



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 248 050**

⑤① Int. Cl. 7: **C11D 17/00**

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **00909239 .6**

⑧⑥ Fecha de presentación : **23.02.2000**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1157090**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **28.11.2001**

⑤④ Título: **Procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados de agentes de lavado y limpieza multifásicos.**

③⑩ Prioridad: **03.03.1999 DE 199 09 271**  
**13.07.1999 DE 199 32 568**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.03.2006**

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.03.2006**

⑦③ Titular/es:  
**Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**  
**Henkelstrasse 67**  
**40589 Düsseldorf, DE**

⑦② Inventor/es: **Holderbaum, Thomas;**  
**Beaujean, Hans-Josef;**  
**Nitsch, Christian;**  
**Härer, Jürgen;**  
**Semrau, Markus y**  
**Richter, Bernd**

⑦④ Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 248 050 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados de agentes de lavado y limpieza multifásicos.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados multifásicos, pudiendo presentar las fases aisladas una composición diferente. En especial, el procedimiento presentado es apropiado para la obtención de cuerpos moldeados de agentes de lavado y limpieza, como por ejemplo comprimidos de agentes de blanqueo, comprimidos salinos antimanchas, comprimidos de agentes de limpieza para el lavado de la vajilla a máquina, comprimidos de agentes de lavado o comprimidos desendurecedores del agua.

10 Las prensas concéntricas para la obtención de comprimidos a partir de las más diversas sustancias y para los más diversos campos de aplicación son conocidas por el estado de la técnica. En el caso de estas prensas, un disco matriz accionado alrededor de un eje (en la mayor parte de los casos vertical) presenta perforaciones aplicadas en un círculo (matrices), a las que están asignados pares de émbolos de prensado que giran de manera sincrónica con el disco. En este caso, los émbolos de prensado se descenden, o bien se elevan mediante curvas de control y rodillos de presión, 15 de modo que la mezcla cargada en la matriz se compacta y se expulsa. Durante el relleno de los orificios de matriz por medio de un dispositivo de carga apropiado (transportador de carga), el fondo de las matrices se forma mediante el émbolo inferior, dependiendo el volumen de matriz, y con ello la dosificación de mezcla a trabletear, de la altura del émbolo inferior en el orificio de matriz. Tras la carga se compacta la mezcla previa mediante descenso del émbolo superior por medio de un rollo de presión, o bien el movimiento relativo de émbolos de prensado enfrentados, a una altura deseada, presentando las estaciones de prensado modernas una estación de prensa previa y una estación de prensa principal. A continuación del compactado se elevan émbolo superior e inferior, mediante lo cual el comprimido sale de la matriz en un determinado punto de la máquina, y se puede eliminar del disco matriz mediante dispositivos apropiados (rascadores), y alimentar a un canal de descarga. En este proceso, el émbolo superior se eleva generalmente 20 con más intensidad y más rapidez que el émbolo inferior.

Con ayuda de prensas concéntricas conocidas es posible no solo obtener comprimidos de composición bastante homogénea ("monofásicos"); más bien, mediante incorporación de varios transportadores de carga y rodillos de presión, o bien raíles de descarga, son obtenibles también comprimidos multicapa. En este caso no se prensa previamente 30 en absoluto, o se prensa solo ligeramente, la capa introducida en primer lugar, y el prensado final se efectúa después de la carga de la matriz con la mezcla previa para la última capa, para mejorar la cohesión de las capas aisladas. También la obtención de otras distribuciones de fases geométricas, como por ejemplo comprimidos revestidos o comprimidos en forma de anillo/núcleo (en la farmacia denominados habitualmente comprimidos puntuales o comprimidos Bull-eye) se consigue compresas concéntricas convencionales, aplicándose un dispositivo de transferencia y centrado, que inserta un núcleo prensado previamente en las matrices cargadas antes de pensar finalmente la mezcla total. 35

La forma de los orificios de matriz y las superficies de émbolo se puede variar dentro de amplios límites. De este modo, son obtenibles comprimidos esféricos, ovalados y angulares con superficie plana o curvada, o con cantos biselados. 40

De la obtención de baterías es conocida la producción de comprimidos en forma de anillo con la tecnología de prensa concéntrica. En este caso, los anillos de grafito-manganeso a cargar más tarde con un carboncillo se obtienen con un émbolo inferior anular, introduciéndose en las matrices desde abajo un pivote central fijado sólidamente, por el que pasa el émbolo inferior en movimiento ascendente y descendente. En este caso, el émbolo inferior está provisto de dos entalladuras en su parte inferior, que se deslizan en el soporte del pivote central. 45

Respecto a los procedimientos de obtención citados anteriormente existe una extensa literatura, en especial en el campo de aplicación de farmacia. Además de libros de texto sobre tecnología farmacéutica, como "*Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis*", tomo 2, 5ª edición. 1991, editorial Springer Berlín, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest, páginas 938 y siguientes o K. H. Bauer, K.-H. Frömming, C. Führer "*Pharmazeutische Technologie*", 4ª edición 1997, editorial Gustav Fischer Stuttgart, Jena, Lübeck, Ulm, páginas 299 y siguientes existen numerosos monográficos especiales, a modo de ejemplo la obra de tres tomos H. A. Liebermann, L. Lachmann, J. B. Schwartz "*Pharmaceutical Dosage Forms - Tablets*", editorial M. Dekker Inc., New York, 1989. 50

También en la literatura de patentes existe una pluralidad de publicaciones que se ocupan de la obtención de comprimidos multicapa o multifase. De este modo, la patente US 5,158,728 (Sanderson *et al*) da a conocer un dispositivo para el prensado de comprimidos de dos capas, que presentan una forma especial. Los comprimidos de tres capas, que encuentran empleo en la obtención de baterías, se describen en la EP-A-0 307 209 (Sharp). Una prensa concéntrica para el prensado de comprimidos de dos capas se describe también en la solicitud de empleo alemana G 92 08 040.5 U1. Esta prensa presenta una estación de extracción intermedia con un segmento de curva de expulsión ajustable y una vía de descarga, a través de la cual se pueden desviar los comprimidos a un canal deficiente o una estación de ensayo. 55

Los cuerpos moldeados de varias fases, o bien capas, se describen también en el campo de agentes de lavado y limpieza, asignándose un significado elevado a la separación de productos activos en este caso. De este modo, las solicitudes de patente europeas EP 851 023, EP 851 024 y EP 851 025 (todos Unilever) describen comprimidos de dos capas obtenibles por medio de tecnología de prensado convencional, que contienen en la primera capa sustancias de esqueleto, enzimas, un sistema tampón, y opcionalmente agentes de blanqueo, mientras que en una segunda capa 65

## ES 2 248 050 T3

están contenidos agentes de acidificado, así como, opcionalmente, perácidos y/o polímeros antiescalada. Mediante la selección del punto de fusión de las ceras empleadas (35-50°C, o bien 55-70°C) se puede efectuar una liberación de productos activos controlada por temperatura en la segunda capa.

5 Otro procedimiento de obtención para cuerpos moldeados de agentes de lavado y limpieza de dos o más fases se describe en la solicitud de patente alemana no prepublicada DE 198 31 704.2 (Henkel KGaA). Según la enseñanza de este documento se prensa una mezcla previa en forma de partículas para dar cuerpos moldeados que presentan una concavidad. Esta concavidad se carga a continuación con una suspensión o emulsión en fusión constituida por una sustancia envolvente, que presenta un punto de fusión por encima de 30°C, y una o varias sustancias activas dispersadas o suspendidas en la misma, a temperaturas por encima del punto de fusión de la sustancia envolvente, tras lo cual se enfrían, y opcionalmente se tratan de modo subsiguiente los cuerpos moldeados.

15 El procedimiento citado en último lugar permite obtener cuerpos moldeados diferentes a la estructura estratificada convencional. Esta diferenciación óptica subraya por una parte el carácter inconfundible de un producto, por otra parte se consiguen ventajas estéticas, ya que el efecto de reconocimiento en el caso de diferenciación óptica es mayor, mediante lo cual aumenta la aceptación del consumidor.

20 Otros cuerpos moldeados de agentes de lavado, o bien limpieza, se dan a conocer en la GB-A-2 327 949, la EP-A-0 055 100 y la WO-A-00/04122 (estado de la técnica bajo el artículo 54 (3) EPO).

25 Ahora existía la tarea de desarrollar otros procedimientos que permitieran la obtención de cuerpos moldeados de agentes de lavado y limpieza multifásicos. En este caso, estos procedimientos debían ser realizables por una parte de manera económica a escala industrial, y posibilitar una separación de sustancias de contenido incompatibles entre sí, por otra parte, los cuerpos moldeados obtenidos según el procedimiento puesto a disposición debían presentar una medida elevada de resistencia óptica, que aumentara la aceptación del consumidor. Las formas de ejecución de cuerpos moldeados conocidas, como comprimidos multicapa, comprimidos anulares, comprimidos revestidos, comprimidos de dos colores, etc., no entraban en consideración como disolución en este caso.

30 Es objeto de la presente invención un procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados de agentes de lavado y limpieza multifásicos, que comprende los siguientes pasos:

- a) prensado de una mezcla previa en forma de partículas para dar cuerpos moldeados,
- 35 b) aplicación de uno o varios agentes adhesivos, que contienen una o varias sustancias del grupo de ceras o disoluciones salinas concentradas, o disoluciones o bien suspensiones de polímeros hidrosolubles, o bien dispersables en agua, sobre una o varias superficies de los cuerpos moldeados,
- c) aplicación de otra sustancia activa en forma sólida, altamente viscosa o plástica,
- 40 d) tratamiento subsiguiente opcional, conformado adicional, de las sustancias activas aplicadas sobre la superficie del cuerpo moldeado,

situándose la viscosidad de la sustancia activa altamente viscosa en el paso c) por encima de 1 Pa.s.

45 En este caso, el procedimiento según la invención obtiene en el paso a), con tecnología de prensado convencional, cuerpos moldeados mono o polifásicos, sobre los que se aplican otras sustancias activas en los pasos de procedimiento subsiguientes. En este caso -según geometría del cuerpo moldeado generado en el paso a)- las demás sustancias activas se pueden aplicar solo sobre una, sobre varias, o sobre toda la superficie del cuerpo moldeado. En este caso no se imponen límites a la pluralidad de configuraciones, de modo que la sustancia activa adicional se puede aplicar en forma de un mayor volumen o varios volúmenes reducidos. Si se aplican las sustancias activas en forma sólida sobre todas las superficies, y no se efectúa un conformado subsiguiente, el cuerpo moldeado resultante es comparable con una bola de ron, sobre la que se aplican grumos de chocolate.

55 El procedimiento según la invención se explica más detalladamente paso por paso a continuación.

En el paso a), por medio de tecnología de prensado convencional se compacta una mezcla previa, que contiene sustancias de agentes de lavado y limpieza, en una denominada matriz entre dos émbolos para dar un comprimido sólido. Este proceso, que a continuación se denomina tableteado de manera abreviada, se divide en cuatro secciones: dosificación, compactado (conformado elástico), conformado plástico y expulsión.

60 En primer lugar se introduce la mezcla previa en la matriz, determinándose la cantidad de carga, y con ello el peso y la forma del cuerpo moldeado producido mediante el ajuste del émbolo inferior y la forma de la herramienta de prensado. La dosificación constante, también en el caso de conversiones de cuerpo moldeado elevadas, se consigue preferentemente a través de una dosificación volumétrica de mezcla previa. En el desarrollo subsiguiente de tableteado, el émbolo superior está en contacto con la mezcla previa, y se reduce adicionalmente en el sentido del émbolo inferior. En este compactado las partículas de mezcla previa se prensan más estrechamente, descendiendo continuamente el volumen de cavidad dentro de la carga entre los émbolos. A partir de una determinada posición del émbolo superior (y con ello a partir de una determinada presión sobre la mezcla previa), comienza el conformado plástico, en el que

## ES 2 248 050 T3

las partículas fluyen conjuntamente y se llega a la formación del cuerpo moldeado. Según las propiedades físicas de la mezcla previa se descompone también una parte de partículas de mezcla previa, y se llega a un sinterizado de la mezcla previa a presiones aún más elevadas. En el caso de velocidad de prensado creciente, es decir, cantidades de paso elevadas, la fase de conformada elástica se acorta cada vez más, de modo que los cuerpos moldeados producidos pueden presentar cavidades más o menos grandes. En el último paso de tableteado, el cuerpo moldeado acabado se expulsa de la matriz mediante el émbolo inferior, y se transporta mediante dispositivos de transporte subsiguientes. En este momento se determina definitivamente solo el peso de cuerpo de moldeado, ya que los comprimidos pueden modificar aún su forma y tamaño debido a procesos físicos (recuperación elástica, efectos cristalográficos, enfriamiento, etc.).

El tableteado se efectúa en prensas para comprimidos comerciales, que pueden estar equipadas en principio con émbolos simples o dobles. En el último caso se emplea no solo el émbolo superior para la formación de presión, también el émbolo inferior se mueve durante el proceso de prensado sobre el émbolo superior, mientras que el émbolo superior comprime hacia abajo. Para cantidades de producción reducidas se emplean preferentemente prensas para comprimidos excéntricas, en las que el émbolo o los émbolos están fijados a un disco excéntrico, que está montado por su parte en un eje con una determinada velocidad de circulación. El movimiento de este émbolo de prensado es comparable con el modo de trabajo de un motor de cuatro tiempos habitual. El prensado se puede efectuar respectivamente con un émbolo superior e inferior, pero también pueden estar fijados varios émbolos a un disco excéntrico, estando correspondientemente ampliado el número de perforaciones de matriz. Los rendimientos de prensas excéntricas varían de algunos cientos a un máximo de 3000 comprimidos por hora, según tipo.

Para rendimientos mayores se seleccionan prensas para comprimidos concéntricas, en las que está dispuesto un número mayor de matrices en una denominada mesa de matrices. El número de matrices varía entre 6 y 55 según modelo, siendo adquiribles en el comercio también matrices mayores. A cada matriz en la mesa de matrices está asignado un émbolo superior e inferior, pudiéndose desarrollar de nuevo la presión activamente solo mediante el émbolo superior, o bien inferior, pero también mediante ambos émbolos. Las mesa de matrices y el émbolo se mueven en un eje vertical común, llevándose los émbolos a las posiciones para carga, compactado, conformado plástico y expulsión con ayuda de recorridos curvados tipo rieles durante la circulación. En los puntos en los que es necesaria una elevación, o bien un descenso del émbolo, especialmente agravante (carga, compactado, expulsión), se apoyan estos recorridos curvados mediante piezas de baja presión, rieles de tracción inferiores y vías elevadoras. La carga de las matrices se efectúa a través de una instalación de alimentación dispuesta de manera rígida, el denominado tramo de relleno, que está unido a un depósito de reserva para la mezcla previa. La presión sobre la mezcla previa es ajustable individualmente a través de las vías de presión para émbolo superior e inferior, efectuándose el desarrollo de presión mediante la rodadura de paso de las cabezas de émbolos en cilindros prensores regulables.

Las prensas concéntricas se pueden dotar también de dos tramos de carga para el aumento del rendimiento, debiéndose recorrer aún solo un semicírculo para la obtención de un comprimido. Para la obtención de cuerpos moldeados de dos y más capas se disponen varios tramos de carga sucesivamente, sin que se expulse la primera capa, ligeramente prensada antes de la carga subsiguiente. También las prensas para comprimidos concéntricas están equipadas de herramientas simples o múltiples, de modo que, por ejemplo, se utilizan un círculo externo con 50 y un círculo interior con 35 perforaciones simultáneamente para el prensado. Los rendimientos de las modernas prensas para comprimidos concéntricas ascienden a más de un millón de cuerpos moldeados por hora.

Las máquinas de tableteado apropiadas para el paso de procedimiento a) en el ámbito de la presente invención son adquiribles, a modo de ejemplo, en las firmas Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Hofer GmbH, Weil, KILIAN, Köln, KOMAGE, Kell am See KORSCH Pressen AG, Berlín, Mapag Maschinenbau AG, Bern (CH), así como Courtoy N.V., Halle (BE/LU). A modo de ejemplo, es especialmente apropiada la prensa hidráulica de presión doble HPF 630 de la firma LAEIS, D.

En este caso, se pueden elaborar los cuerpos moldeados en forma espacial predeterminada y tamaño predeterminado. Como forma espacial entran en consideración prácticamente todos los acondicionamientos manejables de manera razonable, es decir, a modo de ejemplo la configuración como placa, la forma de vara, o bien barra, cubo, paralelepípedo, y correspondientes elementos espaciales con superficies laterales planas, así como especialmente acondicionamientos cilíndricos con sección transversal circular u ovalada. En este caso, este último acondicionamiento comprende la forma de presentación del comprimido hasta piezas cilíndricas compactas con una proporción de altura respecto a diámetro por encima de 1.

En este caso, los comprimidos porcionados pueden estar configurados respectivamente como elementos aislados separados entre sí, que corresponden a la cantidad de dosificación predeterminada de agentes de lavado y/o limpieza. No obstante, del mismo modo es posible formar comprimidos que unen una pluralidad de tales unidades de masa en un comprimido, estando prevista la fácil separabilidad de unidades porcionadas más reducidas, en especial mediante puntos de rotura controlada predeterminados. Para el empleo de agentes de lavado textiles en máquinas del tipo habitual en Europa, con mecánica dispuesta horizontalmente, puede ser conveniente la formación de piezas prensadas porcionadas como comprimidos en forma de cilindro o paralelepípedo, siendo preferente una proporción diámetro/altura en el intervalo de aproximadamente 0,5 : 2 a 2 : 0,5. Las prensas hidráulicas, prensas excéntricas o prensas concéntricas comerciales son dispositivos apropiados, en especial para la obtención de tales piezas prensadas.

La forma espacial de otra forma de ejecución de cuerpos moldeados está adaptada en sus dimensiones a la cámara de barrido de máquinas lavadoras comerciales, de modo que los cuerpos moldeados se pueden introducir, sin ayuda

## ES 2 248 050 T3

de dosificación, directamente en la cámara de barrido, donde se disuelven durante el proceso de barrido. No obstante, naturalmente también es posible sin problema, y preferente en el ámbito de la presente invención, un empleo de los cuerpos moldeados de agentes de lavado a través de una ayuda de dosificación.

5 Otro cuerpo moldeado preferente, que se puede obtener, tiene una estructura tipo placa o tabla con segmentos alternativamente gruesos largos y delgados cortos, de modo que se pueden romper, e introducir en la máquina, segmentos aislados de esta "pastilla" en los puntos de rotura controlada, que constituyen segmentos cortos delgados. Este principio de agente de lavado en cuerpo moldeado "en forma de pastilla" se puede realizar también en otras formas geométricas, a modo de ejemplo triángulos verticales, que están unidos entre sí únicamente a lo largo de uno de sus lados.

10 No obstante, también es posible no prensar los diferentes componentes para dar un comprimido homogéneo, sino obtener cuerpos moldeados que presentan varias capas, es decir, al menos dos capas. En este caso, también es posible que estas diferentes capas presenten diversas velocidades de disolución. De ello pueden resultar propiedades técnicas de aplicación ventajosas de los cuerpos moldeados. A modo de ejemplo, si en los cuerpos moldeados están contenidos  
15 componente que se influyen negativamente de manera recíproca, es posible integrar un componente en la capa más rápidamente soluble, e incorporar el otro componente en una capa más lentamente soluble, de modo que el primer componente haya reaccionado ya cuando el segundo se disuelve. La estructura estratificada de los cuerpos moldeados se puede efectuar tanto a modo de pila, efectuándose ya entonces un proceso de disolución de la(s) capa(s) interna(s) en los cantos del cuerpo moldeado, si las capas externas no se han disuelto aún completamente, pero también se puede  
20 conseguir un revestimiento completo de la(s) capa(s) interna(s) mediante la(s) capa(s) situada(s) más externamente en cada caso, lo que conduce a una reducción de la disolución prematura de componentes de la(s) capa(s) interna(s).

Tras el prensado, los cuerpos moldeados de agentes de lavado y limpieza presentan una estabilidad elevada. La resistencia a la rotura de cuerpos moldeados cilíndricos se puede registrar a través de la magnitud de medida de  
25 esfuerzo de rotura diametral. Este es determinable según

$$\sigma = \frac{2P}{\pi Dt}$$

30 La mezcla previa a prensar puede contener todas las sustancias de contenido incluidas habitualmente en agentes de lavado y limpieza, variando la composición en dependencia del fin de empleo del cuerpo moldeado posterior. De este modo, los comprimidos de agentes de lavado contienen cantidades más elevadas de agentes tensioactivos que los comprimidos de agentes de limpieza para el lavado de la vajilla a máquina, mientras que los comprimidos  
35 de agentes de blanqueo y comprimidos desendurecedores del agua se formulan habitualmente exentos de agentes tensioactivos. También la cantidad y tipo de sustancias de esqueleto, agentes de blanqueo, etc., puede variar según el fin de empleo deseado. Independientemente del fin de empleo, la mayor parte de cuerpos moldeados de agentes de lavado y limpieza contienen una o varias sustancias del grupo de adyuvantes. En los cuerpos moldeados de agentes de lavado y limpieza obtenidos en el paso a) del procedimiento según la invención pueden estar contenidas todas  
40 las sustancias de esqueleto empleadas habitualmente en agentes de lavado y limpieza, es decir, en especial zeolitas, silicatos, carbonatos, coadyuvantes orgánicos y también los fosfatos.

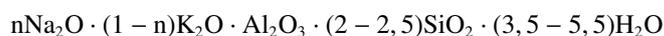
Los silicatos sódicos cristalinos, estratificados, poseen la fórmula general  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , significando M sodio o hidrógeno, siendo x un número de 1,9 a 4, e y un número de 0 a 20, y siendo valores preferentes para x 2, 3 o  
45 4. Se describen tales silicatos estratificados, a modo de ejemplo, en la solicitud de patente europea EP-A-0 164 514. Los silicatos estratificados cristalinos preferentes de la fórmula indicada son aquellos en los que M representa sodio, y x adopta los valores 2 o 3. En especial son preferentes disilicatos  $\beta$ -, como también  $\delta$ -sódicos  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , y  $\text{H}_2\text{O}$ , pudiéndose obtener disilicato  $\beta$ -sódico, a modo de ejemplo, según el procedimiento que se describe en la solicitud de patente internacional WO-A-91/08171.

50 También son empleables silicatos sódicos amorfos con un módulo  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  de 1 : 2 a 1 : 3,3, preferentemente de 1 : 2 a 1 : 2,8, y en especial de 1 : 2 a 1 : 2,6, que están retardados en disolución, y presentan propiedades de lavado secundarias. El retraso de disolución frente a silicatos sódicos amorfos convencionales se puede provocar en este caso de diversas maneras, a modo de ejemplo mediante tratamiento superficial, mezclado, compactado/prensado, o  
55 mediante sobresecado. En el ámbito de esta invención se entiende bajo el concepto "amorfo" también "amorfo según rayos X". Es decir, que los silicatos no proporcionan reflejos de rayos X nítidos, como son típicos para sustancias cristalinas, sino en todo caso uno o varios máximos de radiación X dispersada, que presentan una anchura de varias unidades de grado del ángulo de difracción en experimentos de difracción de rayos X. No obstante, se puede llegar  
60 fácilmente incluso a propiedades adyuvantes especialmente buenas si las partículas de silicato proporcionan máximos de difracción difusos, o incluso nítidos, en experimentos de difracción de rayos X. Esto se debe interpretar de modo que los productos presentan intervalos microcristalinos de magnitud 10 hasta algunos cientos de nm, siendo preferentes valores hasta un máximo de 50 nm, y en especial hasta un máximo de 20 nm. Tales silicatos denominados amorfos según rayos X, que presentan igualmente un retraso de disolución frente a los vidrios solubles convencionales, se describen, a modo de ejemplo, en la solicitud de patente alemana DE-A-44 00 024. En especial son preferentes  
65 silicatos prensados/compactados, silicatos amorfos compuestos y silicatos amorfos sobresecados.

La zeolita empleada, finamente cristalina, sintética, y que contiene agua enlazada, es preferentemente zeolita A y/o zeolita P. Como zeolita P se emplea, a modo de ejemplo, zeolita MAP<sup>®</sup> (producto comercial de la firma Crosfield).

## ES 2 248 050 T3

No obstante, también son apropiadas zeolita X, así como mezclas de A, X y/o P. A modo de ejemplo, también es adquirible comercialmente, y empleable de modo preferente en el ámbito de la presente invención, un co-cristalizado de zeolita X y zeolita A (aproximadamente un 80% en peso de zeolita X, que se distribuye por la firma CONDEA Augusta S.p.A. bajo la marca registrada VEGOBOND AX<sup>®</sup>, y se puede describir mediante la fórmula



En este caso, se puede emplear la zeolita tanto como sustancia de esqueleto en un compuesto granulado, como también a modo de un tipo de "polvo" de la mezcla total a prensar, utilizándose habitualmente ambas vías para la incorporación de la zeolita en la mezcla previa. Tales zeolitas presentan un tamaño medio de partícula de menos de 10  $\mu\text{m}$  (distribución volumétrica; método de medida: Coulter Counter), y contienen preferentemente un 18 a un 22% en peso, en especial un 20 a un 22% en peso de agua enlazada.

Naturalmente, también es posible un empleo de los fosfatos conocidos generalmente como sustancias adyuvantes, en tanto no se deba evitar tal empleo por motivos ecológicos. En especial son apropiadas las sales sódicas de ortofosfatos, de pirofosfatos, y en especial de tripolifosfatos.

Como coadyuvantes orgánicos, en los cuerpos moldeados básicos se pueden emplear especialmente policarboxilatos/ácidos policarboxílicos, policarboxilatos polímeros, ácido aspártico, poliactales, dextrinas, otros coadyuvantes orgánicos (véase a continuación), así como fosfonatos. Estas clases de sustancias se describen a continuación.

Las sustancias de esqueleto orgánicas útiles son, a modo de ejemplo, los ácidos policarboxílicos empleables en forma de sus sales sódicas, entendiéndose por ácidos policarboxílicos aquellos ácidos carboxílicos que portan más de una función ácida. A modo de ejemplo, éstos son ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maléico, ácido fumárico, ácidos sacáricos, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitrilotriacético (NTA), en tanto no se deba poner reparo a tal empleo por motivos ecológicos, así como mezclas de los mismos. Las sales preferentes son las sales de ácidos policarboxílicos, como ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido tartárico, ácidos sacáricos, y mezclas de los mismos.

También se pueden emplear los ácidos en sí. Los ácidos poseen, además de su acción adyuvante, típicamente también la propiedad de un componente de acidificado, y sirven, por consiguiente, también para el ajuste de un valor de pH más reducido y más suave de agentes de lavado o limpieza. En este caso se deben citar especialmente ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico, y cualquier mezcla de los mismos.

Como adyuvantes son apropiados además policarboxilatos polímeros, éstos son, a modo de ejemplo, las sales metálicas alcalinas de ácido poliacrílico o de ácido polimetacrilato, a modo de ejemplo aquellas con un peso molecular relativo de 500 a 70000 g/mol.

En el caso de pesos moleculares indicados para policarboxilatos polímeros, en el sentido de este documento se trata de pesos moleculares promedio en peso  $M_w$  de la respectiva forma ácida, que se determinaron en principio por medio de cromatografía de permeación (GPC) en gel, empleándose un detector UV. En este caso, la medida se efectuó frente a un patrón de ácido poliacrílico externo, que proporcionaba valores de peso molecular realistas debido a su analogía estructural con los polímeros investigados. Estos datos divergen claramente de los datos de peso molecular en los que se emplean ácidos poliestirenosulfónicos como patrón. Los pesos moleculares medidos frente a ácidos poliestirenosulfónicos son, por regla general, claramente más elevados que los pesos moleculares indicados en este documento.

Los polímeros apropiados son especialmente poliacrilatos, que presentan preferentemente un peso molecular de 2000 a 20000 g/mol. Debido a su solubilidad superior, a partir de este grupo pueden ser preferente de nuevo los poliacrilatos de cadena corta, que presentan pesos moleculares de 2000 a 10000 g/mol, y de modo especialmente preferente de 3000 a 5000 g/mol.

Además son apropiados policarboxilatos copolímeros, en especial aquellos de ácido acrílico con ácido metacrílico, y de ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maléico. Se han mostrado especialmente apropiados copolímeros de ácido acrílico con ácido maléico, que contienen un 50 a un 90% en peso de ácido acrílico y un 50 a un 10% en peso de ácido maléico. Su peso molecular relativo, referido a ácidos libres, asciende generalmente a 2000 a 70000 g/mol, preferentemente 20000 a 50000 g/mol y en especial 30000 a 40000 g/mol.

Los policarboxilatos (co)polímeros se pueden emplear como polvo, o bien como disolución acuosa. El contenido de los agentes en policarboxilatos (co)polímeros asciende preferentemente a un 0,5 hasta un 20% en peso, en especial un 3 a un 10% en peso.

Para la mejora de la solubilidad en agua, los polímeros pueden contener también ácidos alilsulfónicos, como por ejemplo ácido aliloxibencenosulfónico y ácido metalilsulfónico, como monómero.

En especial también son preferentes polímeros biodegradables constituidos por más de dos unidades monómeras diferentes, a modo de ejemplo aquellos que contienen como monómeros sales de ácido acrílico y de ácido maléico, así

## ES 2 248 050 T3

como alcohol vínlico, o bien derivados de alcohol vínlico, o que contienen como monómeros sales de ácido acrílico y de ácido 2-alkuilalilsulfónico, así como derivados de azúcares.

Otros copolímeros preferentes son aquellos que se describen en las solicitudes de patente alemanas DE-A-43 03 320 y DE-A-44 17 734, y que presentan como monómeros preferentemente acroleína y ácido acrílico/sales de ácido acrílico, o bien acroleína y acetato de vinilo.

Del mismo modo son empleables como sustancias adyuvantes adicionales preferentes ácidos aminocarboxílicos polímeros, sus sales o sus sustancias precursoras. Son especialmente preferentes ácidos poliaspárticos, o bien sus sales y derivados, de los cuales se da a conocer, en la solicitud de patente alemana DE-A-195 40 086, que presentan también una acción estabilizadora de blanqueo, además de propiedades coadyuvantes.

Otras sustancias adyuvantes apropiadas son poliacetales, que se pueden obtener mediante reacción de dialdehídos con ácidos poliolcarboxílicos, que presentan 5 a 7 átomos de carbono y al menos tres grupos hidroxilo. Los poliacetales preferentes se obtienen a partir de dialdehídos, como glioxal, aldehído glutárico, aldehído tereftálico, así como sus mezclas, y a partir de ácidos poliolcarboxílicos, como ácido glucónico y/o ácido glucoheptónico.

Otras sustancias adyuvantes orgánicas apropiadas son dextrinas, a modo de ejemplo oligómeros, o bien polímeros de hidratos de carbono, que se pueden obtener mediante hidrólisis parcial de almidones. Se puede llevar a cabo la hidrólisis según procedimientos habituales, a modo de ejemplo catalizados por ácidos o enzimas. Preferentemente se trata de productos de hidrólisis con pesos moleculares medio en el intervalo de 400 a 500.000 g/mol. En este caso es preferente un polisacárido con un equivalente de dextrosa (DE) en el intervalo de 0,5 a 40, en especial de 2 a 30, siendo DE una medida habitual para la acción reductora de un polisacárido en comparación con dextrosa, que posee un DE de 100. Son empleables tanto maltodextrinas con un DE entre 3 y 20 y jarabes de glucosa seca con un DE entre 20 y 37, como también las denominadas dextrinas amarillas y dextrinas blancas con pesos moleculares más elevados, en el intervalo de 2000 a 30000 g/mol.

En el caso de los derivados oxidados de tales dextrinas se trata de sus productos de reacción con agentes oxidantes, que son aptos para oxidar al menos una función alcohol del anillo de sacárido para dar la función ácido carboxílico. Se conocen tales dextrinas oxidadas, y procedimientos para su obtención, a modo de ejemplo por las solicitudes de patentes europeas EP-A-0 232 202, EP-A-0 427 349, EP-A-0 472 042 y EP-A-0 542 496, así como las solicitudes de patente internacionales WO-A-92/18542, WO-A-93/08251, WO 93/16110, WO-A-94/28030, WO-A-95/07303, WO-A-95/12619 y WO-A-95/20608. Del mismo modo es apropiado un oligosacárido oxidado según la solicitud de patente alemana DE-A-196 00 018. Puede ser especialmente ventajoso un producto oxidado en C<sub>6</sub> del anillo de sacárido.

También son otros coadyuvantes apropiados oxidisuccinatos y otros derivados de disuccinatos, preferentemente disuccinato de etilendiamina. En este caso se emplea N,N'-disuccinato de etilendiamina (EDDS) preferentemente en forma de sus sales sódicas o de magnesio. Además, en este contexto son preferentes también disuccinatos de glicerina y trisuccinatos de glicerina. Las cantidades de empleo apropiadas se sitúan en un 3 a un 15% en peso en formulaciones que contienen zeolita y/o silicato.

Otros coadyuvantes orgánicos empleables son, a modo de ejemplo, ácidos hidroxicarboxílicos acetilados, o bien sus sales, que se pueden presentar, en caso dado, también en forma de lactona, y que contienen al menos 4 átomos de carbono, y al menos un grupo hidroxilo, así como un máximo de dos grupos ácidos. Se describen tales coadyuvantes, a modo de ejemplo, en la solicitud de patente internacional WO-A-95/20029.

Otra clase de sustancias con propiedades coadyuvantes constituyen los fosfonatos. En este caso, se trata especialmente de fosfonatos de hidroxialcano, o bien aminoalcano. Entre los fosfonatos de hidroxialcano es de significado especial el 1,1-difosfonato de 1-hidroxietano (HEDP) como coadyuvante. Se emplea preferentemente como sal sódica, presentando la sal disódica reactividad neutra y la sal tetrasódica reactividad alcalina (pH 9). Como fosfonatos de aminoalcano entran en consideración preferentemente tetrametilenfosfonato de etilendiamina (EDTMP), pentametilfosfonato de dietiltri-aminina (DTPMP), así como sus homólogos superiores. Estos se emplean preferentemente en forma de las sales sódicas de reactividad neutra, por ejemplo como sal hexasódica de EDTMP, o bien como sal hepta- y octa-sódica de DTPMP. En este caso, de la clase de fosfonatos se emplea preferentemente HEDP como adyuvante. Los fosfonatos de aminoalcano poseen además un poder enlazante de metal pesado pronunciado. Correspondientemente, puede ser preferente, en especial si los agentes contienen también agentes de blanqueo, emplear fosfonatos de aminoalcano, en especial DTPMP, o mezclas de los citados fosfonatos.

Además, también se pueden emplear como coadyuvantes todos los compuestos que son aptos para formar complejos con iones alcalinotérreos.

En cuerpos moldeados obtenidos según la invención para el lavado de la vajilla a máquina son preferentes adyuvantes hidrosolubles que tienden generalmente menos a formar residuos insolubles sobre vajilla y superficies duras. Los adyuvantes habituales, que pueden estar presentes en comprimidos de agentes lavavajillas a máquina según la invención entre un 10 y un 90% en peso, referido a la mezcla previa a prensar, son los ácidos policarboxílicos de bajo peso molecular y sus sales, los ácidos policarboxílicos homopolímeros y copolímeros y sus sales, los carbonatos, fosfatos y silicatos. Para la obtención de cuerpos moldeados para el lavado de la vajilla a máquina se emplean preferentemente citrato trisódico y/o tripolifosfato pentasódico y/o carbonato sódico y/o bicarbonato sódico y/o gluconatos y/o

## ES 2 248 050 T3

adyuvantes de silicato de la clase de disilicatos y/o metasilicatos. Es especialmente preferente un sistema adyuvante que contiene una mezcla de tripolifosfato y carbonato sódico. Del mismo modo es igualmente preferente un sistema adyuvante que contiene una mezcla de tripolifosfato y carbonato sódico, y disilicato sódico.

5 En el ámbito de la presente invención son preferentes variantes de procedimiento en las que la mezcla previa en forma de partículas prensada en el paso a) contiene adyuvantes en cantidades de un 20 a un 80% en peso, preferentemente de un 25 a un 75% en peso, y en especial de un 30 a un 70% en peso, referido respectivamente a la mezcla previa.

10 Además de las sustancias de esqueleto descritas anteriormente, la mezcla previa puede contener también las sustancias activas en lavado ya mencionadas, que son sustancias de contenido importantes en especial para comprimidos de agentes de lavado. Según cuerpo moldeado a obtener, en la solución de las cuestiones sobre sí se emplea, y en caso afirmativo que agente tensioactivo se emplea, son posibles diferentes respuestas. Habitualmente, los cuerpos moldeados para el lavado de materiales textiles pueden contener los más diversos agentes tensioactivos del grupo de agentes  
15 tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos y anfóteros, mientras que los cuerpos moldeados para el lavado de la vajilla a máquina contienen preferentemente sólo agentes tensioactivos no iónicos débilmente espumantes, y los comprimidos desendurecedores del agua o comprimidos de agentes de blanqueo están exentos de agentes tensioactivos. Al especialista no se imponen límites respecto a la libertad de formulación en la incorporación de agentes tensioactivos en la mezcla previa a pensar.

20 A modo de ejemplo, se emplean como agentes tensioactivos aniónicos aquellos del tipo de sulfonatos y sulfatos. En este caso entran en consideración como agentes tensioactivos de tipo sulfonato preferentemente sulfonatos de alquilbenceno con 9 a 13 átomos de carbono, sulfonatos de olefina, es decir, mezclas constituidas por sulfonatos de alqueno y sulfonatos de hidroalcano, así como disulfonatos, como se obtienen, a modo de ejemplo, a partir de  
25 monoolefinas con 12 a 18 átomos de carbono con doble enlace en posición terminal o interna, mediante sulfonato con trióxido de azufre gaseoso y subsiguiente hidrólisis alcalina o ácida de los productos de sulfonato. También son apropiados sulfonatos de alcano, que se obtienen a partir de alcanos con 12 a 18 átomos de carbono, a modo de ejemplo mediante sulfocloración o sulfooxidación con subsiguiente hidrólisis, o bien neutralizado. Del mismo modo, también son apropiados los ésteres de ácidos  $\alpha$ -sulfograsos (sulfonatos de ésteres), por ejemplo los ésteres metílicos  
30  $\alpha$ -sulfonados de ácidos grasos hidrogenados de coco, palmiste o sebo.

Otros agentes tensioactivos aniónicos apropiados son ésteres glicéricos de ácidos grasos sulfatados. Se entiende por ésteres glicéricos de ácidos grasos los mono-, di- y triésteres, así como sus mezclas, como se forman en la obtención mediante esterificado con una monoglicerina con 1 a 3 moles de ácido graso, o en el caso de transesterificado de  
35 triglicéridos con 0,3 a 2 moles de glicerina. En este caso, los ésteres glicéricos de ácidos grasos sulfatados preferentes son los productos de sulfatado de ácidos grasos saturados con 6 a 22 átomos de carbono, a modo de ejemplo de ácido caprónico, ácido caprílico, ácido caprínico, ácido mirístico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico o ácido behénico.

40 Son preferentes como sulfatos de alqu(en)ilo las sales alcalinas, y en especial sódicas, de semisulfatos de alcoholes grasos con 12 a 18 átomos de carbono, a modo de ejemplo a partir de alcohol graso de coco, alcohol graso de sebo, alcohol láurico, mirístico, cetílico o esteárico, o de oxoalcoholes con 10 a 20 átomos de carbono, y aquellos semiésteres de alcoholes secundarios de estas longitudes de cadena. Además son preferentes sulfatos de alqu(en)ilo de las citadas longitudes de cadena, que contienen un resto alquilo sintetizado, de cadena lineal, obtenido sobre base petroquímica,  
45 que poseen un comportamiento de degradación análogo al de los compuestos adecuados a base de materias primas químicas grasas. Son de interés técnico de lavado los sulfatos de alquilo con 12 a 16 átomos de carbono, y sulfatos de alquilo con 12 a 15 átomos de carbono, así como sulfatos de alquilo con 14 a 15 átomos de carbono. También son agentes tensioactivos aniónicos apropiados los sulfatos de 2,3-alquilo, que se pueden obtener según las solicitudes de patentes US 3,234,258 o 5,075,041, y como productos comerciales de Shell Oil Company bajo el nombre DAN®.

50 También son apropiados los monosulfatos de alcoholes con 7 a 21 átomos de carbono etoxilados con 1 a 6 moles de óxido de etileno, de cadena lineal o ramificados, como alcoholes con 9 a 11 átomos de carbono ramificados con 2 metilo, con un promedio de 3,5 moles de óxido de etileno (OE), o alcoholes grasos con 12 a 18 átomos de carbono con 1 a 4 OE. Debido a su alto poder espumante, éstos se emplean en agentes de lavado sólo en cantidades relativamente  
55 reducidas, a modo de ejemplo en cantidades de un 1 a un 5% en peso.

Otros agentes tensioactivos aniónicos preferentes son también las sales de ácido alquilsulfosuccínico, que también se denominan sulfosuccinatos o ésteres de ácido sulfosuccínico, y representan monoésteres y/o diésteres de ácido sulfosuccínico con alcoholes, preferentemente alcoholes grasos, y en especial alcoholes grasos etoxilados. Los  
60 sulfosuccinatos preferentes contienen restos alcohol con 8 a 18 átomos de carbono, o mezclas de los mismos. Los sulfosuccinatos especialmente preferentes contienen un resto alcohol graso, que se deriva de alcoholes grasos etoxilados, que constituyen en sí mismos agentes tensioactivos no iónicos (véase descripción más abajo). En este caso son especialmente apropiados de nuevo los sulfosuccinatos, cuyos restos alcohol graso se derivan de alcoholes grasos etoxilados con distribución de homólogos limitada. Del mismo modo, también es posible emplear alqu(en)ilsuccinatos,  
65 preferentemente con 8 a 18 átomos de carbono en la cadena de alqu(en)ilo, o sus sales.

Como agentes tensioactivos aniónicos adicionales, en especial entran en consideración jabones. Son apropiados jabones de ácidos grasos saturados, como las sales de ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico,

## ES 2 248 050 T3

ácido erúico hidrogenado, y ácido behénico, así como, en especial, mezclas de jabones derivadas de ácidos grasos naturales, por ejemplo ácidos grasos de coco, palmiste o sebo.

5 Los agentes tensioactivos aniónicos, incluyendo los jabones, se pueden presentar en forma de sus sales sódicas, potásicas o amónicas, así como en forma de sales solubles de bases orgánicas, como mono-, di- o trietanolamina. Los agentes tensioactivos aniónicos se presentan preferentemente en forma de sus sales sódicas o potásicas, en especial en forma de las sales sódicas.

10 Si en el ámbito de la presente invención se obtienen comprimidos de agentes de lavado, es preferente que éstos contengan un 5 a un 50% en peso, preferentemente un 7,5 a un 40% en peso, y en especial un 10 a un 20% en peso de agentes tensioactivos aniónicos, referido respectivamente al peso de cuerpo moldeado.

15 En la selección de agentes tensioactivos aniónicos, que se emplean en los cuerpos moldeados de agentes de lavado y limpieza según la invención, a la libertad de formulación no se oponen condiciones marginales a cumplir. No obstante, los cuerpos moldeados de agentes de lavado preferentes presentan un contenido en jabón que sobrepasa un 0,2% en peso, referido al peso total del cuerpo moldeado. Los agentes tensioactivos aniónicos a emplear preferentemente son en este caso los sulfonatos de alquilbenceno y sulfatos de alcohol graso, conteniendo los cuerpos moldeados de agentes de lavado preferentes un 2 a un 20% en peso, preferentemente un 2,5 a un 15% en peso, y en especial un 5 a un 10% en peso de sulfato(s) de alcohol graso, referido respectivamente al cuerpo de peso moldeado.

20 Se emplean como agentes tensioactivos no iónicos preferentemente alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados, en especial primarios, preferentemente con 8 a 18 átomos de carbono, y un promedio de 1 a 12 moles de óxido de etileno (OE) por mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede ser lineal, o preferentemente puede estar ramificado con metilo en posición 2, o bien puede contener restos lineales y ramificados con metilo en mezcla, así como se presentan habitualmente en restos oxoalcohol. No obstante, son especialmente preferentes etoxilatos de alcoholes con restos lineales de alcoholes de origen nativo con 12 a 18 átomos de carbono, por ejemplo alcohol graso de coco, palmiste, sebo, o alcohol oleico, y un promedio de 2 a 8 OE por mol de alcohol. A los alcoholes etoxilados preferentes pertenecen, a modo de ejemplo, alcoholes con 12 a 14 átomos de carbono con 3 OE o 4 OE, alcohol con 9 a 11 átomos de carbono con 7 OE, alcoholes con 13 a 15 átomos de carbono con 3 OE, 5 OE, 7 OE u 8 OE, alcoholes con 12 a 18 átomos de carbono con 3 OE, 5 OE o 7 OE, y mezclas de los mismos, como mezclas de alcohol con 12 a 14 átomos de carbono con 3 OE, y alcohol con 12 a 18 átomos de carbono con 5 OE. Los grados de etoxilado indicados representan valores medios estadísticos, que pueden ser un número entero o fraccionario para un producto especial. Los etoxilatos de alcoholes preferentes presentan una distribución limitada de homólogos (narrow range ethoxylates, NRE). Adicionalmente a estos agentes tensioactivos no iónicos se pueden emplear también alcoholes grasos con más de 12 OE. Son ejemplos de ellos alcohol graso de sebo con 14 OE, 25 OE, 30 OE o 40 OE.

35 Otra clase de agentes tensioactivos no iónicos empleados preferentemente, que se emplean como único agente tensioactivo no iónico, o en combinación con otros tensioactivos no iónicos, son ésteres alquílicos de ácidos grasos alcoxilados, preferentemente etoxilados, o etoxilados y propoxilados, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena de alquilo, en especial éster metílico de ácido graso, como se describen, a modo de ejemplo, en la solicitud de patente japonesa JP 58/217598, o que se obtienen preferentemente según el procedimiento descrito en la solicitud de patente internacional WO-A-90/13533.

45 Otra clase de agentes tensioactivos no iónicos, que se puede emplear ventajosamente, son los poliglicósidos de alquilo (APG). Los poliglicósidos de alquilo empleables cumplen la fórmula general  $RO(G)_x$ , en la que R significa un resto alifático primario, de cadena lineal o ramificada con metilo, en especial ramificada con metilo en posición 2, con 8 a 22, preferentemente 12 a 18 átomos de carbono, y G es el símbolo que representa una unidad glicosa con 5 o 6 átomos de carbono, preferentemente glucosa. El grado de glicosidado z se sitúa en este caso entre 1,0 y 4,0, preferentemente entre 1,0 y 2,0, y en especial entre 1,1 y 1,4.

50 Preferentemente se emplean poliglucósidos de alquilo lineales, es decir, poliglicósidos de alquilo en los que el resto poliglicosilo es un resto glucosa, y el resto alquilo es un resto n-alquilo.

55 Los cuerpos moldeados de agentes de lavado y limpieza pueden contener preferentemente poliglicósidos de alquilo, siendo preferentes contenidos de los cuerpos moldeados en APG por encima de un 0,2% en peso, referido al cuerpo moldeado total. Los cuerpos moldeados de agentes de lavado y limpieza especialmente preferentes contienen APG en cantidades de un 0,2 a un 10% en peso, preferentemente un 0,2 a un 5% en peso, y en especial de un 0,5 a un 3% en peso.

60 También pueden ser apropiados agentes tensioactivos no iónicos de tipo óxidos de amina, a modo de ejemplo óxido de N-coco-alkuil-N,N-dimetilamina y óxido de N-sebo-alkuil-N,N-dihidroxiethylamina, y las alcanolamidas de ácido graso. Preferentemente, la cantidad de estos agentes tensioactivos no iónicos no es mayor que la de alcoholes grasos etoxilados, en especial no asciende a más de la mitad de la misma.

65 Otros agentes tensioactivos apropiados son amidas de ácido polihidroxi-graso de la fórmula (I)

## ES 2 248 050 T3



5 en la que RCO representa un resto acilo alifático con 6 a 22 átomos de carbono, R<sup>1</sup> representa hidrógeno, un resto alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y [Z] representa un resto polihidroxialquilo lineal o ramificado con 3 a 10 átomos de carbono y 3 a 10 grupos hidroxilo. En el caso de las amidas de ácido polihidroxi-graso se trata de  
 10 sustancias conocidas, que se pueden obtener mediante aminado por reducción de un azúcar reductor con amoniaco, una alquilamina, o una alcanolamina, y subsiguiente acilado con un ácido graso, un éster alquílico de ácido graso, o un cloruro de ácido graso.

Al grupo de amidas de ácidos polihidroxi-grasos pertenecen también los compuestos de la fórmula (II),



20 en la que R representa un resto alquilo o alqueno lineal o ramificado con 7 a 12 átomos de carbono, R<sup>1</sup> representa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico, o un resto arilo con 2 a 8 átomos de carbono, y R<sup>2</sup> representa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico, o un resto arilo o un resto oxi-alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, siendo preferentes  
 25 restos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o fenilo, representando [Z] un resto polihidroxialquilo lineal, cuya cadena de alquilo está substituida al menos con dos grupos hidroxilo, o derivados alcoxilados, preferentemente etoxilados o propoxilados, de este resto.

Preferentemente se obtiene [Z] mediante aminado por reducción de un azúcar, a modo de ejemplo glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Los compuestos N-alcoxi- o N-ariloxi-substituidos se pueden transformar  
 30 entonces en las amidas de ácidos polihidroxi-grasos deseadas, a modo de ejemplo según la enseñanza de la solicitud internacional WO-A-95/07331, mediante reacción con ésteres metílicos de ácidos grasos en presencia de un alcóxido como catalizador.

En la obtención de cuerpos moldeados para el lavado de la vajilla a máquina, en principio entran en consideración  
 35 como agentes tensioactivos todos los agentes tensioactivos. No obstante, para este fin de aplicación son preferentes los agentes tensioactivos no iónicos descritos anteriormente, y en este caso sobre todo los agentes tensioactivos no iónicos débilmente espumantes. Son especialmente preferentes los alcoholes alcoxilados, especialmente los alcoholes etoxi-  
 40 lados y/o propoxilados. En este caso, el especialista entiende generalmente por alcoholes alcoxilados los productos de reacción de óxido de alqueno, preferentemente óxido de etileno, con alcoholes, preferentemente en el sentido de la presente invención los alcoholes de cadena más larga (C<sub>10</sub> a C<sub>18</sub>, preferentemente entre C<sub>12</sub> y C<sub>16</sub>, como por ejemplo  
 45 alcoholes C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>13</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>15</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>17</sub> y C<sub>18</sub>). Por regla general, a partir de n moles de óxido de etileno y un mol de alcohol, dependientemente de las condiciones de reacción, se produce una mezcla completa de productos de adición de diferente grado de etoxilado. Otra forma de ejecución consiste en el empleo de mezclas de óxidos de alqueno, preferentemente de la mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno. En caso deseado también se puede llegar a la  
 50 clase de sustancias de etoxilatos de alcohol "bloqueados" mediante un eterificado final con grupos alquilo de cadena corta, como preferentemente el grupo butilo, que se puede emplear igualmente en el sentido de la invención. En este caso, en el sentido de la presente invención son muy especialmente preferentes alcoholes grasos altamente etoxilados, o sus mezclas con etoxilatos de alcoholes grasos bloqueados en sus grupos terminales.

El procedimiento según la invención se emplea para la obtención de comprimidos de agentes de limpieza para  
 55 el lavado de la vajilla a máquina, es preferente que la mezcla previa en forma de partículas prensada en el paso a) contenga agente(s) tensioactivo(s), preferentemente agente(s) tensioactivo(s) no iónico(s), en cantidades de un 0,5 a un 10% en peso, preferentemente un 0,75 a un 7,5% en peso, y en especial de un 1,0 a un 5% en peso, referido respectivamente a la mezcla previa.

Independientemente del fin de empleo de los cuerpos moldeados a obtener, puede ser ventajoso si la mezcla previa  
 a prensar en el paso a) del procedimiento según la invención presenta determinadas propiedades físicas. En este caso, en especial son preferentes procedimientos según la invención, que están caracterizados porque la mezcla previa en  
 60 forma de partículas prensada en el paso a) presenta un peso aparente por encima de 600 g/l, preferentemente por encima de 700 g/l, y en especial por encima de 800 g/l.

También la distribución de tamaños de partícula de la mezcla previa puede tener influencia sobre las propiedades  
 de los cuerpos moldeados obtenidos en el paso a). Los procedimientos preferentes están caracterizados porque la mezcla previa en forma de partículas prensada en el paso a) presenta una distribución de tamaños de partícula en  
 65 la que menos de un 10% en peso, preferentemente menos de un 7,5% en peso, y en especial menos de un 5% en peso de partículas son mayores que 1.600 μm o menores que 200 μm. La distribución de tamaños de partícula de la mezcla previa prensada en el paso a) es preferentemente más estrecha, de modo que los procedimientos especialmente preferentes están caracterizados porque la mezcla previa en forma de partículas prensada en el paso a) presenta una distribución de tamaños de partícula en la que más de un 30% en peso, preferentemente más de un 40% en peso, y en

## ES 2 248 050 T3

especial más de un 50% en peso de partículas presenta un tamaño de partícula entre 600 y 1.000  $\mu\text{m}$ .

Como ya se ha descrito inicialmente, en el paso a) se pueden obtener naturalmente no sólo cuerpos moldeados monofásicos, sino también cuerpos moldeados polifásicos, o bien multicapa, que se obtienen de modo conocido en sí prensándose sucesivamente varias mezclas previas en forma de partículas diferentes. En este caso es especialmente preferente la obtención de cuerpos moldeados de dos capas en el paso a) prensándose sucesivamente dos mezclas previas en forma de partículas diferentes, de las cuales una contiene uno o varios agentes de blanqueo, y la otra contiene uno o varios enzimas. Naturalmente, de este modo se puede realizar no sólo la separación de agente de blanqueo y sustancias sensibles a oxidación (enzimas, colorantes y sustancias perfumantes), sino también la separación de agente de blanqueo y activador de blanqueo, prensándose sucesivamente dos mezclas previas en forma de partículas diferentes, de las cuales una contiene uno o varios agentes de blanqueo, y la otra contiene uno o varios activadores de blanqueo.

Las citadas sustancias de contenido, así como otras sustancias de contenido de agentes de lavado y limpieza, como por ejemplo agentes auxiliares de desintegración, agentes protectores de plata, aclaradores ópticos, inhibidores de transferencia de color, inhibidores de corrosión, agentes de ajuste de pH, agentes tensioactivos, enzimas, polímeros, agentes fluorescentes, inhibidores de espuma, agentes antirredeposición, inhibidores de agrisado, y mezclas de los mismos, pueden estar contenidos en las mezclas previas, que se prensan de modo conocido en sí en el paso a). Estas sustancias se describen a continuación.

Entre los compuestos que sirven como agentes de blanqueo, que proporcionan  $\text{H}_2\text{O}_2$  en agua, tienen especial significado el perborato sódico tetrahidrato y el perborato sódico monohidrato. Otros agentes de blanqueo útiles son, a modo de ejemplo, percarbonato sódico, peroxipirofosfatos, perhidratos de citrato, así como sales perácidas o perácidos que proporcionan  $\text{H}_2\text{O}_2$ , como perbenzoatos, peroxoftalatos, ácido diperacelaico, ftaloiminoperácido, o diácido diperdodecanoico. También en el caso de empleo de agentes de blanqueo es posible prescindir del empleo de agentes tensioactivos y/o sustancias adyuvantes, de modo que son obtenibles comprimidos de agentes de blanqueo puros. Si se emplean tales comprimidos de agentes de blanqueo para el lavado de materiales textiles, es preferente el empleo de percarbonato sódico, independientemente de qué sustancias de contenido adicionales estén incluidas en los agentes. Si se obtienen comprimidos de agentes de limpieza o blanqueo para el lavado de la vajilla a máquina, también se pueden emplear agentes de blanqueo del grupo de agentes de blanqueo orgánicos. Son agentes de blanqueo orgánicos típicos los peróxidos de diacilo, como por ejemplo peróxido de dibenzoilo. Otros agentes de blanqueo orgánicos típicos son los peroxiácidos, citándose como ejemplos especialmente los alquilperoxiácidos y los arilperoxiácidos. Los representantes preferentes son (a) el ácido peroxibenzoico y sus derivados substituidos en el anillo, como ácidos alquilperoxibenzoicos, pero también se pueden emplear ácido peroxi- $\alpha$ -naftoico y monoperftalato de magnesio, (b) los peroxiácidos alifáticos o alifáticos substituidos, como ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico, ácido  $\epsilon$ -ftalimidoperoxicaoprónico [ácido ftalimidoperoxihexanoico (PAP)], ácido o-carboxibenzamidoperoxicaoprónico, ácido N-nonenilamidoperadípico y N-nonenilamidopersuccinatos, y (c) ácidos peroxidicarboxílicos alifáticos y aralifáticos, como ácido 1,12-diperoxicarboxílico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxisebáico, ácido diperoxibrasílico, los ácidos diperoxiftálicos, 1,4-diácido-2-decilmperoxibutanóico, N,N-tereftaloil-di(ácido 6-aminopercapróico).

Como agentes de blanqueo se pueden emplear también sustancias que liberan cloro o bromo. Entre los materiales apropiados que liberan cloro o bromo entran en consideración, a modo de ejemplo, N-bromo- y N-cloroamidas heterocíclicas, a modo de ejemplo ácido tricloroisocianúrico, ácido tribromo-isocianúrico, ácido dibromoisocianúrico y/o ácido dicloroisocianúrico (DICA) y/o sus sales con cationes, como potasio y sodio. Son igualmente apropiados compuestos de hidantoína, como 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína.

Para conseguir una acción de blanqueo mejorada en el lavado y limpieza a temperaturas de 60°C y por debajo de la misma se pueden incorporar activadores de blanqueo en la mezcla previa a prensar. Como activadores de blanqueo se pueden emplear compuestos que proporcionan ácidos peroxocarboxílicos preferentemente con 1 a 10 átomos de carbono, en especial 2 a 4 átomos de carbono, y/o ácido perbenzoico, en caso dado substituido, bajo condiciones de perhidrólisis. Son apropiadas sustancias que portan grupos O- y/o N-acilo del índice de átomos de C citado, y/o grupos benzoilo, en caso dado substituidos. Son preferentes alquilendiaminas poliaciladas, en especial tetraacetiletildiamina (TAED), derivados de triazina acilados, en especial 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en especial tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimidias, en especial N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, en especial n-nonanoil- o isononanoiloxibenceno-sulfonato (n-, o bien iso-NOBS), anhídridos de ácido carboxílico, en especial anhídrido de ácido ftálico, alcoholes acilados polivalentes, en especial triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano.

Adicionalmente a los activadores de blanqueo convencionales, o en su lugar, también se pueden incorporar los denominados catalizadores de blanqueo a los cuerpos moldeados. En el caso de estas sustancias se trata de sales de metal de transición, o bien complejos de metal de transición, que intensifican el blanqueo, como por ejemplo complejos salinos o complejos carbonílicos de Mn, Fe, Co, Ru o Mo. También son empleables complejos de Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V y Cu con ligandos trípede nitrogenados, así como complejos amínicos de Co, Fe, Cu y Ru, como catalizadores de blanqueo.

Como enzimas entran en consideración en especial aquellos de la clase de hidrolasas, como proteasas, esterases, lipasas, o bien enzimas de acción lipolítica, amilasas, celulasas, o bien otras hidrolasas glicosílicas, y mezclas de los citados enzimas. Todas estas hidrolasas contribuyen a la eliminación de suciedades, como manchas que contienen

proteína, grasa o almidón. Para el blanqueo se pueden emplear también oxidorreductasas. Son muy especialmente apropiados los productos activos enzimáticos obtenidos a partir de cepas bacterianas u hongos, como *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus Cinereus* y *Humicola insolens*, así como los productos activos enzimáticos obtenidos a partir de sus variantes modificadas mediante técnica génica. Preferentemente se emplean proteasas de tipo subtilisina, y en especial proteasas que se obtienen a partir de *Bacillus lentus*. En este caso son de especial interés mezclas de enzimas, a modo de ejemplo a partir de proteasa y amilasa, o proteasa y lipasa, o bien enzimas de acción lipolítica, o proteasa amilasa y lipasa, o bien enzimas de acción lipolítica, o proteasa, lipasa, o bien enzimas de acción lipolítica, pero en especial mezclas que contienen proteasa y/o lipasa, o bien mezclas con enzimas de acción lipolítica. Son ejemplos de tales enzimas de acción lipolítica las cutinasas conocidas. En algunos casos, también se han mostrado ventajosas peroxidasas u oxidasas. Entre las amilasas apropiadas cuentan en especial  $\alpha$ -amilasas, iso-amilasas, pululaninas y pectinasas.

Los enzimas pueden estar adsorbidos en sustancias portadoras y/o alojados en sustancias envolventes, para protegerlos contra descomposición prematura. La fracción de enzimas, mezclas de enzimas o granulados de enzimas, puede ascender, a modo de ejemplo, aproximadamente a un 0,1 hasta un 5% en peso, preferentemente un 0,5 hasta aproximadamente un 4,5% en peso.

En mezclas previas para comprimidos de agentes de lavado, además de los enzimas citados anteriormente, adicionalmente entran en consideración celulasas. Las celulasas y otras glicosilhidrolasas pueden contribuir al mantenimiento de color y al aumento de la suavidad del material textil mediante la eliminación de pilling y microfibrillas. Como celulasas se emplean preferentemente celobiohidrolasas, endoglucanasas y glucosidasas, que también se llaman celobiasas, o bien mezclas de las mismas. Ya que los diferentes tipos de celulosa se diferencian por sus actividades de CMCasa y avicelasa, mediante mezclas selectivas de celulasas se pueden ajustar las actividades deseadas.

Si se obtienen cuerpos moldeados según la invención para el lavado a máquina de la vajilla, éstos pueden contener inhibidores de corrosión para la protección del material de lavado o de la máquina, teniendo un especial significado agentes protectores de plata en el sector del lavado de la vajilla a máquina. Son empleables las sustancias conocidas del estado de la técnica. Sobre todo se pueden emplear generalmente agentes protectores de plata seleccionados a partir del grupo de triazoles, benzotriazoles, bisbenzotriazoles, aminotriazoles, alquilaminotriazoles, y sales o complejos de metales de transición. De modo especialmente preferente se deben emplear benzotriazol y/o alquilaminotriazol. Además, en formulaciones de limpieza se encuentran frecuentemente agentes que contienen cloro activo, que pueden reducir claramente la corrosión de las superficies de plata. En limpiadores exentos de cloro encontrarán empleo frecuente especialmente compuestos orgánicos con actividad redox que contienen oxígeno y nitrógeno, como fenoles di- y trivalentes, por ejemplo hidroquinona, benzocatequina, hidroxihidroquinona, ácido gálico, floroglucina, pirogalol, o bien derivados de estas clases de compuestos. También encuentran empleo frecuente compuestos inorgánicos de tipo sal y complejo, como sales de los metales Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co y Ce. En este caso son preferentes las sales de metal de transición, que son seleccionadas a partir del grupo de sales y/o complejos de manganeso y/o cobalto, de modo especialmente preferente de complejos (amínicos) de cobalto, de complejos (de acetato) de cobalto, de complejos (carbonílicos) de cobalto, de cloruros de cobalto o manganeso, y de sulfato de manganeso. Del mismo modo se pueden emplear compuestos de cinc para la inhibición de la corrosión en el material de lavado.

Adicionalmente, los cuerpos moldeados de agentes de lavado y limpieza pueden contener también componentes que influyen positivamente sobre la aptitud para lavado de aceite y grasas a partir de materiales textiles (los denominados repelentes de suciedad). Este efecto se evidencia especialmente si se ensucia un material textil que ya se lavó previamente varias veces con un agente de lavado según la invención, que contiene estos componentes disolventes de aceites y grasas. A los componentes disolventes de aceites y grasas preferentes pertenecen, a modo de ejemplo, éteres de celulosa no iónicos, como metilcelulosa y metilhidroxipropilcelulosa, con una fracción en grupos metoxilo de un 15 a un 30% en peso, y en grupos hidroxipropoxilo de un 1 a un 15% en peso, referido respectivamente a los éteres de celulosa no iónicos, así como los polímeros de ácido ftálico y/o de ácido tereftálico conocidos por el estado de la técnica, o bien de sus derivados, en especial polímeros de tereftalatos de etileno y/o tereftalatos de polietilenglicol, o derivados de los mismos modificados por vía aniónica y/o no iónica. De estos son especialmente preferentes los derivados sulfonados de polímeros de ácido ftálico y de ácido tereftálico.

La mezcla previa a prensar, si se desea obtener cuerpos moldeados de agentes de lavado para materiales textiles, puede contener aclaradores ópticos del tipo de derivados de ácido diaminoestilbeno disulfónico, o bien sus sales metálicas alcalinas. Son apropiadas, por ejemplo, sales de ácido 4,4'-bis(2-anilino-4-morfolino-1,3,5-triazinil-6-amino) estilbeno-2,2'-disulfónico, o compuestos de estructura similar, que portan, en lugar del grupo morfolino, un grupo dietanolamino, un grupo metilamino, un grupo anilino o un grupo 2-metoxietilamino. Además pueden estar presentes aclaradores de tipo de difenilestirenos substituidos, por ejemplo las sales alcalinas de 4,4'-bis(2-sulfoestiren)-difenilo, 4,4'-bis(4-cloro-3-sulfoestiren)-difenilo, o 4-(4-cloroestiren)-4'-(2-sulfoestiren)-difenilo. También se pueden emplear mezclas de los aclaradores citados anteriormente.

Se pueden añadir sustancias perfumantes a los cuerpos moldeados de agentes de lavado y limpieza según la invención para mejorar la impresión estética de los productos, y poner a disposición del consumidor, además del rendimiento del producto, un producto "típico e inconfundible" desde el punto de vista organoléptico. Se pueden emplear como aceites perfumados, o bien sustancias perfumantes, compuestos aromáticos aislados, por ejemplo los productos sintéticos del tipo de ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos. Los compuestos aromáticos del tipo de

ésteres son, por ejemplo, acetato de bencilo, isobutirato de fenoxietilo, acetato de p-terc-butil-ciclohexilo, acetato de linalilo, acetato de dimetilbencilcarbinilo, acetato de feniletilo, benzoato de linalilo, formiato de bencilo, glicinato de etilmetilfenilo, propionato de alilciclohexilo, propionato de estiralilo y salicilato de bencilo. Entre los éteres cuentan, a modo de ejemplo, éteres bencilefílicos, entre los aldehídos, por ejemplo, los alcanales lineales con 8 a 18 átomos de carbono, citral, citronelal, citroneliloxiacetaldehído, ciclamenaldehído, hidroxicitronelal, lilial y bourgeonal, entre las cetonas, por ejemplo, las yononas,  $\alpha$ -isometilionona y metilcedrilcetona, entre los alcoholes anetol, citronelol, eugenol, geraniol, linalool, alcohol feniletílico y terpineol, a los hidrocarburos pertenecen principalmente los terpenos, como limoneno y pineno. No obstante, preferentemente se emplean mezclas de diversas sustancias aromáticas, que generan una nota de olor agradable conjuntamente. Tales aceites perfumados pueden contener también mezclas de sustancias aromáticas naturales, como son accesibles a partir de fuentes vegetales, por ejemplo esencia de pino, limón, jazmín, pachulí, rosa o Ylang-Ylang. También son apropiadas esencia de moscatel, esencia de salvia, esencia de manzanilla, esencia de clavel, esencia de melisa, esencia de menta, esencia de hojas de canela, esencia de flores de tila, esencia de enebrina, esencia de vetiver, esencia de olíbano, esencia de gálbano y esencia de labdano, así como esencia de flores de naranja, esencia de nerolí, esencia de cáscaras de naranja y esencia de madera de sándalo.

Las sustancias perfumantes se pueden incorporar directamente en los agentes, pero también puede ser ventajoso aplicar las sustancias perfumantes sobre soportes que intensifican la adherencia del perfume sobre la ropa, y que proporcionan un perfume duradero de los materiales textiles mediante una liberación de perfume más lenta. Como tales materiales soporte han dado buen resultado, a modo de ejemplo, ciclodextrinas, pudiéndose revestir los complejos de ciclodextrina-perfume adicionalmente con otras sustancias auxiliares.

Para facilitar la descomposición de cuerpos moldeados altamente compactados es posible incorporar en éstos agentes auxiliares de desintegración, los denominados agentes explosivos para comprimidos, para acortar los tiempos de descomposición. Según Römpp (9ª edición, tomo 6, página 4440) y Voigt "*Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie*" (6ª edición, 1987, páginas 182-184), se entiende por agentes explosivos para comprimidos, o bien aceleradores de descomposición, sustancias auxiliares que procuran la descomposición rápida de comprimidos en agua o jugo gástrico, y la liberación de fármacos en forma reabsorbible.

Estas sustancias, que se denominan también "agentes explosivos" debido a su acción, aumentan su volumen en el caso de admisión de agua, pudiendo aumentar por una parte el volumen propio (hinchamiento), pudiéndose generar por otra parte, también a través de la liberación de gases, una presión que permite descomponer los comprimidos en partículas más reducidas. Los agentes auxiliares de desintegración conocidos antiguamente son, a modo de ejemplo, sistemas de carbonato/ácido cítrico, pudiéndose emplear también otros ácidos orgánicos. Los agentes auxiliares de desintegración susceptibles de hinchamiento son, a modo de ejemplo, polímeros sintéticos, como polivinilpirrolidona (PVP), o polímeros naturales, o bien sustancias naturales modificadas, como celulosa y almidón, y sus derivados, alginatos o derivados de caseína.

Los cuerpos moldeados básicos preferentes contienen un 0,5 a un 10% en peso, preferentemente un 3 a un 7% en peso, y en especial un 4 a un 6% en peso de uno o varios agentes auxiliares de desintegración, referido respectivamente al peso de cuerpo moldeado.

Como agentes de desintegración preferentes, en el ámbito de la presente invención se emplean agentes de desintegración a base de celulosa, de modo que los cuerpos moldeados básicos preferentes contienen tal agente de desintegración a base de celulosa en cantidades de un 0,5 a un 10% en peso, preferentemente un 3 a un 7% en peso, y en especial un 4 a un 6% en peso. La celulosa pura presenta la composición bruta formal  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , y constituye, considerada desde el punto de vista formal, un  $\beta$ -1,4-poliacetil de celobiosa, que está constituido por su parte por dos moléculas de glucosa. En este caso, las celulosas apropiadas están constituidas por aproximadamente 500 a 5000 unidades de glucosa, y tienen, por consiguiente, pesos moleculares medios de 50.000 a 500.000. En el ámbito de la presente invención, también son empleables como agentes de desintegración a base de celulosa derivados de celulosa, que son obtenibles mediante reacciones de celulosa análogas a polimerización. Tales celulosas modificadas químicamente comprenden en este caso, a modo de ejemplo, productos de esterificados, o bien eterificados, en los que se sustituyeron átomos de hidrógeno hidroxilo. Pero también se pueden emplear como derivados de celulosa celulosas en las que los grupos hidroxilo se substituyeron por grupos funcionales que no están enlazados a través de un átomo de oxígeno. A modo de ejemplo, corresponden al grupo de derivados de celulosa celulosas alcalinas, carboximetilcelulosa (CMC), ésteres y éteres de celulosa, así como aminocelulosas. Los citados derivados de celulosa no se emplean preferentemente por separado como agentes de desintegración a base de celulosa, sino que se utilizan en mezcla con celulosa. El contenido de estas mezclas en derivados de celulosa asciende preferentemente a menos de un 50% en peso, de modo especialmente preferente menos de un 20% en peso, referido al agente de desintegración a base de celulosa. De modo especialmente preferente, se emplea como agente de desintegración a base de celulosa, celulosa pura que está exenta de derivados de celulosa.

De modo preferente, la celulosa empleada como agente auxiliar de desintegración no se emplea en forma finamente dividida, sino que se transforma en una forma más grosera, a modo de ejemplo se granula o compacta, antes de la adición con mezclado a las mezclas previas a prensar. Los cuerpos moldeados de agentes de lavado y limpieza, que contienen agentes explosivos en forma granulada, o en caso dado cogranulada, se describen en las solicitudes de patente alemanas DE 197 09 991 (Stefan Herzog) y DE 197 254 (Henkel), así como en la solicitud de patente internacional WO98/40463 (Henkel). De estos documentos se pueden extraer también datos más detallados para la obtención de agentes explosivos de celulosa granulados, compactados o cogranulados. Los tamaños de partícula de

## ES 2 248 050 T3

tales agentes de desintegración se sitúan casi siempre por encima de 200  $\mu\text{m}$ , preferentemente en al menos un 90% en peso entre 300 y 1600  $\mu\text{m}$ , y en especial al menos en un 90% en peso entre 400 y 1200  $\mu\text{m}$ . Los agentes auxiliares de desintegración más groseros a base de celulosa, citados anteriormente, y descritos más detalladamente en los citados documentos, se pueden emplear preferentemente con agentes auxiliares de desintegración en el ámbito de la presente invención, y son adquiribles en el comercio, a modo de ejemplo, bajo la denominación Arbocel<sup>®</sup> TF-30-HG de la firma Rettenmaier.

Como agente de desintegración adicional a base de celulosa, o como integrante de este componente, se puede emplear celulosa microcristalina. Esta celulosa microcristalina se obtiene mediante hidrólisis parcial de celulosas bajo condiciones tales que atacan y disuelven completamente solo las zonas amorfas (aproximadamente un 30% de la masa de celulosa total) de las celulosas, pero dejan intactas las zonas cristalinas (aproximadamente un 70%). Una disgregación subsiguiente de las celulosas microfinas producidas mediante la hidrólisis proporciona las celulosas microcristalinas, que presentan tamaños de partícula primaria de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ , y son compactables, a modo de ejemplo, para dar granulados con un tamaño medio de partícula de 200  $\mu\text{m}$ .

En el paso b) del procedimiento según la invención se aplican adhesivos sobre una o varias superficies de los cuerpos moldeados.

Como agentes adherentes se pueden emplear sustancias que conceden una adherencia suficiente (“pegajosidad”) a las superficies de cuerpo moldeado sobre las que se aplican, con lo que las sustancias aplicadas en el subsiguiente paso de procedimiento se adhieren a la superficie de manera duradera. En principio, en este caso se ofrecen las sustancias mencionadas en la literatura de pegamentos pertinente, y en especial en las monografías a tal efecto, asignándose un significado especial, en el ámbito de la presente invención, a la aplicación de fusiones, que ejercen acción adherente a temperatura elevada, pero ya no son pegajosas, sino sólidas, tras enfriamiento.

Por consiguiente, son preferentes procedimientos según la invención en los que, en el paso b), se aplican como adhesivos fusiones de una o varias sustancias con un intervalo de fusión de 40°C a 75°C sobre una o varias superficies de los cuerpos moldeados.

En los agentes adherentes que se aplican en el paso de procedimiento b) se plantean diversos requisitos, que se refieren, por una parte, al comportamiento de fusión, o bien solidificación, pero, por otra parte, también a las propiedades del material en la zona solidificada a temperatura ambiente. Ya que la capa de agente adherente aplicada sobre el cuerpo moldeado debe mantener de manera duradera las sustancias activas “pegadas” durante el transporte o almacenaje, esta debe presentar una estabilidad elevada frente a cargas por choques que se presentan a modo de ejemplo, en el caso de embalaje o transporte. Por lo tanto, los agentes adherentes deberán presentar, al menos parcialmente, propiedades elásticas, o al menos plásticas, para reaccionar a una carga por choques producida mediante deformación elástica o plástica, y no romperse. Los agentes adherentes presentarán un intervalo de fusión (intervalo de solidificación) en tal intervalo de temperaturas, en el que las sustancias activas a aplicar no se expongan a ninguna carga térmica, o a una carga térmica demasiado elevada. No obstante, por otra parte el intervalo de fusión debe ser suficientemente elevado para ofrecer aun una adherencia eficaz de las sustancias activas aplicadas a temperatura al menos ligeramente elevada. Según la invención, las sustancias envolventes presentan preferentemente un punto de fusión por encima de 30°C. La anchura del intervalo de fusión de los agentes adherentes tiene igualmente efectos inmediatos sobre la puesta en práctica del procedimiento: el cuerpo moldeado provisto de agente adherente se debe poner en contacto con las sustancias activas a aplicar en el paso del procedimiento siguiente - entre tanto no se debe perder la adherencia. Tras absorción de sustancias activas se debía reducir lo más rápidamente posible la adherencia para evitar pérdida de tiempo innecesaria, o bien para evitar aglomeraciones y retenciones en pasos de procedimiento subsiguientes, o bien en el manejo y embalaje. En el caso del empleo de fusiones se puede favorecer la reducción de la adherencia mediante enfriamiento (a modo de ejemplo soplado con aire frío).

Se ha mostrado ventajoso que los agentes adherentes no presenten un punto de fusión definido nítidamente, como se presenta de modo habitual en el caso de sustancias cristalinas puras, sino que presenten un intervalo de fusión que comprenda varios grados centígrados bajo ciertas circunstancias.

Los agentes adherentes presentan preferentemente un intervalo de fusión que se sitúa entre aproximadamente 45°C y aproximadamente 75°C. En el presente caso, esto significa que el intervalo de fusión se presenta dentro del intervalo de temperaturas indicado, y no indica la anchura del intervalo de fusión. La anchura del intervalo de fusión asciende preferentemente al menos a 1°C. De modo preferente aproximadamente 2 a aproximadamente 3°C.

Las propiedades citadas anteriormente se cumplen generalmente por las denominadas ceras. Se entiende por “ceras” una serie de sustancias obtenidas natural o sintéticamente, que se funden, por regla general, por encima de 40°C sin descomposición, presentan viscosidad relativamente reducida y no forman hilos ya poco por debajo del punto de fusión. Estas presentan una consistencia y solubilidad fuertemente dependiente de la temperatura.

Según su procedencia se clasifican las ceras en tres grupos, las ceras naturales, ceras modificadas químicamente, y las ceras sintéticas.

Entre las ceras naturales cuentan, a modo de ejemplo, ceras naturales, como cera de candelilla, cera de carnauba, cera de Japón, cera de esparto, cera de corcho, cera de guaruma, cera de aceite de germen de arroz, cera de caña

## ES 2 248 050 T3

de azúcar, cera de ouricuri, cera de Montana, ceras animales, como cera de abeja, cera de goma laca, esperma de ballena, lanolina (cera de lana), o grasa de jabalí, ceras minerales, como ceresina u ozoquerita (cera mineral), o ceras petroquímicas, como petrolatum, ceras de parafina o microceras.

5 Entre las ceras modificadas químicamente cuentan, a modo de ejemplo, ceras duras, como ceras de éster de Montana, ceras de sasol, o ceras de yoyoba hidrogenadas.

Por regla general, se entiende por ceras sintéticas ceras de polialquileno o ceras de polialquilenglicol. También son empleables como agentes adherentes compuestos de otras clases de sustancias, que cumplen los citados requisitos con respecto al punto de reblandecimiento. Como compuestos sintéticos apropiados se han mostrado, a modo de ejemplo, ésteres superiores de ácido ftálico, en especial ftalato de dicitlohexilo, que es adquirible comercialmente bajo el nombre Unimoll® 66 (Bayer AG). También son apropiadas ceras obtenidas por vía sintética a partir de ácidos carboxilícos inferiores y alcoholes grasos, a modo de ejemplo tartrato de dimiristilo, que es adquirible bajo el nombre Cosmacol® ETLP (Condea). Por el contrario, también son empleables ésteres sintéticos o parcialmente sintéticos de alcoholes inferiores con ácidos grasos a partir de fuentes nativas. A esta clase de sustancias corresponde, a modo de ejemplo, el Tegin® 90 (Goldschmidt), un monoestearato-palmitato de glicerina. Según la invención, también es empleable como agente adherente goma laca. A modo de ejemplo Schellack-KPS-Dreirin-SP (Kalkhoff GmbH).

Entre las ceras en el ámbito de la presente invención cuentan igualmente, a modo de ejemplo, los denominados alcoholes ceráceos. Los alcoholes ceráceos son alcoholes grasos de peso molecular más elevado, insolubles en agua, por regla general con aproximadamente 22 a 40 átomos de carbono. Los alcoholes ceráceos se presentan, a modo de ejemplo, en forma de ésteres ceráceos de ácidos grasos de peso molecular más elevado (ácidos ceráceos) como componente principal de muchas ceras naturales. Son ejemplos de alcoholes ceráceos alcohol lignocérico (1-tetracosanol), alcohol cetílico, alcohol mirístico, o alcohol melísico. Los agentes adherentes a aplicar en el paso b) pueden contener, en caso dado, también alcoholes de lanolina, por los cuales se entiende alcoholes triterpenoides y esteroides, a modo de ejemplo lanolina, que es adquirible, a modo de ejemplo, bajo la denominación comercial Argowax® (Parmentier & Co). En el ámbito de la presente invención, son igualmente empleables, al menos de manera parcial, como componente de los agentes adherentes ésteres glicéricos de ácidos grasos o alcanolamidas de ácidos grasos, pero, en caso dado, también compuestos de polialquilenglicol insolubles en agua o apenas hidrosolubles.

Preferentemente, los agentes adherentes empleados en el paso de procedimiento b) según la invención contienen cera de parafina en fracción predominante. Es decir, preferentemente al menos un 50% en peso de agentes adherentes, preferentemente más, están constituidos por cera de parafina. Son especialmente apropiados contenidos en cera de parafina en el agente adherente de aproximadamente un 60% en peso, aproximadamente un 70% en peso, o aproximadamente un 80% en peso, siendo especialmente preferentes fracciones aún más elevadas, a modo de ejemplo además de un 90% en peso. En una forma especial de ejecución de la invención, el agente adherente aplicado en el paso b) está constituido exclusivamente por cera de parafina.

Frente a las demás ceras naturales citadas en el ámbito de la presente invención, las ceras de parafina presentan la ventaja de que, en un entorno de agente de limpieza alcalino, no tiene lugar una hidrólisis de las ceras (como es de esperar, a modo de ejemplo, en el caso de ésteres ceráceos), ya que la cera de parafina no contiene grupos hidrolizables.

Las ceras de parafina están constituidas principalmente por alcanos, así como fracciones reducidas en iso- y cicloalcanos. Preferentemente, la parafina a emplear según la invención no presenta esencialmente ningún componente con un punto de fusión de más de 70°C, de modo especialmente preferente de más de 60°C. Las fracciones de alcanos de punto de fusión elevado en la parafina pueden dejar residuos ceráceos indeseables sobre las superficies a limpiar, o el material a limpiar, al no alcanzar esta temperatura de fusión en el baño de agente de lavado. Tales residuos ceráceos conducen generalmente a un aspecto poco estético de la superficie limpiada y, por consiguiente, se deben evitar. Los agentes adherentes empleados en el paso de procedimiento b) contienen preferentemente al menos una cera de parafina con un punto de fusión de aproximadamente 50°C a aproximadamente 55°C.

Preferentemente, el contenido de la cera de parafina empleada en alcanos, y sus alcanos y cicloalcanos sólidos a temperatura ambiente (por regla general aproximadamente 10 a aproximadamente 30°C), es lo más elevado posible. Cuanto más componentes ceráceos sólidos estén presentes en una cera a temperatura ambiente, tanto más útil es ésta como agente adherente en el paso b) en el ámbito de la presente invención. Con fracción creciente en componentes ceráceos sólidos aumenta la aptitud para carga de la capa de agente adherente frente a choques o fricción en otras superficies, lo que conduce a una retención más duradera de las sustancias activas revestidas. Fracciones elevadas en aceites o componentes ceráceos líquidos pueden conducir a un debilitamiento de la adherencia de partículas, mediante lo cual las sustancias activas adheridas se desprenden del cuerpo moldeado.

Además de parafina como componente principal, los agentes adherentes pueden contener aún una o varias de las ceras o sustancias ceráceas citadas anteriormente. En principio, los agentes adherentes estarán constituidos de tal manera que la "capa adhesiva" sea al menos sensiblemente insoluble en agua. la solubilidad en agua no sobrepasará aproximadamente 10 mg/l, y se situará preferentemente por debajo de 5 mg/l a una temperatura de aproximadamente 30°C.

Si es deseable una liberación controlada por temperatura de las sustancias activas adheridas, los agentes adherentes deberán presentar una solubilidad en agua lo más reducida posible, también en agua con temperatura elevada, para

## ES 2 248 050 T3

evitar lo más sensiblemente posible una liberación de sustancias activas revestidas dependiente de la temperatura.

Los agentes adhesivos a aplicar en el paso de procedimiento b) pueden ser sustancias puras o mezclas de sustancias. En el último caso, la fusión puede contener cantidades variables en agentes adherentes y sustancias auxiliares.

El principio descrito anteriormente sirve para el desprendimiento retardado de sustancias activas "adheridas" en un determinado momento, a modo de ejemplo en el paso de limpieza de una máquina lavavajillas, y se puede aplicar de modo especialmente ventajoso si en el paso de lavado principal se lava con temperatura más reducida (a modo de ejemplo 55°C), de modo que la sustancia activa se libere de la capa adhesiva solo en el paso de abrillantado a temperaturas más elevadas (aproximadamente 70°C).

No obstante, el citado principio se puede invertir también en el sentido de que la sustancia activa, o bien las sustancias activas no se liberen de la capa adherente de manera retardada, sino de manera acelerada. Esto se puede conseguir de modo sencillo no empleándose como agente adherente en el paso b) inhibidores de disolución, sino aceleradores de disolución, de modo que las sustancias activas adheridas no se desprendan del cuerpo moldeado más lentamente, sino más rápidamente. En contrapartida a los agentes adherentes difícilmente hidrosolubles descritos anteriormente, los agentes adherentes preferentes para el desprendimiento rápido son convenientemente hidrosolubles. La solubilidad en agua de los agentes adherentes se puede aumentar aún claramente mediante determinadas adiciones, a modo de ejemplo mediante incorporación de sales fácilmente solubles o sistemas efervescentes. Tales agentes adherentes de disolución acelerada (con o sin adiciones de otros rectificadores de solubilidad) conducen a un desprendimiento y a una liberación rápida de sustancias activas al comienzo del paso de limpieza.

La aceleración de disolución se puede conseguir, o bien favorecer, también mediante determinados factores geométricos. A continuación se pueden encontrar explicaciones detalladas a tal efecto.

Como agente adherente para la liberación acelerada de sustancias activas del cuerpo moldeado de agente de lavado o limpieza son apropiadas en especial ceras sintéticas del grupo de polietilenglicoles y polipropilenglicoles.

En este caso, los polietilenglicoles a emplear según la invención (abreviatura PEG), son polímeros de etilenglicol, que satisfacen la fórmula general III



pudiendo adoptar n valores por encima de 100.000. En este caso, al valorar si un polietilenglicol es empleable según la invención, es decisivo el estado de agregación del PEG, es decir, el punto de fusión del PEG se debe situar por encima de 30°C, de modo que el monómero (etilenglicol), así como los oligómeros inferiores con n = 2 hasta aproximadamente 16, no son empleables, ya que presentan un punto de fusión por debajo de 30°C. Los polietilenglicoles con pesos moleculares más elevados son polimoleculares, es decir, están constituidos por colectivos de macromoléculas con diversos pesos moleculares. Para polietilenglicoles existen diversas nomenclaturas, que pueden conducir a equivocaciones. Técnicamente es de uso común el dato de peso molecular medio relativo a continuación del dato "PEG", de modo que "PEG 200" caracteriza un polietilenglicol con un peso molecular relativo de aproximadamente 190 a aproximadamente 210. Según esta nomenclatura, en el ámbito de la presente invención son empleables preferentemente los polietilenglicoles de uso común técnicamente PEG 1.550, PEG 3.000, PEG 4.000 y PEG 6.000.

Para sustancias de contenido cosméticas se emplea otra nomenclatura, en la que la abreviatura PEG se dota de un guión, y al guión sigue directamente un número, que corresponde al número n en la fórmula III citada anteriormente. Según esta nomenclatura (la denominada nomenclatura INCI, CTFI International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook 5ª Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997), según la invención son empleables preferentemente, a modo de ejemplo, PEG-32, PEG-40, PEG-55, PEG-60, PEG-75, PEG-100, PEG-150 y PEG-180.

Los polietilenglicoles son adquiribles comercialmente, a modo de ejemplo bajo los nombres comerciales Carbowax® PEG 540 (Union Carbide), Emkapol® 6000 (ICI Americas), Lipoxol® 3000 MED (HÜLS America), Polyglycol® E-3350 (Dow Chemical), Lutrol® E4000 (BASF), así como los correspondientes nombres comerciales con índices más elevados.

Los polipropilenglicoles (abreviatura PPG) empleables según la invención son polímeros de propilenglicol, que satisfacen la fórmula general IV,



pudiendo adoptar n valores hasta aproximadamente 1.000. Análogamente al PEG descrito anteriormente, al valorar si un polipropilenglicol es empleable según la invención, lo esencial es el estado de agregación del PPG, es decir, el punto de fusión del PPG se debe situar por encima de 30°C, de modo que el monómero (propilenglicol), así como los

## ES 2 248 050 T3

oligómeros inferiores con  $n = 2$  a aproximadamente 15, no son empleables, ya que presentan un punto de fusión por debajo de  $30^{\circ}\text{C}$ .

Además de los PEG y PPG empleables preferentemente como agentes adherentes, naturalmente también son empleables otras sustancias, en tanto posean una solubilidad en agua suficientemente elevada, y presenten un punto de fusión por encima de  $30^{\circ}\text{C}$ .

Los procedimientos preferentes según la invención están caracterizados porque, en el paso b), se aplican como agentes adherentes una o varias sustancias de los grupos de ceras de parafina, preferentemente con un intervalo de fusión de  $50^{\circ}\text{C}$  a  $55^{\circ}\text{C}$ , y/o de polietilenglicoles (PEG) y/o polipropilenglicoles (PPG) y/o de ceras naturales y/o de alcoholes grasos.

Además de fusiones, en el paso b) del procedimiento según la invención se pueden aplicar otras sustancias como agentes adherentes. A tal efecto son apropiadas, a modo de ejemplo, disoluciones salinas concentradas, que se transforman en una corteza salina adherente tras aplicación de sustancias activas mediante cristalización o vaporizado/evaporación. Naturalmente, también se pueden emplear disoluciones sobresaturadas, o disoluciones de sales en mezclas de disolventes.

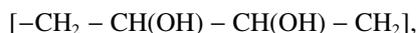
También son empleables como agentes adherentes en el paso b) disoluciones, o bien suspensiones de polímeros hidrosolubles, o bien dispersables en agua, preferentemente policarboxilatos. Las citadas sustancias se describieron ya anteriormente por medio de sus propiedades coadyuvantes.

Otros agentes adherentes convenientemente apropiados son disoluciones de sustancias hidrosolubles a partir del grupo alcohol polivinílico (acetalizado), polivinilpirrolidona, gelatina, y mezclas de los mismos.

Los alcoholes polivinílicos, abreviados como PVAL, son polímeros de la estructura general



que contienen también unidades estructurales de tipo

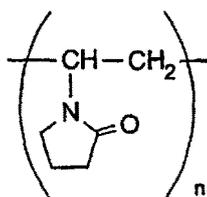


en fracciones reducidas. Ya que el correspondiente monómero, el alcohol vinílico, no es estable en forma libre, se obtienen alcoholes polivinílicos a través de reacciones análogas a polimerización mediante hidrólisis, pero técnicamente, en especial, mediante transesterificado por catálisis alcalina de acetatos de polivinilo con alcoholes (preferentemente metanol) en disolución. Mediante estos procedimientos técnicos son accesibles también PVAL que contienen una fracción restante en grupos acetato predeterminable.

Los PVAL comerciales (por ejemplo tipos Mowiol<sup>®</sup> de la firma Hoechst) se comercializan como polvos o granulados blanco-amarillentos con grados de polimerización en el intervalo de aproximadamente 500-2.500 (correspondientemente a pesos moleculares de aproximadamente 20.000 -100.000 g/mol), y tienen diversos grados de hidrólisis, de un 98-99, o bien un 87-89% en moles. Por lo tanto, éstos son acetatos de polivinilo parcialmente saponificados, con un contenido restante en grupos acetilo de aproximadamente un 1-2, o bien un 11-13% en moles.

La solubilidad en agua de PVAL se puede reducir, y ajustar de este modo a valores deseados, mediante tratamiento subsiguiente con aldehídos (acetalizado), o mediante complejado con sales de Ni o Cu, o mediante tratamiento con dicromatos, ácido bórico, borax. También las propiedades reológicas de disoluciones de PVAL se pueden ajustar a los valores deseados mediante modificación de peso molecular, o bien de la concentración, según como se deba aplicar la disolución como agente adherente.

Las polivinilpirrolidonas, abreviadas como PVP, se pueden describir mediante la fórmula general



Se obtienen PVP mediante polimerización a través de radicales de 1-vinilpirrolidona. Las PVP comerciales tienen pesos moleculares en el intervalo de aproximadamente 2.500-750.000 g/mol, y se ofrecen como polvos blancos, higroscópicos, o como disoluciones acuosas.

## ES 2 248 050 T3

La gelatina es un polipéptido (peso molecular: aproximadamente 15.000 - >250.000 g/mol), que se obtiene particularmente mediante hidrólisis de colágeno contenido en piel y huesos de animales bajo condiciones ácidas o alcalinas. La composición de aminoácidos de la gelatina corresponde sensiblemente a la de colágeno a partir de la que se obtuvo, y varía dependiendo de su procedencia. El empleo de gelatina como material envolvente hidrosoluble está extremadamente extendido, en especial en farmacia, en forma de cápsulas de gelatina dura o blanda.

En el ámbito de la presente invención también son preferentes agentes adherentes del grupo almidón y derivados de almidón, celulosa y derivados de celulosa, en especial metilcelulosa, y mezclas de los mismos.

El almidón es un homoglicano, estando unidas las unidades de glucosa mediante enlace  $\alpha$ -glicosídico. El almidón está constituido por dos componentes de diferente peso molecular: por aproximadamente un 20-30% de amilosa de cadena lineal (MG. aproximadamente 50.000-150.000) y un 70-80% de amilopectina de cadena ramificada (MG. aproximadamente 30.000-2.000.000), además están contenidas aún cantidades reducidas de lípidos, ácido fosfórico y cationes. Mientras que la amilosa, debido al enlace en posición 1,4, forma cadenas largas, entrelazadas, con aproximadamente 300-1.200 moléculas de glucosa, la cadena en el caso de amilopectina se ramifica tras un promedio de 25 componentes de glucosa mediante enlace 1,6 para dar un producto ramificado con aproximadamente 1.500-12.000 moléculas de glucosa. Además de almidón puro como para la obtención de bolsas hidrosolubles en el ámbito de la presente invención también son apropiados derivados de almidón, que son obtenibles a partir de almidón mediante reacciones análogas a polimerización. En este caso, tales almidones modificados químicamente comprenden, a modo de ejemplo, productos de esterificados, o bien eterificados, en los que se substituyeron átomos de hidrógeno hidroxilo. Pero también se pueden emplear como derivados de almidón almidones en los que se substituyeron los grupos hidroxilo por grupos funcionales, que no están enlazados a través de un átomo de oxígeno. Al grupo de derivados de almidón corresponden, a modo de ejemplo, almidones alcalinos, almidón de carboximetilo (CMS), ésteres y éteres de almidón, así como amino-almidones.

La celulosa pura presenta la composición bruta formal  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , y representa, desde el punto de vista formal, un  $\beta$ -1,4-poliacetal de celobiosa, que está constituido por su parte por dos moléculas de glucosa. En este caso, las celulosas apropiadas están constituidas por aproximadamente 500 a 5.000 unidades de glucosa y, por consiguiente, tienen pesos moleculares medios de 50.000 a 500.000. En el ámbito de la presente invención, como agentes adherentes a base de celulosa también son empleables derivados de celulosa que son obtenibles mediante reacciones análogas a polimerización a partir de celulosa. En este caso, tales celulosas modificadas químicamente comprenden, a modo de ejemplo, productos de esterificados o bien eterificados, en los que se substituyeron átomos de hidrógeno hidroxilo. Pero también se pueden emplear como derivados de celulosa celulosas en las que se substituyeron los grupos hidroxilo por grupos funcionales que no están enlazados a través de un átomo de oxígeno. Al grupo de derivados de celulosa corresponden, a modo de ejemplo, celulosas alcalinas, carboximetilcelulosa (CMC), ésteres y éteres de celulosa, así como aminocelulosas.

Los agentes adherentes preferentes, que se pueden emplear como disolución acuosa, están constituidos por un polímero con un peso molecular entre 5.000 y 500.000 dalton, preferentemente entre 7.500 y 250.000 dalton, y en especial entre 10.000 y 100.000 dalton. La capa de agente adherente presente entre las zonas de cuerpo moldeado aisladas tras secado del agente adherente presenta preferentemente un grosor de 1 a 150  $\mu$ m, preferentemente de 2 a 100  $\mu$ m, de modo especialmente preferente de 5 a 75  $\mu$ m, y en especial de 10 a 50  $\mu$ m.

El tercer paso de procedimiento comprende la aplicación de sustancias activas sobre una o varias superficies del cuerpo moldeado provisto de agente adherentes. En este caso, las sustancias activas se pueden aplicar en forma sólida, altamente viscosa o plástica, sobre una, varias, o todas las superficies del cuerpo moldeado.

La aplicación de sustancias activas sólidas sobre las superficies del cuerpo moldeado obtenido en el paso a) y en el paso b), provisto de agentes adherentes, se efectúa con aparatos que son conocidos, a modo de ejemplo, por la industria de dulces. En ajuste a este campo, las sustancias activas sólidas aplicadas en el paso c) se denominan a continuación "grumos".

Según tipo de dosificación de grumos, y en dependencia de forma y tamaño de los grumos, la exactitud de dosificación, con la que se aplica una cantidad determinada de sustancia activa adicional, presenta diferentes grados. Generalmente, esta exactitud de dosificación en la aplicación de grumos adolece de una cierta anchura de oscilación de aproximadamente +/- 10%. Como sustancias activas para tales grumos sólidos a introducir en la cavidad han dado buen resultado especialmente sustancias que se disuelven rápidamente en el paso de lavado, o bien limpieza, a modo de ejemplo enzimas.

La obtención de los grumos se puede efectuar, como ya se ha mencionado, en diferente forma y tamaño. En principio, también se debe entender por "formación de grumos" la unión por pegado de una unidad de dosificación aislada sobre una superficie del cuerpo moldeado, presentando naturalmente esta unidad de dosificación aislada un volumen más elevado que el volumen propio de unidades de dosificación que se aplican sobre el cuerpo moldeado. Por lo tanto, en el ámbito de la presente invención se puede pegar, a modo de ejemplo, un grumo semiesférico sobre una superficie del cuerpo ortorrómbico. También son concebibles y realizables otras formas de "grumos" y cuerpos moldeados, como cubos, paralelepípedos, semi-elipses, segmentos cilíndricos, prismas, etc.

Sin embargo, las formas preferentes de ejecución del paso de procedimiento c) prevén que el número de grumos

que se pegan en la concavidad sea mayor que 1. De este modo, desde el punto de vista óptico puede ser interesante dotar varias superficies de un cuerpo moldeado con un único grumo, casi una ampliación del principio citado anteriormente sobre un segundo, tercer, cuarto, etc., lado de cuerpo moldeado, hasta el revestimiento de toda las superficies con uno o varios grumos.

5 Ya que las formas de ejecución descritas anteriormente requieren la aplicación selectiva de un único grumo sobre una superficie de cuerpo moldeado definida, el gasto en instalaciones para la puesta en práctica del paso del procedimiento c) es bastante elevado en estos casos. Por lo tanto, por motivos de economía de procedimiento es preferente que los grumos a aplicar sean claramente más reducidos que el propio cuerpo moldeado, y se apliquen en número  
10 elevado sobre una o varias superficies, siendo preferentes cantidades de grumos de más de 10 hasta varios cientos.

Tales grumos tienen ventajosamente las dimensiones de agentes de lavado y limpieza habituales en forma de polvo, granulado, producto de extrusión, escamas o plaquetas, y se “pegan” en número múltiple en el paso c), lo que se efectúa en el más sencillo de los casos mediante prensado de una superficie provista de agentes adherentes en un lecho constituido por grumos. También son concebibles otras formas de ejecución de este paso, es decir, a modo  
15 de ejemplo la inmersión de un cuerpo moldeado hasta un cierto porcentaje de su altura en un agente adherente, y subsiguiente impresión en el lecho de grumos. De este modo se puede sugerir una estructura estratificada en el cuerpo moldeado acabado. En este caso, el porcentaje citado anteriormente asciende a un 10 hasta un 50%, preferentemente un 20 a un 40%, y en especial un 25 a un 35% de la altura del cuerpo moldeado.

También es posible según la invención un laminado del cuerpo moldeado total, provisto de agentes adherentes, o bien la inmersión del cuerpo moldeado en agentes adherentes, y subsiguiente inmersión en un lecho de grumos, agitado eventualmente. Esto conduce a cuerpos moldeados completamente dispersados, que se asemejan a las bolas de ron mencionadas inicialmente, entrando en consideración como forma básica naturalmente no solo las bolas, sino  
20 también paralelepípedos, cuadrados, ortorrumbos, segmentos cilíndricos, prismas, etc.

Por lo tanto, en resumen son preferentes procedimientos en los que, en el paso c), se aplican otras sustancias activas en forma de polvos, aglomerados, granulados, productos de extrusión, escamas o plaquetas, sobre una o varias superficies del cuerpo moldeado.

30 En especial la aplicación de productos de extrusión se puede llevar a cabo en este caso de modo interesante desde el punto de vista óptico: mientras que los polvos, aglomerados y granulados presentan una estructura de grano irregular, que es aproximadamente esférica en el caso ideal, los productos de extrusión se pueden obtener en cualquier forma. Además de productos de extrusión esféricos idealmente, como Megaperls® (marca registrada del solicitante), a modo  
35 de ejemplo, también son obtenibles, y aplicables en el paso c) del procedimiento según la invención, productos de extrusión con formas especiales. Únicamente a modo de ejemplo, cítense en este caso discos de extrusión en forma de estrellas, medias lunas, árboles, cuerpos de animales, etc., que tienen aceptación especialmente sobre una superficie de cuerpo moldeado, si ofrecen contraste debido a su coloración.

40 Para cuerpos moldeados en los que la sustancia activa adicional en el paso c) se debe aplicar en forma de una o varias unidades de dosificación sólidas, se recomienda la aplicación sobre superficies planas del cuerpo moldeado, a modo de ejemplo la superficie de cierre y/o de fondo de cuerpos moldeados cilíndricos, o bien una, dos, tres, cuatro, cinco o seis superficies de un cuerpo moldeado en forma de paralelepípedo. En tales superficies planas -como se indica anteriormente- es preferente la aplicación de la sustancia activa adicional varias unidades de dosificación. La  
45 aplicación de sustancia activa adicional en forma de una única unidad de dosificación puede ser preferente en algunos casos en los que la superficie no es plana. Expresado de otra manera, la fijación de sustancia activa adicional en forma de una única unidad de dosificación en el paso c) del procedimiento según la invención se puede favorecer mediante una superficie de cuerpo moldeado apropiada. Según la invención, es posible ligar entre sí sin problemas dos cuerpos moldeados obtenidos por separado, que son ensamblables o insertables en unión positiva.

50 Además de la adición o inserción de unidades de dosificación aisladas, que se han obtenido mediante otros procedimientos, a modo de ejemplo colada, extrusión, moldeo por prensado, etc., se ofrecen especialmente comprimidos elaborados por separado como unidad de dosificación aislada. Por lo tanto, los procedimientos preferentes están caracterizados porque la unidad de dosificación aislada es un cuerpo moldeado obtenido por separado.

55 El cuerpo moldeado obtenido en el paso a) puede adoptar cualquier forma geométrica, siendo preferentes en especial formas cóncavas, convexas, bicóncavas, biconvexas, cúbicas, tetragonales, ortorrómbicas, cilíndricas, esféricas, de tipo segmento cilíndrico, discoidal, tetraédrica, dodecaédrica, octaédrica, cónica, piramidal, elipsoidal, de prisma pentagonal, heptagonal y octogonal, así como romboédricas. También se pueden realizar superficies básicas completamente irregulares, como formas de flecha o animal, árboles, nubes, etc. Si el cuerpo moldeado obtenido en el  
60 paso a) presenta ángulos y cantos, éstos están preferentemente redondeados. Como diferenciación óptica adicional es preferente una forma de ejecución con ángulos redondeados y cantos biselados (“achaflanados”).

65 De modo completamente análogo a la obtención de cuerpos moldeados bifásicos descrita con anterioridad, mediante adhesión de dos cuerpos moldeados prensados por separado se pueden obtener también cuerpos moldeados trifásicos. En este caso se ofrece la adhesión de tres cuerpos moldeados obtenidos por separado, pero también es posible y preferente obtener un comprimido bifásico, a modo de ejemplo de dos capas, e insertar otro cuerpo moldeado a, o bien en el mismo.

## ES 2 248 050 T3

El citado principio se puede ampliar correspondientemente a otros cuerpos moldeados de agentes de lavado y limpieza polifásicos. A modo de ejemplo, se pueden obtener cuerpos moldeados de cuatro fases, uniéndose entre sí dos cuerpos moldeados bifásicos. En el más sencillo de los casos, esto se efectúa en el procedimiento según la invención mediante la obtención separada de dos comprimidos bifásicos, preferentemente mediante tableado de dos capas, y la subsiguiente unión de ambos cuerpos moldeados por medio de agentes adherentes. Análogamente, también son obtenibles cuerpos moldeados 3:1 de cuatro fases. Naturalmente, los cuerpos moldeados a ensamblar se pueden obtener también de otro modo.

Las posibilidades de unión de cuerpos moldeados citadas anteriormente se pueden utilizar también para ofrecer una configuración más rápidamente soluble al cuerpo moldeado total o a partes del mismo. A modo de ejemplo, si se pegan dos cuerpos moldeados planos con agente adherente, bajo las condiciones de aplicación es posible un acceso de agua al pegamento solo en los bordes del cuerpo moldeado en el caso de comprimidos aún no disueltos. Incluso en el caso de empleo de agentes adherentes convenientemente hidrosolubles, la unión se puede desprender prácticamente solo si se ha disuelto una parte del cuerpo moldeado total.

Mediante aplicación selectiva de agente adherente se pueden superar los citados inconvenientes. A modo de ejemplo, en el caso de unión de dos cuerpos moldeados con sus superficies planas, es posible y preferente no aplicar los agentes adherentes sobre la superficie de unión, sino aplicar solo “puntos de agente adherente” en el borde de contacto, o bien en las aristas. Estas están expuestas inmediatamente al paso de agua en la aplicación, de modo que ambos cuerpos moldeados se separan más rápidamente entre sí. Si de este modo se unen entre sí dos cuerpos moldeados rectangulares, no se debe aplicar el agente adherente en los cuatro bordes. Más bien, puede contribuir a la separación aún más rápida de la unión el aplicar puntos de agente adherente solo en las cuatro aristas. Para la separación aún más rápida se puede prescindir de puntos de agente adherente aislados, de modo que, por ejemplo, se doten de agente adherente solo dos aristas de contacto opuestas en diagonal.

En resumen es válido: si se desea una disolución más rápida del cuerpo moldeado total o de piezas aisladas, es óptimo un aumento de superficie rápida mediante separación de la unión adhesiva. Esto se puede conseguir o favorecer mediante la selección de una forma apropiada de unión adhesiva. En tales casos, es preferente el pegado lineal en la unión de superficies, siendo especialmente preferente un pegado por puntos.

Adicionalmente, también la forma de las piezas de cuerpo moldeado a unir con el agente adherente puede acelerar el desprendimiento. En este caso son preferentes cuerpos moldeados que, tras desprendimiento de la unión de agente adherente, son móviles respectivamente con la mayor libertad, es decir, cuerpos básicos que presentan “cuerpos moldeados en satélites” en sus superficies exteriores. En este caso, no se imponen apenas límites a la pluralidad de posibilidades de acondicionamiento geométrico. Sin embargo, por motivos económicos de procedimiento son preferentes cuerpos moldeados que son ortorrómbicos, tetragonales o cúbicos. Los cuerpos moldeados con superficie básica circular se pueden pegar a lo largo de su superficie de revestimiento solo mediante piezas intermedias de forma correspondientemente bicóncava, que son difícilmente tableables por su parte. Sin embargo, también es posible según la invención el ensamblaje de tales cuerpos moldeados.

Una simplificación técnica del procedimiento del pegado lineal, o bien en forma de puntos, se puede garantizar también si los cuerpos moldeados se pueden ensamblar en unión positiva y con exactitud debido a su geometría. Mientras que, a modo de ejemplo, en el caso de comprimidos cilíndricos es posible un desplazamiento horizontal de comprimidos que están en contacto con sus lados circulares, esto se puede impedir mediante elevaciones, o bien concavidades en las superficies de contacto, y correspondientes concavidades, o bien elevaciones en las superficies opuestas en cada caso, mediante lo cual se facilita la aplicación adaptada exactamente de puntos de agente adherente. Tales cuerpos moldeados de agentes de lavado o limpieza enfilables en unión positiva, que se pueden pegar entre sí en el ámbito de la presente invención, se describen en la solicitud de patente alemana precedente DE 199 08 057.7, a cuyo contenido se hace referencia expresamente en este caso.

Independientemente de la forma del cuerpo moldeado, o bien de los cuerpos moldeados, que se aplican como sustancia activa adicional c) sobre el cuerpo moldeado obtenido en el paso a), son preferentes especialmente aquellos cuerpos moldeados de sustancia activa c) que contienen agentes tensioactivos, siendo preferente poner a disposición estos agentes tensioactivos en forma de disolución retardada, para conseguir una liberación de las sustancias de contenido a partir de la pieza prensada c) solo en el paso de abrillantado.

En este caso, tales cuerpos moldeados de sustancia activa c) se pueden obtener, a modo de ejemplo, mediante colada, moldeo por inyección, extrusión o tableado. En este caso es especialmente preferente la obtención de cuerpos moldeados de sustancia activa c) mediante prensado de composiciones en forma de partículas. A tal efecto, han dado buen resultado especialmente partículas de agentes abrillantadores, como se describen en la solicitud de patente alemana precedente DE 199 14.364.1 (Henkel KGaA). Tales partículas a prensar de modo especialmente preferente están constituidas por un 30 a un 90% en peso de uno o varios materiales soporte, un 5 a un 40% en peso de una o varias sustancias envolventes con un punto de fusión por encima de 30°C, un 5 a un 40% en peso de una o varias sustancias activas, así como un 0 a un 10% en peso de otras sustancias activas y auxiliares. Se hace referencia expresamente a la manifestación de este documento. Sin embargo, las sustancias de contenido más importantes de estas “partículas de agentes abrillantadores” comprimibles preferentemente para dar cuerpos moldeados de sustancia activa se describen a continuación. Como sustancia soporte a) entran en consideración todas las sustancias sólidas a temperatura ambiente. Habitualmente, en este caso se seleccionan sustancias que desarrollan una acción adicional

## ES 2 248 050 T3

en el paso de limpieza, ofreciéndose especialmente sustancias de esqueleto. En agentes abrillantadores preferentes a pensar, en forma de partículas, como material de soporte están contenidas sustancias del grupo de sustancias de contenido de agentes de lavado y limpieza hidrosolubles, preferentemente carbonatos, hidrogenocarbonatos, sulfatos, fosfatos, y ácidos oligocarboxílicos orgánicos sólidos a temperatura ambiente, en cantidades de un 55 a un 85% en peso, preferentemente de un 60 a un 80% en peso, y en especial de un 65 a un 75% en peso, referido respectivamente al peso de partícula.

Las sustancias soporte preferentes citadas se describieron ya detalladamente con anterioridad.

En las sustancias envolventes que se encuentran en las partículas de agentes abrillantadores, que se prensan preferentemente para dar cuerpos moldeados de sustancia activa c) según la invención, se plantean diversos requisitos, que se refieren por una parte al comportamiento de fusión, o bien solidificación, pero por otra parte también a las propiedades de material del revestimiento en estado solidificado, es decir en partículas de agentes abrillantadores. Ya que las partículas de agentes abrillantadores deben estar protegidas contra influencias ambientales de manera duradera en el caso de transporte o almacenaje, la sustancia envolvente debe presentar una estabilidad elevada frente a cargas por choque que se presentan, a modo de ejemplo, en el caso de embalaje o transporte. Por lo tanto, la sustancia envolvente presentará propiedades elásticas al menos parcialmente, o bien propiedades al menos plásticas, para reaccionar a una carga por choque presente mediante deformación elástica o plástica, y no romperse. La sustancia envolvente presentará un intervalo de fusión (intervalo de solidificación) en un intervalo de temperaturas en el que las sustancias activas a revestir no están expuestas a cargas térmicas demasiado elevadas. No obstante, por otra parte el intervalo de fusión debe ser suficientemente elevado para ofrecer aún una protección eficaz para las sustancias activas incluidas a temperatura al menos ligeramente elevada. Según la invención, las sustancias envolventes presentan un punto de fusión por encima de 30°C.

Se ha mostrado ventajoso que la sustancia envolvente no presente un punto de fusión definido nítidamente, como se presenta de modo habitual en el caso de sustancias cristalinas puras, sino que presenten un intervalo de fusión que comprenda varios grados centígrados bajo ciertas circunstancias.

La sustancia envolvente presenta preferentemente un intervalo de fusión que se sitúa entre aproximadamente 45°C y aproximadamente 75°C. En el presente caso, esto significa que el intervalo de fusión se presenta dentro del intervalo de temperaturas indicado, y no indica la anchura del intervalo de fusión. La anchura del intervalo de fusión asciende preferentemente al menos a 1°C. De modo preferente aproximadamente 2 a aproximadamente 3°C.

Las propiedades citadas anteriormente se cumplen generalmente por las denominadas ceras. Se entiende por “ceras” una serie de sustancias obtenidas natural o sintéticamente, que se funden, por regla general, por encima de 40°C sin descomposición, presentan viscosidad relativamente reducida y no forman hilos ya poco por debajo del punto de fusión. Estas presentan una consistencia y solubilidad fuertemente dependiente de la temperatura.

Según su procedencia se clasifican las ceras en tres grupos, las ceras naturales, ceras modificadas químicamente y las ceras sintéticas.

Entre las ceras naturales cuentan, a modo de ejemplo, cera de candelilla, cera de carnauba, cera de Japón, cera de esparto, cera de corcho, cera de guaruma, cera de aceite de germen de arroz, cera de caña de azúcar, cera de ouricuri, cera de Montana, ceras animales, como cera de abeja, cera de goma laca, esperma de ballena, lanolina (cera de lana), o grasa de jabalí, ceras minerales, como ceresina u ozoquerita (cera mineral), o ceras petroquímicas, como petrolatum, ceras de parafina o microceras.

Entre las ceras modificadas químicamente cuentan, a modo de ejemplo, ceras duras, como ceras de éster de Montana, ceras de sasol, o ceras de yoyoba hidrogenadas.

Por regla general, se entiende por ceras sintéticas ceras de polialquileno o ceras de polialquilenglicol. También son empleables como agentes adherentes compuestos de otras clases de sustancias, que cumplen los citados requisitos con respecto al punto de reblandecimiento. Como compuestos sintéticos apropiados se han mostrado, a modo de ejemplo, ésteres superiores de ácido ftálico, en especial ftalato de dicitlohexilo, que es adquirible comercialmente bajo el nombre Unimoll® 66 (Bayer AG). También son apropiadas ceras obtenidas por vía sintética a partir de ácidos carboxílicos inferiores y alcoholes grasos, a modo de ejemplo tartrato de dimiristilo, que es adquirible bajo el nombre Cosmacol® ETLP (Condea). Por el contrario, también son empleables ésteres sintéticos o parcialmente sintéticos de alcoholes inferiores con ácidos grasos a partir de fuentes nativas. A esta clase de sustancias corresponde, a modo de ejemplo, Tegin® 90 (Goldschmidt), un monoestearato-palmitato de glicerina. Según la invención, también es empleable como agente adherente goma laca. A modo de ejemplo Schellack-KPS-Dreirin-SP (Kalkhoff GmbH).

Entre las ceras en el ámbito de la presente invención cuentan igualmente, a modo de ejemplo, los denominados alcoholes ceráceos. Los alcoholes ceráceos son alcoholes grasos de peso molecular más elevado, insolubles en agua, por regla general con aproximadamente 22 a 40 átomos de carbono. Los alcoholes ceráceos se presentan, a modo de ejemplo, en forma de ésteres ceráceos de ácidos grasos de peso molecular más elevado (ácidos ceráceos) como componente principal de muchas ceras naturales. Son ejemplos de alcoholes ceráceos alcohol lignocérico (1-tetracosanol), alcohol cetílico, alcohol mirístico, o alcohol melísico. El revestimiento de las partículas de producto sólido envueltas según la invención puede contener, en caso dado, también alcoholes de lanolina, por los cuales se entiende alcoholes

## ES 2 248 050 T3

triterpenoides y esteroides, a modo de ejemplo lanolina, que es adquirible, a modo de ejemplo, bajo la denominación comercial Argowax® (Parmentier & Co). En el ámbito de la presente invención, son igualmente empleables, al menos de manera parcial, como componente del revestimiento ésteres glicéricos de ácidos grasos o alcanolamidas de ácidos grasos, pero, en caso dado, también compuestos de polialquilenglicol insolubles en agua o apenas hidrosolubles.

Las sustancias envolventes especialmente preferentes en las partículas de abrillantador son aquellas del grupo de polietilenglicoles (PEG) y/o polipropilenglicoles (PPG), siendo preferentes polietilenglicoles con pesos moleculares entre 1.500 y 36.000, aquellos con pesos moleculares de 2.000 a 6.000 de modo especialmente preferente, y en especial aquellos con pesos moleculares de 3.000 a 5.000.

En este caso son especialmente preferentes partículas de abrillantador que contienen como única sustancia envolvente polipropilenglicoles (PPG) y/o polietilenglicoles (PEG). Los polipropilenglicoles empleables según la invención (abreviatura PPG) son polímeros de propilenglicol, que cumplen generalmente la fórmula III ya citada anteriormente, pudiendo adoptar n valores entre 10 y 2000. Los PPG preferentes presentan pesos moleculares entre 1000 y 10000, y correspondientemente valores de n entre 17 y aproximadamente 170.

En este caso, los polietilenglicoles empleables preferentemente según la invención (abreviatura PEG) son polímeros de etilenglicol, que cumplen la fórmula general IV igualmente citada anteriormente, pudiendo adoptar n valores entre 20 y aproximadamente 1000. En este caso, los intervalos de peso molecular preferentes citados con anterioridad corresponden a intervalos preferentes del valor n en la fórmula IV de aproximadamente 30 a aproximadamente 820 (exactamente: de 34 a 818), de modo especialmente preferente de aproximadamente 40 a aproximadamente 150 (exactamente: de 45 a 136), y en especial de aproximadamente 70 a aproximadamente 120 (exactamente: de 68 a 113).

Preferentemente, la sustancia envolvente contenida en las partículas de abrillantador según la invención contiene cera de parafina en fracción predominante. Es decir, al menos un 50% en peso de la sustancia envolvente contenida en total, preferentemente más, está constituida por cera de parafina. Son especialmente apropiados contenidos en cera de parafina (referidos a la sustancia envolvente total) de aproximadamente un 60% en peso, aproximadamente un 70% en peso, o aproximadamente un 80% en peso, siendo especialmente preferentes fracciones aún más elevadas, a modo de ejemplo más de un 90% en peso. En una forma especial de ejecución de la invención, la cantidad total de sustancia envolvente empleada está constituida exclusivamente por cera de parafina.

Frente a las demás ceras naturales citadas en el ámbito de la presente invención, las ceras de parafina presentan la ventaja de que, en un entorno de agente de limpieza alcalino, no tiene lugar una hidrólisis de las ceras (como es de esperar, a modo de ejemplo, en el caso de ésteres ceráceos), ya que la cera de parafina no contiene grupos hidrolizables.

Las ceras de parafina están constituidas principalmente por alcanos, así como fracciones reducidas en iso- y cicloalcanos. Preferentemente, la parafina a emplear según la invención no presenta esencialmente ningún componente con un punto de fusión de más de 70°C, de modo especialmente preferente de más de 60°C. Las fracciones de alcanos de punto de fusión elevado en la parafina pueden dejar residuos ceráceos indeseables sobre las superficies a limpiar, o el material a limpiar, al no alcanzar esta temperatura de fusión en el baño de agente de lavado. Tales residuos ceráceos conducen generalmente a un aspecto poco estético de la superficie limpiada y, por consiguiente, se deben evitar.

Los abrillantadores prensables en forma de partículas preferentes contienen como sustancia envolvente al menos una cera de parafina con un intervalo de fusión de 50°C a 60°C.

Preferentemente, el contenido de la cera de parafina empleada en alcanos, isoalcanos y cicloalcanos sólidos a temperatura ambiente (por regla general aproximadamente 10 a aproximadamente 30°C) es lo más elevado posible. Cuanto más componentes ceráceos sólidos estén presentes en una cera a temperatura ambiente, tanto más útil es la misma en el ámbito de la presente invención. Con fracción creciente en componentes ceráceos sólidos, aumenta la aptitud para carga de los productos de procedimiento frente a impactos, o fricción en otras superficies, lo que conduce a una protección más duradera. Fracciones elevadas en aceites o componentes ceráceos líquidos pueden conducir a un debilitamiento de los cuerpos moldeados o zonas de cuerpos moldeados, abriéndose poros, y exponiéndose las sustancias activas a las influencias ambientales citadas inicialmente.

Además de parafina como componente principal, la sustancia envolvente puede contener aún una o varias de las ceras o sustancias ceráceas citadas anteriormente. En principio, la mezcla que forma la sustancia envolvente estará constituida de tal manera que las partículas de abrillantador y los cuerpos moldeados de sustancia activa c) obtenidos a partir de la misma sean al menos sensiblemente insolubles en agua. La solubilidad en agua no sobrepasará aproximadamente 10 mg/l, y se situará preferentemente por debajo de 5 mg/l a una temperatura de aproximadamente 30°C.

No obstante, el revestimiento presentará una solubilidad en agua lo más reducida posible, también en agua con temperatura elevada, para evitar lo más sensiblemente posible una liberación de sustancias activas independiente de la temperatura.

El principio descrito anteriormente sirve para la liberación retardada de sustancias de contenido en un determinado momento en el paso de lavado, y se puede aplicar de modo especialmente ventajoso si en el paso de lavado principal se lava con temperatura más reducida (a modo de ejemplo 55°C), de modo que la sustancia activa de las partículas de

## ES 2 248 050 T3

abrillantador se libere solo en el paso de abrillantado a temperaturas más elevadas (aproximadamente 70°C).

5 Los abrillantadores en forma de partículas preferentes, prensables según la invención para dar cuerpos moldeados de sustancia activa c), están caracterizados porque contienen como sustancia envolvente una o varias sustancias con un intervalo de fusión de 40°C a 75°C en cantidades de un 6 a un 30% en peso, preferentemente de un 7,5 a un 25% en peso, y en especial de un 10 a un 20% en peso, referido respectivamente al peso de partícula.

### *Substancia(s) activa(s)*

10 Las sustancias activas contenidas en las partículas de abrillantadores prensables según la invención para dar cuerpos moldeados de sustancia activa c) se pueden presentar en forma tanto sólida, como también líquida, a la temperatura de elaboración (es decir, a la temperatura a la que se obtienen las partículas).

15 Las sustancias activas contenidas en las partículas de abrillantador cumplen determinadas tareas. Mediante la separación de determinadas sustancias, o mediante la liberación de sustancias adicionales, acelerada o retardada temporalmente, se puede mejorar el rendimiento de limpieza de este modo. Las sustancias activas que se incorporan preferentemente en las partículas de abrillantador son, por consiguiente, aquellas sustancias de contenido de agentes de lavado y limpieza que participan decisivamente en el proceso de lavado, o bien limpieza.

20 Por lo tanto, en partículas de abrillantador prensables preferentemente para dar cuerpos moldeados de sustancia activa c), como sustancia activa están contenidas una o varias sustancias de los grupos de agentes tensioactivos, enzimas, agentes de blanqueo, activadores de blanqueo, inhibidores de corrosión, inhibidores de sedimento, coadyuvantes y/o sustancias perfumantes, en cantidades de un 6 a un 30% en peso, preferentemente de un 7,5 a un 25% en peso, y en especial de un 10 a un 20% en peso, referido respectivamente al peso de partícula.

25 Mediante la incorporación de agentes tensioactivos en el material envolvente fundido se puede obtener una suspensión, o bien emulsión en fusión, que pone a disposición sustancia activa en lavado adicional en la partícula de abrillantador acabada, o bien en el cuerpo moldeado prensado acabado según la invención, en un momento determinable previamente. A modo de ejemplo, de este modo se pueden obtener partículas de abrillantador prensables para el lavado de la vajilla a máquina, que liberan el agente tensioactivo adicional a partir del cuerpo moldeado según la invención solo a temperaturas que alcanzan los lavavajillas domésticos solo en el paso de abrillantado. De este modo, en el paso e abrillantado se dispone adicionalmente de agente tensioactivo, que acelera la salida del agua, y de este modo impide eficazmente manchas en el material de lavado. En el caso de cantidad apropiada de suspensión, o bien emulsión en fusión solidificada en las partículas de abrillantador, de este modo se puede prescindir del empleo de agentes abrillantadores habituales adicionales actualmente.

30 Por lo tanto, en partículas de abrillantador prensables preferentemente para dar cuerpos moldeados de sustancia activa c), la/las sustancia(s) activa(s) es/son seleccionada(s) a partir del grupo de agentes tensioactivos no iónicos, en especial de alcoholes alcoxilados. Estas sustancias se describieron ya detalladamente.

35 Otra clase de sustancias activas que se pueden incorporar de modo especialmente ventajoso en las partículas de abrillantador prensables según la invención, son agentes de blanqueo. En este caso se pueden obtener partículas y prensar para dar cuerpos moldeados de sustancia activa c), que liberan el agente de blanqueo solo al alcanzar determinadas temperaturas, a modo de ejemplo agentes de limpieza confeccionados acabados, que limpian por vía enzimática en el paso de prelavado, y liberan el agente de blanqueo solo en el paso de lavado principal. De este modo son obtenibles también agentes de limpieza para el lavado de la vajilla a máquina, que liberan agente de blanqueo adicional en el paso de abrillantado, y de este modo eliminan eficazmente manchas difíciles. A modo de ejemplo manchas de té.

40 Por lo tanto, en partículas de abrillantador en forma de corpúsculos prensables preferentemente para dar cuerpos moldeados de sustancia activa c), la, o bien las sustancias activas es/son seleccionadas a partir del grupo de agentes de blanqueo oxigenados o halogenados. En especial de agentes de blanqueo clorados. También estas sustancia se describieron ya detalladamente.

45 Otra clase de compuestos que se pueden emplear preferentemente como sustancias activas en las partículas de abrillantador prensables según la invención son los activadores de blanqueo. También los representantes importantes de este grupo de sustancias se describieron ya. Las partículas de abrillantador prensables preferentemente para dar cuerpos moldeados de sustancia activa c) en el ámbito de la presente invención contienen como sustancia activa activadores de blanqueo, en especial de los grupos de alquilendiaminas poliaciladas, en especial tetraacetilendiamina (TAED), N-acilimidadas, en especial N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, en especial n-nonanoil o isononanoiloxibencenosulfonato (n-, o bien iso-NOBS), n-metil-morfolinio-acetonitrilo-metilsulfato (MMA).

50 Otra forma importante de ejecución de la presente invención prevé el prensado de partículas de abrillantador que contienen enzimas para dar cuerpos moldeados de sustancia activa c), que se elaboran a continuación en el cuerpo moldeado básico. Tales partículas de abrillantador contienen como sustancia(s) activa(s) enzimas que se describieron ya anteriormente con detalle. En este caso, son especialmente preferentes como partículas en forma de corpúsculos aquellas que contienen un 40 a un 99,5% en peso, preferentemente un 50 a un 97,5% en peso, de modo especialmente preferente un 60 a un 95% en peso, y en especial un 70 a un 90% en peso de una o varias sustancias envolventes,

que presentan un punto de fusión por encima de 30°C, un 0,5 a un 60% en peso, preferentemente un 1 a un 40% en peso, de modo especialmente preferente un 2,5 a un 30% en peso, y en especial un 5 a un 25% en peso de uno o varios de los preparados enzimáticos líquidos dispersados en la/las sustancia(s) envolvente(s), así como un 0 a un 20% en peso, preferentemente un 0 a un 15% en peso, de modo especialmente preferente un 0 a un 10% en peso, y en especial un 0 a un 5% en peso, así como opcionalmente otros materiales soporte, sustancias auxiliares y/o productos activos. En este caso las sustancias envolventes son preferentemente polietilenglicoles y/o polipropilenglicoles, como sustancias activas han dado buen resultado preparados enzimáticos líquidos. Tales concentrados enzimáticos líquidos consisten en una base homogénea de propilenglicol/agua o heterogénea como suspensión, o se presentan en estructura microencapsulada. Las proteasas líquidas preferentes son, por ejemplo, Savinase® L, Durazym® L, Esperase® L y Everlase® de la firma Novo Nordisk, Optimase® L, Purafect® L, Purafect® OX L, Properase® L, de la firma Genencor International, y BLAP® L de la firma Biozym Ges.m.b.H. Las amilasas preferentes son Termamyl® L, Duramyl® L, y BAN® de la firma Novo Nordisk, Maxamyl® WL y Purafect® HPAm L de la firma Genencor International. Las lipasas preferentes son Lipolase® L, Lipolase® ultra L y Lipoprime® L de la firma Novo Nordisk y Lipomax® L de la firma Genencor International.

Como suspensiones o productos líquidos microencapsulados se pueden emplear, por ejemplo, productos denominados SL, o bien LCC de la firma Novo Nordisk. Los citados preparados enzimáticos líquidos comerciales contienen, a modo de ejemplo, un 20 a un 90% en peso de propilenglicol, o bien mezclas de propilenglicol y agua. Las partículas enzimáticas prensables preferentemente en el ámbito de la presente invención están caracterizadas porque contienen uno o varios preparados líquidos de amilasa y/o uno o varios preparados líquidos de proteasa.

Como sustancias activas, también se pueden incorporar sustancias perfumantes en las partículas de abrillantador a pensar según la invención. En este caso se pueden emplear como sustancia activa todas las sustancias perfumantes descritas anteriormente con detalle. En el caso de incorporación de sustancias perfumantes en las partículas de abrillantador resultan agentes de limpieza que liberan la parte total o una parte del perfume de manera retardada. De este modo, según la invención son obtenibles, por ejemplo, agentes de limpieza para el lavado de la vajilla a máquina, en los cuales el consumidor experimenta una nota de perfume al abrir la máquina, también una vez concluida la limpieza de la vajilla. De este modo se puede eliminar el "olor alcalino" indeseable, que va unido a muchos agentes para el lavado de la vajilla a máquina.

También se pueden introducir inhibidores de corrosión en las partículas de abrillantador como sustancia activa, pudiéndose recurrir a las sustancias comunes para el especialista. Como inhibidor de corrosión ha dado buen resultado, a modo de ejemplo, una combinación de enzima (por ejemplo lipasa) y agente dispersante de jabón de cal.

### 35 *Substancias auxiliares*

A temperaturas extraordinariamente reducidas, a modo de ejemplo a temperaturas por debajo de 0°C, la partícula de abrillantador se puede romper en el caso de carga por choques o fricción, o en el caso de prensado para dar el cuerpo moldeado de sustancia activa c). Para mejorar la estabilidad a temperaturas tan reducidas, a las sustancias envolventes se pueden añadir aditivos en caso dado. Los aditivos apropiados se deben poder mezclar completamente con la cera fundida, no deben modificar significativamente el intervalo de fusión de las sustancias envolventes, deben mejorar la elasticidad del revestimiento a bajas temperaturas, no deben aumentar generalmente la permeabilidad del revestimiento frente a agua o humedad, y no deben elevar la viscosidad de la fusión de material envolvente hasta el punto que se dificulte, o incluso se imposibilite una elaboración. Los aditivos apropiados, que reducen la fragilidad de un revestimiento constituido esencialmente por parafina a bajas temperaturas, son, a modo de ejemplo, copolímeros de EVA, ésteres metílicos de ácido abiético hidrogenados, polietileno, o copolímeros de acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo.

Otro aditivo conveniente en el caso de empleo de parafina como sustancia envolvente es la adición de una cantidad reducida de un agente tensioactivo, a modo de ejemplo un sulfato de alcohol graso con 12 a 18 átomos de carbono. Esta adición ocasiona una mejor humectación del material a alojar mediante el revestimiento. Es ventajosa una adición de aditivo en una cantidad de aproximadamente < 5% en peso, de modo preferente aproximadamente < 2% en peso, referido a la sustancia envolvente. La adición de un aditivo puede conducir en muchos casos a que también se puedan revestir sustancias activas, que forman un cuerpo tenaz, plástico, constituido por parafina y sustancia activa parcialmente disuelta, sin adición de aditivo, por regla general tras la fusión del material de revestimiento.

También puede ser ventajoso añadir a la sustancia envolvente otros aditivos, a modo de ejemplo para impedir un sedimento prematuro de las sustancias activas. Esto es aconsejable especialmente en la obtención de partículas de abrillantador según la invención sin sustancias soporte. Los agentes antisedimento empleables a tal efecto, que se denominan también agentes de flotación, son conocidos por el estado de la técnica, a modo de ejemplo por la obtención de esmaltes y tintas de imprenta. Para evitar fenómenos de sedimentación y gradientes de concentración de las sustancias a envolver en la transición del intervalo de endurecimiento plástico al producto sólido, a modo de ejemplo se ofrecen sustancias tensioactivas, seras dispersadas en disolventes, montmorillonitas, bentonitas modificadas orgánicamente, derivados de aceite de ricino (hidrogenados), lecitina de soja, etilcelulosa, poliamidas de bajo peso molecular, estearatos metálicos, jabones de calcio o ácidos silícicos hidrofobizados. Otras sustancias que ocasionan los citados efectos proceden de los grupos de agentes antidisgregación y de agentes tixotrópicos, y se pueden denominar químicamente aceites de silicona (dimetilpolisiloxanos, metilfenilpolisiloxanos, metilalquilpolisiloxanos modificados con poliéter), titanatos oligómeros y silanos, poliaminas, sales de poliaminas de cadena larga y ácidos policarboxílicos, poliésteres amino/amido-funcionales, o bien poliacrilatos amino/amido-funcionales.

## ES 2 248 050 T3

Los aditivos de las citadas clases de sustancias son adquiribles comercialmente en una marcada pluralidad. Los productos comerciales que se pueden añadir ventajosamente como aditivo en el ámbito del procedimiento según la invención son, a modo de ejemplo, Aerosil® 200 (ácido silícico pirógeno, Degussa), Bentone® SD-1, SD-2, 34, 52 y 57 (Bentonit, Rheox), Bentone® SD-3, 27 y 38 (Hectorit, Rheox), Tixogel® EZ 100 o VP-A (esmeclita modificada orgánicamente, Südchemie, Tixogel® VG, VP y VZ (montmorillonita cargada con QAV, Südchemie), Disperbyk® 161 (copolímero en bloques, Byk-Chemie), Borchigen® ND (intercambiador iónico exento de grupos sulfo, Borchers), Ser-Ad® FA 601 (Servo), Solsperse® (etoxilato aromático, ICI), tipos de Surfynol® (Air Products), tipos de Tamol® y Triton® (Rohm&Haas), Texaphor® 963, 3241 y 3250 (Polymere, Henkel), tipos de Rilanit® (Henkel), Thixcin® E y R (derivados de aceite de ricino, Rheox), Thixatrol® ST y GST (derivados de aceite de ricino, Rheox), Thixatrol® SR, SR 100, TSR y TSR 100 (polímeros de poliamida, Rheox), Thixatrol® 289 (polímero de poliéster, Rheox) así como los diferentes tipos de M-P-A® X, 60-X, 1078-X, 2000-X y 60-MS (compuestos orgánicos, Rheox).

Los citados agentes auxiliares se pueden emplear en las partículas de abrillantador a prensar según la invención en cantidades variables según material de revestimiento y sustancia activa. Las concentraciones de empleo habituales para los agentes antisedimentación, antidisgregación, tixótrofos y dispersantes citados anteriormente se sitúan en el intervalo de un 0,5 a un 8,0% en peso, preferentemente entre un 1,0 y un 5,0%, y de modo especialmente preferente entre un 1,5 y un 3,0% en peso, referido respectivamente a la cantidad total de sustancia envolvente y sustancias activas.

En el ámbito de la presente invención, los abrillantadores en forma de partículas a prensar preferentemente contienen otras sustancias auxiliares del grupo de agentes antisedimentación, agentes de flotación, agentes antidisgregación, agentes tixótrofos y agentes auxiliares de dispersión en cantidades de un 0,5 a un 9% en peso, preferentemente entre un 1 y un 7,5% en peso, y de modo especialmente preferente entre un 1,5 y un 5% en peso, referido respectivamente al peso de partícula.

En especial en la obtención de suspensiones, o bien emulsiones en fusión, que contienen sustancias activas, que son líquidas a la temperatura de elaboración, es ventajoso el empleo de emulsionantes especiales. Se ha mostrado que especialmente los emulsionantes del grupo de alcoholes grasos, ácidos grasos, ésteres de poliglicerina y polioxialquilensiloxanos son extraordinariamente apropiados. A continuación siguen otros detalles para la obtención de las partículas de abrillantador según la invención.

En este caso se entiende por alcoholes grasos los alcoholes obtenibles a partir de grasas, o bien aceites nativos a través de los correspondientes ácidos grasos (véase a continuación) con 6 a 22 átomos de carbono. Según origen de la grasa, o bien del aceite, a partir de los cuales se obtienen, estos alcoholes pueden estar substituidos en la cadena de alquilo o insaturados en parte.

Por consiguiente, en las partículas de abrillantador según la invención se emplean como emulsionantes preferentemente alcoholes grasos con 6 a 22 átomos de carbono, de modo preferente alcoholes grasos con 8 a 22 átomos de carbono, y en especial alcoholes grasos con 12 a 18 átomos de carbono, bajo especial preferencia de alcoholes grasos con 16 a 18 átomos de carbono.

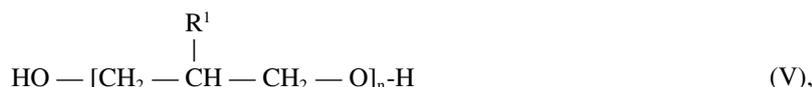
Como emulsionantes se pueden emplear también todos los ácidos grasos obtenidos a partir de aceites y grasas animales o vegetales. Independientemente de su estado de agregación, los ácidos grasos pueden ser mono- a poliinsaturados. También en el caso de ácidos grasos insaturados son preferentes especies sólidas frente a especies líquidas, o bien pastosas a temperatura ambiente. Naturalmente, se pueden emplear no solo ácidos grasos "puros", sino también las mezclas técnicas de ácidos grasos obtenidas en la disociación de grasas y aceites, siendo claramente preferentes de nuevo estas mezclas desde el punto de vista económico.

A modo de ejemplo, en el ámbito de la presente invención se pueden emplear como emulsionantes algunas especies o mezclas de los siguientes ácidos: ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido caprílico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido octadecano-12-oleico, ácido aráquico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido melísico, ácido 10-undecanoico, ácido petroselinico, ácido petroselaidínico, ácido oléico, ácido elaidíco, ácido ricinoléico, ácido linolaidílico, ácido  $\alpha$ - y  $\beta$ -eleosteárico, ácido gadoléico, ácido erúico, ácido brasídico. Naturalmente, también son empleables los ácidos grasos con número impar de átomos de carbono, a modo de ejemplo ácido undecanoico, ácido tridecanoico, ácido pentadecanoico, ácido heptadecanoico, ácido nonadecanoico, ácido heneicosanoico, ácido tricosenoico, ácido pentacosanoico, ácido heptacosanoico.

En partículas de abrillantador preferentes se emplean como emulsionante(s) ácidos grasos con 6 a 22 átomos de carbono, preferentemente ácidos grasos con 8 a 22 átomos de carbono, y en especial ácidos grasos con 12 a 18 átomos de carbono, bajo especial preferencia de ácidos grasos con 16 a 18 átomos de carbono.

En el ámbito de la presente invención, los emulsionantes especialmente preferentes son ésteres de poliglicerina, en especial ésteres de ácidos grasos con poliglicerinas. Estos ésteres de poliglicerina preferentes se pueden describir mediante la fórmula general V

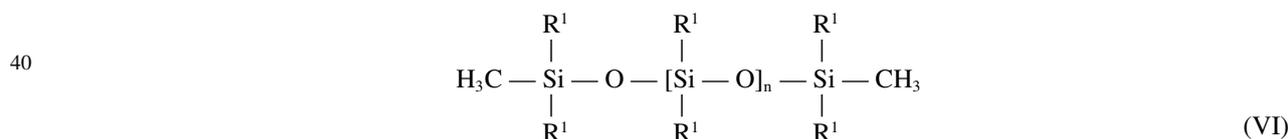
ES 2 248 050 T3



5 en la que R<sup>1</sup> en cada unidad de glicerina, independientemente entre sí, representa H o un resto acilo graso con 8 a 22 átomos de carbono, preferentemente con 12 a 18 átomos de carbono, y n representa un número entre 2 y 15, preferentemente entre 3 y 10.

10 Estos ésteres de poliglicerina son conocidos especialmente con los grados de polimerización n = 2, 3, 4, 6 y 10, y se encuentran disponibles comercialmente. Ya que las sustancias del tipo citado encuentran una amplia distribución, algunas de estas sustancias están clasificadas también en la nomenclatura INCI y (CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5<sup>th</sup> Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington 1997). Esta obra estándar cosmética contiene, a modo de ejemplo, informaciones respecto a las palabras clave POLYGLYCERYL-3-BEESWAX, POLYGLYCERYL-3-CETYL ETHER, POLYGLYCERYL-4-COCOATE, POLYGLYCERYL-10-DECALINOLEATE, POLYGLYCERYL-10-DECAOLEATE, POLYGLYCERYL-10-DECASTEARATE, POLYGLYCERYL-2-DIISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-3-DIISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-DIISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-2-DIOLEATE, POLYGLYCERYL-3-DIOLEATE, POLYGLYCERYL-6-DIOLEATE, POLYGLYCERYL-10-DIOLEATE, POLYGLYCERYL-3-DISTEARATE, POLYGLYCERYL-6-DISTEARATE, POLYGLYCERYL-10-DISTEARATE, POLYGLYCERYL-10-HEPTAOLEATE, POLYGLYCERYL-12-HIDROXYSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-HEPTASTEARATE, POLYGLYCERYL-6-HEXAOLEATE, POLYGLYCERYL-10-ISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-4-ISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-6-ISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-LAURATE, POLYGLYCERYLMETHACRYLATE, POLYGLYCERYL-10-MYRISTATE, POLYGLYCERYL-2-OLEATE, POLYGLYCERYL-3-OLEATE, POLYGLYCERYL-4-OLEATE, POLYGLYCERYL-6-OLEATE, POLYGLYCERYL-8-OLEATE, POLYGLYCERYL-10-OLEATE, POLYGLYCERYL-6-PENTAOLEATE, POLYGLYCERYL-10-PENTAOLEATE, POLYGLYCERYL-6-PENTASTEARATE, POLYGLYCERYL-10-PENTASTEARATE, POLYGLYCERYL-2-SESQUIOSOSTEARATE, POLYGLYCERYL-2-SESQUIOLEATE, POLYGLYCERYL-2-STEARATE, POLYGLYCERYL-3-STEARATE, POLYGLYCERYL-4-STEARATE, POLYGLYCERYL-8-STEARATE, POLYGLYCERYL-10-STEARATE, POLYGLYCERYL-2-TETRAISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-TETRAOLEATE, POLYGLYCERYL-2-TETRASTEARATE, POLYGLYCERYL-2-TRISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-TRIOLEATE, POLYGLYCERYL-6-TRISTEARATE. Los productos adquiribles comercialmente de diversos fabricantes, que están clasificados en la citada obra bajo las palabras clave citadas anteriormente, se pueden emplear de modo ventajoso como emulsionantes en el paso de procedimiento b) según la invención.

35 Otro tipo de emulsionantes, que encuentran empleo en las partículas de abrillantador según la invención, son siliconas substituidas, que portan cadenas laterales transformadas con óxido de etileno, o bien propileno. Tales polioxialquilensiloxanos se pueden describir mediante la fórmula general VI



45 en la que cada resto R<sup>1</sup>, independientemente entre sí, representa -CH<sub>3</sub> o un grupo polioxietileno, o bien -propileno, un grupo -[CH(R<sup>2</sup>)-CH<sub>2</sub>-O]<sub>x</sub>H, R<sup>2</sup> representa H o -CH<sub>3</sub>, x representa un número entre 1 y 100, preferentemente 2 y 20, y en especial por debajo de 10, y n indica el grado de polimerización de la silicona.

50 Opcionalmente, los polioxialquilensiloxanos pueden estar también eterificados o esterificados en los grupos OH libres de las cadenas laterales de polioxietileno, o bien polioxipropileno. El polímero no eterificado y no esterificado de dimetilsiloxano con polioxietileno y/o polioxipropileno se denomina DIMETHICONE COPOLYOL en la nomenclatura INCI, y se encuentra disponible comercialmente bajo los nombres comerciales Abil<sup>®</sup> B (Goldschmidt), Alkasil<sup>®</sup> (Rhône-Poulenc), Silwet<sup>®</sup> (Union Carbide) o Belsil<sup>®</sup> DMC 6031.

55 El DIMETHICONE COPOLYOL ACETATE esterificado con ácido acético (a modo de ejemplo Belsil<sup>®</sup> DMC 6032.-33 y -35, Wacker) y el DIMETHICONE COPOLYOL BUTYL ETHER (bsp KF352A. Shin Etsu) son empleables igualmente como emulsionantes en el ámbito de la presente invención.

60 En el caso de emulsionantes, como ya en el caso de materiales envolventes y de sustancias a envolver, es válido que se puedan emplear a través de un intervalo ampliamente variable. Habitualmente, los emulsionantes del tipo citado constituyen un 1 a un 25% en peso, preferentemente un 2 a un 20% en peso, y en especial un 5 a un 10% en peso del peso de la suma de materiales envolventes y sustancias activas.

65 Los abrillantadores en forma de partículas a pensar preferentemente en el ámbito de la presente invención contienen adicionalmente emulsionantes del grupo de alcoholes grasos, ácidos grasos, ésteres de poliglicerina y/o polioxialquilensiloxanos en cantidades de un 0,1 a un 5% en peso, preferentemente de un 0,2 a un 3,5% en peso, de modo especialmente preferente de un 0,5 a un 2% en peso, y en especial de un 0,75 a un 1,25% en peso, referido respectivamente al peso de partícula.

## ES 2 248 050 T3

Anteriormente se describió una forma de ejecución de la presente invención, en la que las partículas que contienen substancia activa, preferentemente retardadas en disolución, se prensaron para dar cuerpos moldeados de substancia activa c), que se aplican seguidamente sobre una o varias superficies de los cuerpos moldeados según la invención. Naturalmente, las partículas que contienen substancia activa se pueden aplicar también como substancia activa adicional en el paso c) del procedimiento según la invención sobre una o varias superficies de los cuerpos moldeados según la invención. Según se deba obtener un “comprimido de grumos” con muchas partículas reducidas, o un comprimido que contenga solo una gran unidad de dosificación sobre una superficie de cuerpo moldeado, las partículas se pueden emplear como substancia activa c) directamente o tras su tableado.

En este caso, las partículas se pueden seleccionar libremente tanto respecto a su tamaño de partícula, como también respecto a su peso aparente y su génesis, es decir, el procedimiento utilizado para su obtención. Por lo tanto, se pueden aplicar directamente como substancia activa c), o tablear para dar un cuerpo moldeado de substancia activa c), agentes pulverulentos, polvos, granulados, productos de extrusión, aglomerados prensados, productos compactados, escamas, copos, etc. como partículas.

En el caso de empleo de substancias fusibles como substancia de contenido de la substancia activa adicional c), los preparados en forma de partículas, que se aplican directamente, o bien tras tableado, sobre una o varias superficies de cuerpo moldeado, se pueden obtener también mediante otros procedimientos, lo que es preferente en el ámbito de la presente invención. A tal efecto se ofrecen en especial el granulado, el tableado o el exfoliado.

El procedimiento a emplear preferentemente según la invención para la obtención de partículas prensables, que se denomina granulado de manera abreviada, comprende la obtención de cuerpos granulados a partir de substancias fusibles, pulverizándose la fusión de las respectivas substancias de contenido en el extremo de una torre en tamaño de gotita definido, solidificándose en calidad libre, y produciéndose los gránulos en el fondo de la torre como granulado.

Como corriente de gas refrigerante se pueden emplear todos los gases muy generalmente, situándose la temperatura del gas por debajo de la temperatura de fusión de la fusión. Para evitar distancias de caída largas, frecuentemente se trabaja con gases refrigerados, a modo de ejemplo con aire congelado, o incluso con nitrógeno líquido, que se introduce por tobera en la torre de pulverizado.

El tamaño de grano de los granulados producidos se puede variar mediante la selección del tamaño de gotita, situándose los tamaños de partícula fácilmente realizables desde el punto de vista técnico en el intervalo de 0,5 a 2 mm, preferentemente alrededor de 1 mm.

Un procedimiento alternativo para el granulado consiste en el tableado. Por lo tanto, otra forma de ejecución de la presente invención prevé la obtención de componentes de agentes de limpieza tableados, en el que se dosifica una fusión sobre platos de tableado refrigerados, aplicándose las pastillas sobre una o varias superficies de cuerpo moldeado directamente, o tableándose antes de la aplicación.

El tableado, que también se denomina ocasionalmente pelletizado, comprende la dosificación de la fusión de las respectivas substancias de contenido sobre platos giratorios inclinados, que presentan una temperatura por debajo de la temperatura de fusión de la fusión, y preferentemente se enfrían por debajo de temperatura ambiente. También en este caso se pueden llevar a cabo variantes de procedimiento en las que los platos de tableado están congelados. Sin embargo, en este caso se deben tomar medidas contra la condensación de humedad ambiental.

El tableado proporciona partículas mayores, que presentan tamaños entre 2 y 10 mm, preferentemente entre 3 y 6 mm, en procedimientos habituales técnicamente.

Como variante aún más económica para la obtención de componentes de agentes de limpieza en forma de partículas de la citada composición a partir de fusiones se ofrece el empleo de cilindros refrigerantes. Por lo tanto, otro posible paso parcial de la presente invención es un procedimiento para la obtención de componentes de agentes de limpieza en forma de partículas, en el que se aplica o pulveriza una fusión sobre un cilindro refrigerante, se rasca, y en caso necesario se desmenuza la fusión solidificada. Las partículas obtenidas se pueden tablear después para dar cuerpos moldeados de substancia activa c), o emplear directamente como substancia activa c). El empleo de cilindros refrigerantes posibilita un ajuste sin problema del intervalo de tamaños de partícula deseado, que se puede situar también por debajo de 1 mm, a modo de ejemplo en 200 a 700  $\mu\text{m}$  en este procedimiento.

No obstante, las substancias activas a aplicar en el paso c) se pueden emplear no solo en forma sólida, sino también en forma altamente viscosa, sobre una o varias superficies del cuerpo moldeado. A tal efecto, para el manejo posterior del cuerpo moldeado es ventajoso que la substancia activa, que se aplica en el paso c) en forma altamente viscosa, se pueda transformar en la forma sólida más adelante, a modo de ejemplo mediante enfriamiento, reacción química, endurecimiento, etc.

Para la puesta en práctica de esta variante del procedimiento según la invención no es necesario que la propia substancia activa se presente en forma altamente viscosa, más bien se puede alojar, a modo de ejemplo, substancia activa sólida o líquida en una matriz altamente viscosa. En este caso, en el ámbito de la presente invención, el concepto “altamente viscoso” designa líquidos, o bien pastas, cuya viscosidad es tan elevada que la cantidad de dosificación de

## ES 2 248 050 T3

masa altamente viscosa aplicada ya no gotea de la superficie de cuerpo moldeado o se engrasa. Estas son viscosidades por encima de 1 Pas, preferentemente por encima de 10 Pas y en especial por encima de 100 Pas. En este tipo de aplicación es ventajosa la exactitud de dosificación elevada, que se sitúa en +/- 1%.

5 Para limitar el flujo de la masa altamente viscosa sobre la superficie de cuerpo moldeado a una medida tolerable desde el punto de vista técnico de procedimiento, son preferentes variantes de procedimiento según la invención en las que se lleva a cabo el paso de procedimiento c) a temperaturas que se sitúan como máximo 10°C, preferentemente como máximo 5°C, y en especial como máximo 2°C por encima de la temperatura de endurecimiento de la masa de moldeo altamente viscosa, reendurecida, o bien de la sustancia pastosa.

10 Como masas viscosas, que se pueden aplicar sobre el cuerpo moldeado en el paso c), son apropiados, a modo de ejemplo, los agentes adherentes descritos anteriormente. Según la invención se pueden aplicar suspensiones en fusión o emulsiones en fusión de sustancias activas en ceras, parafinas, polietilenglicoles, etc, sobre una o varias superficies de cuerpo moldeado, donde se alcanza una solidificación mediante tratamiento subsiguiente apropiado (enfriamiento).

15 Además del enfriamiento de fusiones altamente viscosas para dar partículas duras sobre la superficie del cuerpo moldeado, también se pueden utilizar otros mecanismos de endurecimiento. De este modo, según la invención es igualmente posible emplear suspensiones o emulsiones de sustancias activas en matrices endurecibles para el paso c), efectuándose el endurecimiento, a modo de ejemplo, mediante radiación (luz UV, rayos gamma, microondas), o reacción química (empleo de endurecedores, oxidación, reducción, polimerización, policondensación, poliadición, etc.).

20 En tanto la propia sustancia activa se pueda fundir, o transformar de otro modo en una forma altamente viscosa, que permita un endurecimiento subsiguiente, naturalmente es posible y preferente emplear la sustancia activa por separado, y prescindir del empleo de materiales matriz adicionales.

25 Los procedimientos preferentes según la invención están caracterizados porque en el paso c) se aplica sustancia activa adicional en forma de masas altamente viscosas, reendurecibles, en especial fusiones, sobre una o varias superficies del cuerpo moldeado.

30 Una posición intermedia entre las sustancias sólidas y los líquidos altamente viscosos (preferentemente solidificables o endurecibles) adoptan las masas plásticas, que son empleables igualmente en el ámbito de la presente invención como medio para la aplicación de sustancia activa. En este caso, en el ámbito de la presente invención se debe entender por masas plásticas, o bien sustancias en forma plástica, sustancias que muestran el fenómeno de plasticidad, es decir, que muestran deformaciones permanentes en el caso de acción de fuerzas externas. En contrapartida a las denominadas sustancias pseudoplásticas, las sustancias plásticas poseen un límite de fluidez; solo por encima de este límite se produce el flujo plástico. Coloquialmente, también las fusiones de ceras o parafinas a refrigerar, mencionadas anteriormente, muestran comportamiento plástico dentro de un intervalo de temperatura determinado (en el sentido de deformabilidad). Sin embargo, el campo límite entre plasticidad y viscosidad se denomina estrictamente viscoplasticidad.

35 Otras variantes de procedimiento preferentes según la invención están caracterizadas porque en el paso c) se aplica sustancia activa adicional en forma de masas plásticas sobre una o varias superficies del cuerpo moldeado.

40 Al igual que las citadas sustancias activas pseudoplásticas -frente a las sustancias activas sólidas a aplicar, las masas plásticas tienen la ventaja de que el paso de procedimiento d), el conformado subsiguiente opcional, es realizable con especial facilidad. Por lo tanto, una forma de ejecución del procedimiento según la invención prevé aplicar una unidad de dosificación de una masa plástica sobre una superficie de cuerpo moldeado, y presionar sobre la superficie y moldear simultáneamente la misma a través de una herramienta de moldeo embutida sobre la superficie. Este paso d) se describe a continuación.

45 Además de la aplicación de sustancias conformables sobre superficies de cuerpo moldeado planas, también se puede efectuar la introducción de tales sustancias en cavidades del cuerpo moldeado y fijación a través del paso de conformado subsiguiente d). Según la invención, a modo de ejemplo es posible granular una masa conformable, y aplicar a presión estos granulados sobre el cuerpo moldeado. El granulado es un procedimiento de conformado conocido por el especialista para la obtención de cuerpos granulados a partir de sustancias fusibles mediante solidificación de las gotas de una fusión pulverizada, atomizándose las sustancias, a modo de ejemplo, en el extremo de una torre en tamaño de gotita definido, solidificándose en caída libre, y produciéndose en el fondo de la torre como granulado. Alternativamente, también se puede efectuar un pulverizado sobre superficies enfriadas. Los granulados se pueden tratar de modo subsiguiente antes de la aplicación, o bien introducción a presión sobre las superficies de cuerpo moldeado o cavidades, a modo de ejemplo mediante tratamiento superficial. Naturalmente, también es posible obtener en un paso de procedimiento previo piezas prensadas a partir de los granulados, que se adhieren sólidamente al cuerpo moldeado en el paso d) del procedimiento según la invención.

50 Como ya se ha indicado anteriormente, en el paso c) se pueden aplicar como sustancias activas sobre la superficie del cuerpo moldeado todas las sustancias de contenido de agentes de lavado y limpieza, garantizándose o aumentando la adherencia mediante agentes adherentes y sustancias matriz. Si la(s) sustancia(s) activa(s) se elimina(n)

simultáneamente de la mezcla previa de tableado en el paso a), resulta una separación de productos activos, que puede conceder propiedades ventajosas al cuerpo moldeado total. En procedimientos preferentes, la, o bien las sustancia(s) activa(s), que se aplica(n) en el paso c) sobre una o varias superficies del cuerpo moldeado, son seleccionadas a partir del grupo de enzimas, agentes de blanqueo, activadores de blanqueo, agentes tensioactivos, inhibidores de corrosión, inhibidores de sedimento, coadyuvantes y/o sustancias perfumantes. También se pueden aplicar preferentemente polímeros repelentes de suciedad en el paso c).

Es especialmente preferente la aplicación de agentes de blanqueo como sustancia activa, de modo que los procedimientos preferentes estén caracterizados porque la, o bien las sustancia(s) activa(s), que se aplica(n) sobre una o varias superficies del cuerpo moldeado en el paso c), son seleccionadas a partir del grupo de agentes de blanqueo oxigenados o halogenados, en especial de agentes de blanqueo clorados.

También se pueden aplicar preferentemente sobre la superficie de cuerpos moldeados otras sustancias que tienen una influencia decisiva sobre el rendimiento de blanqueo. De este modo son preferentes procedimientos en los que la, o bien las sustancia(s) activa(s), que se aplica(n) sobre una o varias superficies del cuerpo moldeado en el paso c), son seleccionadas a partir del grupo de activadores de blanqueo, en especial a partir de los grupos de alquilendiaminas poliaciladas, en especial tetraacetilendiamina (TAED), N-acilimidias, en especial N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, en especial n-nonanoil o isononanoiloxibencenosulfonato (n-, o bien iso-NOBS), n-metil-morfolinio-acetonitrilo-metilsulfato (MMA). En este caso, análogamente se pueden emplear también los catalizadores de blanqueo descritos, como complejos de Mn y Co.

Como ya se ha mencionado, el procedimiento según la invención permite la aplicación de una unidad de dosificación aislada de sustancia activa adicional en el paso c), al igual que la aplicación de varias unidades de dosificación hasta varios cientos de "grumos". En este caso, según la invención son preferentes procedimientos en los que la sustancia activa se aplica en el paso c) en forma de una unidad de dosificación aislada, cuyo volumen constituye 0,05 a 1 vez, preferentemente 0,1 a 0,75 veces, y en especial 0,15 a 0,5 veces el volumen de cuerpo moldeado, sobre el de sustancia activa. Si se aplican varias unidades de dosificación, son preferentes procedimientos en los que la sustancia activa se aplica en el paso c) en forma de 2 a 20 unidades de dosificación sobre una o varias superficies del cuerpo moldeado, representando el volumen de una de estas unidades de dosificación 0,0025 a 0,5 veces, preferentemente 0,005 a 0,375 veces, y en especial 0,0075 a 0,25 veces el volumen del cuerpo moldeado, sobre la sustancia activa. En el ámbito de la presente invención es especialmente preferente la "dispersión de grumos" del cuerpo moldeado total (o superficies aisladas del mismo), de modo que los procedimientos especialmente preferentes están caracterizados porque la sustancia activa en el paso c) se aplica en forma de más de 20, preferentemente más de 50, y en especial más de 100 unidades de dosificación sobre una o varias superficies del cuerpo moldeado.

En el paso de procedimiento d) se efectúa opcionalmente un conformado subsiguiente de las sustancias activas aplicadas sobre la(s) superficie(s) de cuerpo moldeado. Esto es especialmente preferente en el caso de aplicación de una o varias unidades de dosificación en el paso c), si en la misma se aplicaron masas altamente viscosas o plásticas. El conformado subsiguiente se puede efectuar mediante prensado de una herramienta de moldeo sobre el (los) lado(s) de cuerpo moldeado en cuestión, siendo también posible hacer rodar cilindros con superficie estructurada sobre el lado del cuerpo moldeado.

## Ejemplos

*Obtención de comprimidos de agentes de limpieza para el lavado de la vajilla a máquina*

*Paso de procedimiento a): obtención de cuerpos moldeados*

Mediante prensado de dos mezclas previas diferentes se obtuvieron dos cuerpos moldeados rectangulares. El comprimido 1 tenía un peso de 18 g, el comprimido 2 un peso de 7 g.

La composición (en % en peso, referido a la respectiva mezcla previa) de ambas mezclas previas se muestra en la siguiente tabla.

## ES 2 248 050 T3

	Mezcla previa 1 (fase inferior)	Mezcla previa 2 (fase superior)
5 Carbonato sódico	32,7	-
Tripolifosfato sódico	52,0	91,4
Perborato sódico	10,0	-
10 Tetraacetiletilendiamina	2,5	-
Benzotriazol	0,3	-
15 Alcohol graso con 12 átomos de carbono con 3 EO	2,5	-
Colorante	-	0,2
Enzima	-	6,0
20 Perfume	-	0,4
Polietilenglicol 400	-	2,0

25 *Paso de procedimiento b): aplicación opcional de agentes adherentes*

Mediante calentamiento de PEG se preparó una fusión que se aplicó en forma de puntos sobre el lado superior del comprimido 1.

30 *Paso de procedimiento c): aplicación de sustancia activa en forma sólida*

35 Sobre el comprimido 1 provisto de agente adherente se pegó el comprimido 2. Mediante enfriamiento del cuerpo moldeado a temperatura ambiente se produjo un comprimido de dos capas. El cuerpo moldeado comparativo V se obtuvo en una prensa concéntrica según el estado de la técnica conocido, prensándose las mezclas previas para comprimido 1 y 2 en proporción 18:7 gramos para dar un comprimido bifásico convencional.

40 A continuación se determinó el comportamiento de disolución de ambos comprimidos. A tal efecto se dispusieron 2 litros de agua desionizada (25°C) en un vaso de precipitados, se sumergieron los comprimidos en una cesta de rejilla, y se disolvieron bajo agitación con un agitador de palas (diámetro 4,5 cm, 800 rpm). Simultáneamente con la inmersión del comprimido se conectó una fuente de calefacción, que calentó el agua a 55°C con una velocidad de 3°C/minuto, y se registró la conductividad como función del tiempo. El máximo de conductividad de los comprimidos de dos capas se alcanzó después de 12 minutos, el del comprimido bifásico convencional después de 21 minutos. El comprimido de dos capas proporciona además un rendimiento de limpieza mejor en suciedades enzimáticas.

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados de agentes de lavado y limpieza polifásicos, **caracterizado** por los pasos
- a) prensado de una mezcla previa en forma de partículas para dar cuerpos moldeados,
  - 10 b) aplicación de uno o varios agentes adhesivos, que contienen una o varias sustancias del grupo de ceras o disoluciones salinas concentradas, o disoluciones o bien suspensiones de polímeros hidrosolubles, o bien dispersables en agua, sobre una o varias superficies de los cuerpos moldeados,
  - c) aplicación de otra sustancia activa en forma sólida, altamente viscosa o plástica,
  - 15 d) tratamiento subsiguiente opcional, conformado adicional, de las sustancias activas aplicadas sobre la superficie del cuerpo moldeado,
- situándose la viscosidad de la sustancia activa altamente viscosa en el paso c) por encima de 1 Pa.s.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la mezcla previa en forma de partículas a prensar en el paso a) contiene adyuvantes en cantidades de un 20 a un 80% en peso, preferentemente de un 25 a un 75% en peso, y en especial de un 30 a un 70% en peso, referido respectivamente a la mezcla previa.
- 25 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** porque la mezcla previa en forma de partículas a prensar en el paso a) contiene agente(s) tensioactivo(s), preferentemente agente(s) tensioactivo(s) no iónico(s) en cantidades de un 0,5 a un 10% en peso, preferentemente de un 0,75 a un 7,5% en peso, y en especial de un 1,0 a un 5% en peso, referido respectivamente a la mezcla previa.
- 30 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la mezcla previa en forma de partículas prensada en el paso a) presenta un peso aparente por encima de 600 g/l, preferentemente por encima de 700 g/l, y en especial por encima de 800 g/l.
- 35 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la mezcla previa en forma de partículas a prensar en el paso a) presenta una distribución de tamaños de partícula en la que menos de un 10% en peso, preferentemente menos de un 7,5% en peso, y en especial menos de un 5% en peso de las partículas son mayores que 1.600  $\mu\text{m}$ , o menores que 200  $\mu\text{m}$ .
- 40 6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque la mezcla previa en forma de partículas a prensar en el paso a) presenta una distribución de tamaños de partícula en la que más de un 30% en peso, preferentemente más de un 40% en peso, y en especial más de un 50% en peso de partículas presentan un tamaño de partícula entre 600 y 1.000  $\mu\text{m}$ .
- 45 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque los cuerpos moldeados multicapa se obtienen en el paso a) de modo conocido en sí prensándose sucesivamente varias mezclas previas en forma de partículas diferentes.
- 50 8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque en el paso a) se obtienen cuerpos moldeados de dos capas prensándose sucesivamente dos mezclas previas en forma de partículas diferentes, de las cuales una contiene uno o varios agentes de blanqueo, y la otra contiene uno o varios enzimas.
- 55 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 u 8, **caracterizado** porque en el paso a) se obtienen cuerpos moldeados de dos capas, prensándose sucesivamente dos mezclas previas en forma de partículas diferentes, de las cuales una contiene una o varios agentes de blanqueo, y la otra contiene uno o varios activadores de blanqueo.
- 60 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque en el paso b) se aplican como agentes adherentes fusiones de una o varias sustancias con un intervalo de fusión de 40°C a 75°C sobre una o varias superficies del cuerpo moldeado.
- 65 11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado** porque en el paso b) se aplican como agentes adherentes una o varias sustancias de los grupos de ceras de parafina, preferentemente con un intervalo de fusión de 50°C a 55°C, y/o de polietilenglicoles (PEG) y/o de polipropilenglicoles (PPG) y/o de ceras naturales y/o de alcoholes grasos.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque en el paso b) se aplican como agentes adherentes disoluciones, o bien suspensiones de polímeros hidrosolubles, o bien dispersables en agua, preferentemente policarboxilatos, sobre una o varias superficies del cuerpo moldeado.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque en el paso c) se aplica sustancia

## ES 2 248 050 T3

activa adicional en forma de polvos, aglomerados, granulados, productos de extrusión, escamas o plaquetas sobre una o varias superficies del cuerpo moldeado.

5 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque en el paso c) se aplica substancia activa adicional en forma de masas altamente viscosas, reendurecibles, en especial fusiones, sobre una o varias superficies del cuerpo moldeado.

10 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque en el paso c) se aplica substancia activa adicional en forma de masas plásticas sobre una o varias superficies del cuerpo moldeado.

15 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado** porque la, o bien las substancia(s) activa(s), que se aplica(n) sobre una o varias superficies del cuerpo moldeado en el paso c), son seleccionadas a partir del grupo de enzimas, agentes de blanqueo, activadores de blanqueo, agentes tensioactivos, inhibidores de corrosión, inhibidores de sedimento, coadyuvantes y/o substancias perfumantes.

20 17. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la, o bien las substancia(s) activa(s), que se aplica(n) sobre una o varias superficies del cuerpo moldeado en el paso c), son seleccionadas a partir del grupo de agentes de blanqueo oxigenados o halogenados, en especial de agentes de blanqueo clorados.

25 18. Procedimiento según la reivindicación 16, **caracterizado** porque la, o bien las substancia(s) activa(s), que se aplica(n) sobre una o varias superficies del cuerpo moldeado en el paso c), son seleccionados a partir del grupo de activadores de blanqueo, en especial en especial de los grupos de alquilendiaminas poliaciladas, en especial tetraacetilendiamina (TAED), N-acilimidias, en especial N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, en especial n-nonanoil o isononanoiloxibencenosulfonato (n-, o bien iso-NOBS), n-metil-morfolinio-acetonitrilo-metilsulfato (MMA).

30 19. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado** porque el paso de procedimiento c) se lleva a cabo a temperaturas que se sitúan como máximo 10°C, preferentemente como máximo 5°C, y en especial como máximo 2°C por encima de la temperatura de solidificación de la masa altamente viscosa, reendurecible, o bien de la substancia pastosa.

35 20. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 19, **caracterizado** porque la substancia activa en el paso c) se aplica en forma de una unidad de dosificación aislada, cuyo volumen constituye 0,05 a 1 vez, preferentemente 0,1 a 0,75 veces, y en especial 0,15 a 0,5 veces el volumen del cuerpo moldeado, sobre la substancia activa.

40 21. Procedimiento según la reivindicación 20, **caracterizado** porque la unidad de dosificación aislada es un cuerpo moldeado obtenido por separado.

45 22. Procedimiento según la reivindicación 21, **caracterizado** porque en el paso b) se aplica agente adherente sobre una superficie de la unidad de dosificación aislada.

50 23. Procedimiento según la reivindicación 22, **caracterizado** porque la aplicación del (de los) agente(s) adherente (s) se efectúa sobre una superficie de la unidad de dosificación aislada, empleándose preferentemente rodillos, cepillos o vellones que confieren agente adherente.

55 24. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 19, **caracterizado** porque la substancia activa en el paso c) se aplica en forma de 2 a 20 unidades de dosificación sobre una o varias superficies del cuerpo moldeado, constituyendo el volumen de una de estas unidades de dosificación 0,0025 a 0,5 veces, preferentemente 0,005 a 0,375 veces, y en especial 0,0075 a 0,25 veces el volumen de cuerpo moldeado, sobre la substancia activa.

60 25. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 19, **caracterizado** porque la substancia activa en el paso c) se aplica en forma de más de 20, preferentemente más de 50, y en especial más de 100 unidades de dosificación sobre una o varias superficies del cuerpo moldeado.

65 26. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 25, **caracterizado** porque el paso de procedimiento d) comprende la aplicación a presión de una herramienta de moldeo sobre la(s) superficie(s) del cuerpo moldeado, sobre el que se aplicó la substancia activa.