una solución acuosa de óxido de amina con un disolvente seleccionado de 1,4-ciclohexano dimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol y mezclas de los mismos, preferiblemente 1,4-ciclohexano dimetanol, y después eliminando el agua de esta mezcla. El agua puede ser eliminada mediante secado, por ejemplo secado por pulverización o evaporación.

Ejemplos

Abreviaturas utilizadas en los Ejemplos

En los ejemplos, las identificaciones del componente abreviado tienen los siguientes significados:

Carbonato:	Carbonato sódico
STPP:	Tripolifosfato sódico
Silicato:	Silicato sódico amorfo ($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ = de 2:1 a 4:1)
Alcosperse 240:	Polímero sulfonado comercializado por Alco Chemical, 40-45% de sólidos
PCO:	Percarbonato sódico de fórmula nominal $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$
TAED:	Tetraacetiletildiamina
Amilasa:	α -amilasa comercializada por Novo Nordisk A/S

ES 2 278 877 T3

Proteasa:	Proteasa comercializada por Novo Nordisk A/S
SLF18:	Tensioactivo poco espumante comercializado por BASF
LF404:	Tensioactivo poco espumante comercializado por BASF
C ₁₄ AO:	Óxido de tetradecil dimetilamina
C ₁₆ AO:	Óxido de hexadecil dimetilamina
CHDM:	1,4-ciclohexanodimetanol

En los siguientes ejemplos todos los niveles se expresan en gramos.

Ejemplos 1 a 6

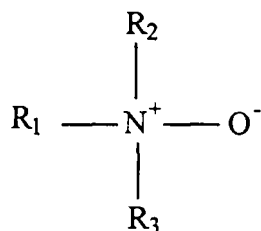
Las composiciones de los ejemplos 1 a 5 son comparativas y la composición del ejemplo 6 es según la invención. Las composiciones de los ejemplos 1 a 6 se realizan en forma de bolsas de PVA de dos compartimentos. El primer compartimento contiene una composición sólida y el segundo compartimento contiene una composición líquida. El material en forma de bolsa está realizado con una película Monosol M8630 suministrada por Chris-Craft Industrial Products. La composición líquida se prepara añadiendo la premezcla de óxido de amina/disolvente al disolvente adicional y después añadiendo el resto de los componentes. El óxido de amina y el disolvente (1,4-ciclohexano dimetanol o dipropilenglicol) están en una relación de peso de 3,35:1, en la premezcla.

Ejemplo	1	2	3	4	5	6
<u>Composición sólida</u>						
STPP	10,0	10,0	10,0	10,5	9,5	10,0
Silicato	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Carbonato	2,0	2,0	2,0	2,0	2,5	2,0
Alcosperse 240			1,0	1,0	1,0	1,0
C ₁₆ AO	0,2					
C ₁₄ AO						
SLF18	1,0					0,80
LF404						
PCO	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
TAED	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Amilasa	0,4		0,4	0,4	0,4	0,35
Proteasa	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,55
Perfume	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Total	18,15 g	16,6 g	19,15 g	19,65 g	19,15 g	18,5 g
<u>Composición líquida</u>						
CHDM			0,1	0,75	0,8	
DPG	0,8	0,5	0,65			0,79
C ₁₆ AO	0,2		0,2		0,2	
C ₁₄ AO		0,3		0,2		0,15
SLF18			1,0	1,0		0,95
LF404					0,8	
Alcosperse 240	0,8	0,9				
Amilasa		0,4				
Tinte	0,1	0,1	0,05	0,05	0,1	0,01
Total	1,9 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g	1,9 g	1,9 g

REIVINDICACIONES

1. Un producto detergente en forma de bolsa de doble compartimento de polvo/líquido en donde el compartimento de líquido comprende una composición detergente en forma de líquido que contiene menos de 10% de agua libre en peso de la composición detergente y que comprende una premezcla de un tensioactivo de tipo óxido de amina y un disolvente para el mismo seleccionado de alquilenos C_3 a C_{10} y dioles de polialquilenos y mezclas de los mismos y un supresor de las jabonaduras, y la composición polvo comprende un blanqueador detergente y un supresor de las jabonaduras.

2. Un producto detergente según la reivindicación 1, en el que el tensioactivo de tipo óxido de amina tiene la fórmula:



donde R_1 se selecciona de grupos alquilo, hidroxialquilo, acilamidopropilo y alquilfenilo que contienen una media de al menos 12 átomos de carbono en el resto alquilo; y R_2 y R_3 se seleccionan, independientemente entre sí, de grupos alquilo C_{1-3} y/o hidroxialquilo C_{2-3} y grupos poli(óxido de etileno) que contienen de 1 a 3, preferiblemente 1, unidades óxido de etileno.

3. Un producto detergente según la reivindicación 2, en donde el resto alquilo R_1 del óxido de amina contiene una media de 13 a 17 átomos de carbono.

4. Un producto detergente según la reivindicación 3, en donde el óxido de amina se selecciona de óxido de tetradecil dimetil amina, óxido de hexadecil dimetil amina y mezclas de los mismos.

5. Un producto detergente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el disolvente es un diol C_5 a C_{10} cíclico o no cíclico preferiblemente seleccionado de 1,4-ciclohexano dimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol y mezclas de los mismos.

6. Un producto detergente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el disolvente es un alquilen o polialquilen diol C_3 o C_4 , preferiblemente dipropilenglicol.

7. Una premezcla tensioactiva adecuada para usar en la preparación de la composición detergente de la reivindicación 5, comprendiendo la premezcla tensioactiva un tensioactivo de tipo óxido de amina y un disolvente seleccionado de 1,4-ciclohexano dimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol y mezclas de los mismos.

8. Una premezcla tensioactiva según la reivindicación 7, en donde el tensioactivo de tipo óxido de amina y el disolvente para el mismo están en una relación de peso de 5:1 a 1:2.

9. Un proceso para fabricar la premezcla tensioactiva de las reivindicaciones 7 u 8 que comprende la etapa de hacer reaccionar una amina terciaria con una solución acuosa de peróxido de hidrógeno en presencia del disolvente para el tensioactivo de tipo óxido de amina resultante.

10. Un proceso según la reivindicación 9, en donde la concentración de la solución acuosa de peróxido de hidrógeno es de al menos 40% en peso.

11. Un proceso según las reivindicaciones 9 ó 10, en donde la amina terciaria y el peróxido de hidrógeno están en una relación molar de 1:1 a 2:1.

12. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en donde el nivel de disolvente se ajusta de manera que la mezcla de reacción tenga una viscosidad de menos de 30.000 mPa.s, medida en las condiciones de proceso.

13. Un proceso para fabricar la premezcla tensioactiva de las reivindicaciones 7 u 8, que comprende las etapas de:

- mezclar una solución acuosa de óxido de amina con un disolvente para el mismo; y
- eliminar el agua de la mezcla resultante.