



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11) Número de publicación: **2 277 865**

51) Int. Cl.:
C11D 17/00 (2006.01)
C11D 17/04 (2006.01)
C11D 3/386 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86) Número de solicitud europea: **00989940 .2**
86) Fecha de presentación : **02.12.2000**
87) Número de publicación de la solicitud: **1238054**
87) Fecha de publicación de la solicitud: **11.09.2002**

54) Título: **Porciones de agente de lavandería, agente de enjuague o agente de limpieza con liberación de ingrediente activo controlada por enzima.**

30) Prioridad: **13.12.1999 DE 199 60 072**

45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.08.2007

45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.08.2007

73) Titular/es:
**Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
Henkelstrasse 67
40191 Düsseldorf, DE**

72) Inventor/es: **Gassenmeier, Thomas;
Weiss, Albrecht;
Bayersdörfer, Rolf;
Nitsch, Christian;
Von Rybinski, Wolfgang;
Schmiedel, Peter y
Evers, Stefan**

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

ES 2 277 865 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

Porciones de agente de lavandería, agente de enjuague o agente de limpieza con liberación de ingrediente activo controlada por enzima.

5 La presente invención se refiere a porciones de un agente detergente para lavandería, enjuague o limpieza con liberación controlada de ingrediente activo. En particular, la presente invención se refiere a porciones de agente detergente para lavandería, enjuague o limpieza que tienen un sistema que permite una liberación controlada de al menos una sustancia activa en el proceso de lavandería, lavado de platos, limpieza o post-tratamiento debido a la acción
10 dirigida de enzimas sobre la porción. La invención también se refiere a un proceso para producir porciones de agente para lavandería, enjuague o limpieza de este tipo que tengan liberación de ingrediente activo controlada por enzimas. La invención también se refiere a procesos de lavandería, lavado de platos o limpieza que usan dichas porciones de agentes para lavandería, lavado de platos o limpieza.

15 Por largo tiempo fue usual suministrar al consumidor agentes para lavandería (detergentes), enjuague o limpieza en forma de productos empacados al granel y dejar a discreción del consumidor la dosificación del producto detergente de lavandería o de lavar platos o el producto de limpieza en el momento de usarlo de manera correspondiente a los requisitos de su aplicación que dependían de la dureza de agua, la naturaleza, cantidad y/o grado de suciedad de los
20 objetos por lavarse, por enjuagarse o por limpiarse, de la cantidad del líquido de lavado, líquido de enjuague o líquido de limpieza y de otros parámetros.

En vista del deseo del consumidor de tener un agente detergente de lavado, agente de enjuague o agente de limpieza que fuera más fácil y cómodo de dosificar, estos agentes se prepararon en tal forma que resultara obvia una dosificación dependiente de cada caso particular: se formularon agentes de lavandería, enjuague o limpieza en porciones
25 medidas predeterminadamente que contienen todos los componentes requeridos para un ciclo de lavandería, enjuague o limpieza. En el caso de productos sólidos, tales porciones se formaban en moldes formados (que algunas veces comprendían dos o más fases), granulados, escamas, tabletas ("tabs"), cubos, briquetas, etc., que se dosificaban enteramente al líquido. Los productos líquidos se colocaban en envolturas solubles en agua que se disuelven al contacto con el líquido acuoso y libera los contenidos al líquido.

30 Una desventaja de estas soluciones es que todos los componentes requeridos en el curso de un ciclo de lavandería, enjuague o limpieza pasan simultáneamente al líquido acuoso. En este caso no solo hay problemas de incompatibilidad de ciertos componentes de un detergente de lavandería, de lavaplatos o de limpieza con otros componentes, sino que se torna imposible dosificar deliberadamente ciertos componentes al líquido en un punto definido de tiempo.

35 En el arte previo (estado de la técnica) entretanto se describieron medios mediante los cuales se pueden dosificar agentes detergentes individuales para lavandería, enjuague o limpieza de manera dirigida y en un punto de tiempo definido durante el uso. Por ejemplo, se describe la liberación, controlada por temperatura, de sustancias activas, permitiendo que las sustancias activas tales como surfactantes, blanqueadores, polímeros de liberación de mugre
40 y similares, se liberen o bien en el ciclo de lavado, enjuague o limpieza principal o incluso en el curso del post-tratamiento, como por ejemplo el enjuague final en el enjuague de loza en una máquina.

Se describió varias veces el uso de parafinas que tienen un punto de fusión por encima de 50°C. Un producto en el mercado, en una tableta detergente para lavar platos, se hace uso de un núcleo de parafina como vehículo o matriz
45 para causar que un surfactante adyuvante de enjuague se libere en el ciclo de lavado sino sólo en el ciclo de enjuague de una lavadora de platos. En el caso de una liberación prematura, como sería durante el ciclo de lavado, por ejemplo, el surfactante adyuvante de enjuague se bombearía hacia fuera en gran medida durante el lavado intermedio y sería capaz de desarrollar poca de su actividad en el ciclo de enjuague. Si el material de matriz tiene un punto de fusión a la temperatura del ciclo de enjuague, esto asegura que el surfactante adyuvante de enjuague, que se emulsifica o,
50 idealmente, distribuye en forma molecularmente dispersa en la matriz - permanece encerrado en la matriz durante el ciclo de lavado, que tiene lugar a temperaturas hasta 55°C, y se libera solo en el ciclo de enjuague, en el cual se alcanzan temperaturas hasta 65°C, que sigue a la fusión del materia de matriz.

Esta solución para la protección del surfactante adyuvante de enjuague se ha establecido en la práctica. Sin embargo, una desventaja es que la proporción del material en el núcleo, consistente de parafina y surfactante adyuvante de enjuague, de la tableta detergente para lavadora de platos está entre 30 y 95% de la masa total del núcleo, generalmente
55 cerca de 50% de la masa total. El material de matriz, especialmente en esta cantidad, puede dejar residuos sobre los artículos que se van a limpiar, tales como artículos de cocina o de mesa, por ejemplo y puede también deteriorar la actividad del surfactante adyuvante de enjuague que contiene, el cual se libera cuando la parafina se ha fundido. Una razón para esto podría ser que después de que la parafina se ha fundido, el surfactante adyuvante de enjuague
60 permanece enlazado en la interfase entre el material lipofílico de soporte y el líquido de lavado y no se desarrolla la acción deseada.

Otra desventaja de la liberación, controlada por temperatura, de las sustancias activas en los detergentes es que, en las máquinas lavadoras de ropa y de platos que se usan normalmente a nivel doméstico hay un relativamente
65 gran número de programas, que difieren significativamente en temperatura y tiempo, en particular. Por ejemplo, los programas usados hoy en día con mayor frecuencia en las lavadoras de platos tienen picos de temperatura en un ciclo de lavado de 50 a 60°C o de 60 a 70°C, siendo el nivel exacto de la temperatura posiblemente diferente dependiendo del

ES 2 277 865 T3

fabricante y del tipo de máquina. Sin embargo, el funcionamiento de una liberación de sustancia activa controlada por temperatura efectiva *per se*, el efecto alcanzado es aún dependiente con frecuencia dependiente del tipo de máquina usada y del comportamiento del consumidor.

5 A manera de apreciación, este hecho se puede tratar por medio de sistemas que, en lugar de una cierta temperatura máxima que se puede alcanzar dentro de la amplitud del rango descrito antes, reaccionan al parámetro de control de enfriamiento y se usan para la liberación dirigida de sustancias activas del detergente de lavandería, detergente para lavar platos o producto de limpieza. Por ejemplo, una de las solicitudes alemanas de patente previas del solicitante, aún no publicadas en la fecha de prioridad, describe detergentes de lavandería, detergentes para lavado de platos o
10 detergentes de limpieza que comprenden polímeros llamados LCST y poseen la propiedad particular de ser insolubles por encima de cierta temperatura (punto de floculación) y se disuelven solo a temperaturas más bajas. Este principio se puede usar para todas las aplicaciones donde debe tener lugar una liberación de ciertos componentes durante la fase de enfriamiento en el lavado de ropa, de platos o en el proceso de limpieza después de que la temperatura ha bajado del punto de floculación de los polímeros LCST. Las aplicaciones que cumplen estos criterios son, por ejemplo, lavado
15 de platos en máquina o lavado de ropa en máquina, siempre y cuando el líquido de lavado se bombee afuera en ciclos de lavado intermedios y se reemplaza por agua de lavado o de enjuague fría o relativamente fría.

Otro principio que se ha descrito se basa en el hecho de que cuando se enfría un volumen de aire calentado hasta cierta temperatura, hay una disminución de volumen en aproximadamente $1/272$ por °Kelvin. Por medio de una
20 realización apropiada tal como una cápsula perforada se extrae, por ejemplo, material del medio inmediato hacia la cápsula como resultado del vacío resultante de la contracción de volumen de aire. Este paso puede entonces disparar procesos secundarios tales como corrosión, disolución, calentamiento o formación de gas, que permiten la liberación de los ingredientes deseados.

25 Las desventajas de dicha liberación controlada de sustancias activas por medio de un cambio de temperatura está en la dependencia que ellas exhiben de ciertos programas de temperatura y/o de la necesidad de enfriamiento durante el lavado de ropa, de platos o durante el proceso de limpieza.

30 Un objeto de la invención consiste en proporcionar sistemas de conmutación que no tienen las desventajas mencionadas previamente.

También es un objeto de la invención proporcionar un sistema para la liberación controlada de componentes de detergentes para lavandería, lavado de platos o productos de limpieza al líquido desde la porción de detergentes para lavandería, lavado de platos o del producto de limpieza que garantice que el componente relevante pase al líquido
35 en un punto definido de tiempo o durante un intervalo de tiempo sin o con una cantidad mínima de las sustancias auxiliares necesarias para la fabricación del compuesto.

Otro objeto de la invención era proporcionar un sistema para separar componentes individuales de un producto detergente para lavandería, lavado de platos o limpieza de otros componentes del mismo detergente para el propósito
40 de evitar incompatibilidades de los componentes individuales durante la producción, almacenamiento y/o transporte y de ese modo asegurar que los componentes pasan al líquido de lavado o limpieza sin pérdida de actividad en un tiempo definido de tiempo, junto si se desea con otros componentes definidos precisamente.

Otro objeto de la invención era proporcionar la posibilidad de suministrar, no solo componentes naturalmente
45 sólidos de un detergente para lavandería, un detergente para lavar platos o un producto de limpieza para un uso, sino también aquellos componentes que no están en forma sólida, sino, por ejemplo, en forma líquida, de gel o pastosa, o para un uso con tales componentes en un estado de agregación diferente.

La invención por consiguiente proporciona una porción de detergente para lavandería, lavado de platos o limpieza
50 que tiene dos o más componentes activos de lavado de ropa o platos o de limpieza, de los cuales al menos dos se liberan al líquido de lavado en diferentes puntos de tiempo en un proceso de lavandería, lavado de ropa o limpieza, comprendiendo dicha porción al menos un conmutador (físico) químico de control que no está sujeto o no está exclusivamente sujeto a control de temperatura, sino que se activa por medio de acción de enzimas.

55 La invención se refiere en una forma de realización preferida a una porción de agente detergente para lavandería, lavado de platos o limpieza del tipo mencionado, en la cual el o los componentes conmutadores (físico) químicos que controlan la liberación de al menos un componente activo de lavado, enjuague o limpieza son uno o más componentes que por efecto de una o varias enzimas sobre el líquido de lavado, enjuague o limpieza sufren un cambio de las propiedades físicas y/o químicas.
60

La invención también se refiere a un método para producir una porción de un agente detergente de lavandería, enjuague o limpieza con dos o mas componentes activos para el lavado, el enjuague o la limpieza, de los cuales al menos dos deben liberarse en el líquido en diferentes puntos de tiempo de un proceso de lavado, enjuague o limpieza, en donde se prepara un componente o componentes activos de lavado, de enjuague o limpieza que se liberan al líquido
65 en un punto más tarde de tiempo del ciclo de lavado, enjuague o limpieza con un conmutador (físico) químico que controla la liberación debido al efecto de la enzima, y se elabora una porción de agente detergente para lavandería, enjuague o limpieza de el o los así preparados componentes activos de lavandería, enjuague o limpieza con uno o más de otros componentes activos de lavandería, enjuague o limpieza.

ES 2 277 865 T3

Además, la invención se refiere a un método para lavar, un método para enjuagar o un método para limpiar usando las porciones de detergente para lavandería, enjuague o limpieza tal como se detallan de aquí en adelante.

La invención proporciona en primera línea porciones de agente detergente de lavado, porciones de agente de enjuague o porciones de agente de limpieza. En el contexto de la presente invención, por el concepto “porción de detergente de lavandería” o “porción de agente de enjuague” o “porción de agente de limpieza” se entiende a una cantidad suficiente de agente detergente de lavandería, lavado de platos o limpieza para un proceso de lavado de ropa, platos o de limpieza que tienen lugar en fase líquida. Esto puede ser por ejemplo un procedimiento de lavado de ropa, plato o limpieza en máquina, como se lleva a cabo en las máquinas usuales para lavar ropa o lavar platos. De acuerdo con la invención, este término sin embargo también abarca una operación manual de lavado de ropa o de platos (llevada a cabo, por ejemplo, en un balde o en una poceta) o algún otro procedimiento de lavandería, lavaplatos o de limpieza. De acuerdo con la invención, las porciones de detergente de lavandería de ropa, de platos o de limpieza se usan en procedimientos a máquina de lavandería de ropa, platos y de limpieza.

En el contexto de la presente invención, el término “subporción de detergente de lavandería”, “subporción de detergente para lavar platos” o “subporción de detergente para limpieza” se entiende como una cantidad de porción de detergente de lavandería de ropa, de platos o de limpieza que está presente en una fase separada de otras porciones de detergente de lavandería de ropa, de platos o de limpieza, en comunicación espacial con otras subporciones de detergente de lavandería de ropa, de platos o de limpieza de la misma porción de detergente de lavandería de ropa, de platos o de limpieza y que se ha formulado por medio de medidas apropiadas o se ha compuesto de tal manera que se puede ubicar dentro del líquido y, si se desea, se disuelve o se suspende en el líquido por separado de otras subporciones de detergente de lavandería de ropa, de platos o de limpieza de la misma porción de detergente de lavandería de ropa, de platos o de limpieza. Una subporción de detergente de lavandería de ropa, de platos o de limpieza puede comprender los mismos ingredientes que tiene otra subporción de detergente de lavandería de ropa, de platos o de limpieza de la misma porción de detergente de lavandería de ropa, de platos o de limpieza; sin embargo, preferiblemente, dos subporciones de detergente de lavandería de ropa, de platos o de limpieza de la misma porción de detergente de lavandería de ropa, de platos o de limpieza comprenden ingredientes diferentes, en particular diferentes formulaciones detergentes.

De acuerdo con la invención, las porciones de detergente de lavandería de ropa, de platos o de limpieza comprenden cantidades medidas de al menos una formulación detergente, cantidades usualmente medidas de dos o más formulaciones detergentes. Es posible que las porciones comprendan solo formulaciones detergentes activas para lavandería, enjuague o limpieza de una composición determinada. Según la invención se prefiere, sin embargo, que varios, usualmente al menos dos, formulaciones activas para lavandería, enjuague o limpieza de diferente composición estén contenidas en las porciones del detergente de lavandería de ropa, de platos o de limpieza. La composición puede ser diferente con respecto a la concentración de los componentes individuales de la formulación detergente de lavandería de ropa, de platos o de limpieza (cuantitativamente) y/o con respecto a la naturales de los componentes individuales de la formulación detergente de lavandería de ropa, de platos o de limpieza (cualitativamente). Se prefiere particularmente que los componentes se adapten en términos de la naturaleza y concentración a las tareas que deben cumplir los detergentes de lavandería de ropa, de platos o de limpieza en el procedimiento de lavandería de ropa, de platos o de limpieza.

En el contexto de la presente invención el término “componente/formulación detergente” para lavandería de ropa, de platos o de limpieza abarca todas las formulaciones o los componentes de todas las sustancias concebibles relevantes en el marco de un procedimiento de lavandería de ropa, de platos o de limpieza. Estas sustancias son, primordialmente, los detergentes mismos para lavandería de ropa, lavado de platos o de limpieza con sus componentes individuales que se detallan y explican más adelante en el curso de la presente descripción. Estos incluyen sustancias activas tales como surfactantes (aniónicos, no iónicos, catiónicos y anfotéricos), sustancias constructoras (inorgánicas y orgánicas), blanqueadores (como por ejemplo peroxo-blanqueadores y cloro-blanqueadores), activadores de blanqueamiento, estabilizadores de blanqueamiento, catalizadores de blanqueamiento, enzimas, polímeros especiales (como por ejemplo aquellos con propiedades co-constructoras), inhibidores de agrisamiento, tintes y fragancias (perfumes), sin que el término restrinja a estos grupos de sustancias.

El término “formulación/componente detergente” para lavandería de ropa, de platos o de limpieza también abarca adyuvantes de lavandería de ropa, de platos o de limpieza. Ejemplos de estos son aclaradores ópticos, sustancias protectoras de UV, los llamados repelentes de mugre, es decir polímeros que contractúan el re-ensuciamiento de fibras o superficies, y protectores de plata. De acuerdo con la invención. Las composiciones de tratamiento de ropa de lavandería, tales como suavizantes de telas, y aditivos de composiciones para lavar platos, tales como adyuvantes de enjuague, también se consideran como formulaciones o componentes detergentes.

Las porciones de detergente para lavandería de ropa, de platos o de limpieza de la invención comprende una o más sustancias del grupo consistente de surfactantes, surfactantes compuestos, constructores, blanqueadores, activadores de blanqueamiento, enzimas, inhibidores de espuma, tientes y fragancias y también -cuando las porciones de detergente para lavandería de ropa, de platos o de limpieza están presentes al menos parcialmente como cuerpos moldeados-aglutinantes y adyuvantes de desintegración. Estas clases de sustancias se describirán abajo.

Para desarrollar el desempeño de lavado, las porciones de detergente para lavandería de ropa, de platos o de limpieza de la invención pueden comprender sustancias activas de superficie del grupo consistente de surfactantes

ES 2 277 865 T3

aniónicos, no iónicos, zwitteriónicos y catiónicos, dándose clara preferencia a los surfactantes aniónicos por razones económicas y debido a su espectro de desempeño.

5 Los surfactantes aniónicos usados son por ejemplo, aquellos del tipo sulfonato y sulfato. Los surfactantes preferidos del tipo sulfonato son alquilbencenosulfonato de C_{9-13} , olefinosulfonatos, es decir mezclas de alquenosulfonatos e hidroxialcanosulfonatos y también disulfonatos, tal como se obtienen, por ejemplo a partir de monoolefinas de C_{12-18} que tienen una terminación o un enlace doble interno mediante sulfonación con trióxido de azufre gaseoso seguido de hidrólisis alcalina o ácida de los productos de sulfonación. También adecuados son los alcanosulfonatos que se obtienen a partir de alcanos de C_{12-18} , por ejemplo, mediante sulfocloración o sulfoxidación con hidrólisis o neutralización subsiguiente, respectivamente. Así mismo adecuados, además, son los ésteres de ácidos grasos 2-sulfo (ester sulfonatos), por ejemplo, los ésteres de metilo 2-sulfonados de coco hidrogenado, palma de kernel o ácidos grasos de sebo.

15 Otros surfactantes aniónicos adecuados son ésteres de glicerina de ácidos grasos sulfatados. Los ésteres de glicerina de ácidos grasos son monoésteres, diésteres y triésteres y mezclas de os mismos, tal como se obtienen en la preparación por esterificación de una monoglicerina con 1 hasta 3 moles de ácido graso o en la transesterificación de triglicéridos con 0,3 hasta 2 moles de glicerina. Ésteres preferidos de glicerina de ácidos grasos sulfatados son los productos de sulfatación de ácidos grasos saturados que tienen 6 hasta 22 átomos de carbono, siendo ejemplos aquellos de ácido caprónico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido mirístico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico o ácido behénico.

20 Los sulfatos preferidos de alquilo o alqueniolo son las sales de metal alcalino, y especialmente las sales sódicas, de los monoésteres sulfúricos de alcoholes grasos de $C_{12}-C_{18}$, siendo ejemplo aquellos de alcohol graso de coco, alcohol graso de sebo, alcohol láurico, mirístico, cetílico o esteárico u oxo alcoholes de $C_{10}-C_{20}$, y aquellos monoésteres de alcoholes secundarios de estas longitudes de cadena. Se da preferencia también a sulfatos de alquilo o alqueniolo de dicha longitud de cadena que contienen un radical alquilo sintético de cadena recta preparado sobre una base petroquímica, poseyendo estos sulfatos propiedades de degradación similares a aquellas de los compuestos correspondientes a base de materias primas químicas grasas. Desde el punto de vista de los detergentes se prefieren los sulfatos de alquilo de $C_{12}-C_{16}$ y los sulfatos de alquilo de $C_{12}-C_{15}$, y también los sulfatos de alquilo de $C_{14}-C_{15}$. Además, los sulfatos de 2,3-alquilo, que se pueden preparar, por ejemplo, de acuerdo con la patente US No. 3 234 258 ó No. 5 075 041 y obtener como productos comerciales de la Shell Oil Company bajo el nombre DAN[®], son surfactantes aniónicos adecuados.

35 También son adecuados los monoésteres sulfúricos de los alcoholes de C_{7-21} de cadena recta o ramificada extoxilados con 1 hasta 6 moles de óxido de etileno, tal como los alcoholes C_{9-11} ramificados en 2-metilo que contienen en promedio 3,5 moles de óxido de etileno (EO) o alcoholes grasos de C_{12-18} que contienen desde 1 hasta 4 EO. Debido a su comportamiento altamente espumante se usan en detergentes de lavandería de ropa o de platos o para limpieza solo en cantidades relativamente pequeñas, por ejemplo, en cantidades desde 1 hasta 5% en peso.

40 Otros surfactantes aniónicos adecuados son también las sales del ácido alquilsulfosuccínico, las cuales también se denominan sulfosuccinatos o ésteres sulfosuccínicos y que constituyen monoésteres y/o diésteres de ácido sulfosuccínico con alcoholes, preferiblemente alcoholes grasos y especialmente alcoholes grasos etoxilados. Sulfosuccinatos preferidos comprenden radicales de alcohol graso de C_{8-18} o mezclas de los mismos.

45 Los sulfosuccinatos especialmente preferidos contienen un radical de alcohol graso derivado de alcoholes grasos etoxilados que representan, ellos mismos, surfactantes no iónicos (para descripción, ver abajo). Se da particular preferencia a su vez a sulfosuccinatos cuyos radicales de alcohol graso se derivan de alcoholes grasos etoxilados que tienen una distribución homóloga estrechada. De manera similar, también es posible usar ácido alquil(alqueni)l)succínico que contiene preferiblemente 8 a 18 átomos de carbono en la cadena alqu(en)ílica, o sales de los mismos.

50 Otros surfactantes aniónicos adecuados son, en particular, jabones. Jabones adecuados incluyen jabones de ácidos grasos saturados, tales como las sales de ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido erúrico hidrogenado y ácido behénico y en particular mezclas de jabones derivados de ácidos grasos naturales, por ejemplo, coco, palma Kernel o ácidos grasos de sebo.

55 Los surfactantes aniónicos que incluyen jabones pueden estar presentes en forma de sus sales sódicas, potásicas o de amonio y también como sales solubles de bases orgánicas, tales como mono-, di- o tri-etanolamina. Preferiblemente, los surfactantes aniónicos están en forma de sus sales sódicas o potásicas, en particular en forma de sus sales sódicas. En otra realización de la invención se usan surfactantes en forma de sus sales de magnesio.

60 En el contexto de la presente invención, se da preferencia a las porciones de detergente para lavandería de ropa o de platos o para limpieza que comprenden desde 5 hasta 50% en peso, preferentemente 7,5 hasta 40% en peso y particularmente 15 hasta 25% en peso, de uno o varios surfactante aniónicos, cada uno con respecto a la proción de detergente de lavandería, para lavado de platos o para limpieza.

65 Al elegir los surfactantes aniónicos empleados en las porciones detergentes para la lavandería, lavado de platos o la limpieza de la invención, no hay restricciones por observar que se encuentren en el camino de la libertad de formulación. Las porciones preferidas de detergentes para la lavandería, lavado de platos o la limpieza de la invención, sin embargo, tienen un contenido de jabón que excede 0,2% en peso, con base en el peso total de la porción detergente.

ES 2 277 865 T3

Los surfactantes aniónicos para usar con preferencia son los alquilbencenosulfonatos y los sulfatos de alcohol graso, comprendiendo las porciones detergentes para la lavandería, lavado de platos o la limpieza desde 2 hasta 20% en peso, preferentemente 2,5 hasta 15% en peso y particularmente 5 hasta 10% en peso de sulfato(s) de alcohol graso, cada uno respectivamente al peso de la porción de detergente de la lavandería, lavado de platos o la limpieza.

Los surfactantes no iónicos usados son alcoholes preferiblemente alcoxilados, ventajosamente etoxilados, especialmente primarios, que tienen preferiblemente 8 hasta 18 átomos de carbono y en promedio de 1 hasta 12 moles de óxido de etileno (EO) por moles de alcoholes, en el cual el radical de alcohol puede ser lineal o, preferiblemente metilo -ramificado en posición 2 y/o puede comprender radicales lineales o metilo- ramificados en una mezcla, como comúnmente se encuentran presentes en radicales de oxo alcohol. Particularmente, sin embargo, se da preferencia a etoxilados de alcohol que contienen radicales lineales de alcohol de origen natural que tienen 12 a 18 átomos de carbono, por ejemplo de coco, de palma de alcohol graso de sebo u oleico y en promedio de 2 hasta 8 EO por mol de alcohol. Alcoholes etoxilados preferidos incluyen, por ejemplo, alcoholes de C₁₂₋₁₄ con 3 EO o 4 EO, alcoholes de C₉₋₁₁ con 7 EO, alcoholes de C₁₃₋₁₅ con 3 EO, 5 EO, 7 EO ó 8 EO, alcoholes de C₁₂₋₁₈ con 3 EO, 5 EO ó 7 EO y mezclas de éstos, así como mezclas de alcoholes de C₁₂₋₁₄ con 3 EO y alcoholes de C₁₂₋₁₈ con 5 EO. Los grados de etoxilación representan valores promedios estadísticos que pueden ser un número entero o fraccionado para un producto especial. Etoxilados de alcohol preferidos tienen una distribución homóloga estrechada (narrow range etoxilates, NRE). Además de estos surfactantes no iónicos también es posible usar alcoholes grasos que contienen más de 12 EO. Ejemplos de esto son alcoholes graso de sebo con 14 EO, 25 EO, 30 EO ó 40 EO.

Otra clase de surfactantes no iónicos preferidos, que se usan ya sea como surfactante no iónico solo o en combinación con otros surfactantes no iónicos son alcoxilados, preferiblemente etoxilados y propoxilados, ésteres alquílicos de ácido graso, preferiblemente que tienen 1 a 4 átomos de carbono en la cadena alquílica, especialmente ésteres de metilo de ácido graso, tal como se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente japonesa JP 58/217598, o aquellos preparados preferiblemente mediante el proceso descrito en la solicitud de patente internacional WO-A-90/13533.

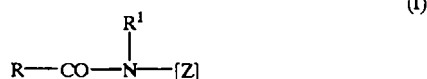
Otra clase de surfactantes no iónicos que se pueden usar ventajosamente son los poliglicósidos de alquilo (APG). Los poliglicósidos de alquilo útiles son de la fórmula general RO(G)_z, en la que R es un radical alifático lineal o ramificado, especialmente un radical alifático ramificado en metilo en posición 2, saturado o insaturado y contienen 8 a 22, preferiblemente 12 a 18, átomos de carbono, y G es el símbolo que representa una unidad de glicosa que tiene 5 ó 6 átomos de carbono, preferiblemente glucosa. El grado de glicosidización z está entre 1,0 y 4,0, preferiblemente entre 1,0 y 2,0, y en particular entre 1,1 y 1,4.

Se da preferencia al uso de alquilo poliglicósidos lineales, es decir, alquilo poliglicósidos en los cuales el residuo de poliglicosilo es un residuo de glucosa y el radical de alquilo es un radical n-alquilo.

Las porciones de detergente para lavandería, lavado de platos o producto de limpieza incluyen alquilo poliglicósidos, dándose preferencia a contenidos de APG de más de 0,2% en peso en las porciones detergentes, con base en la totalidad del cuerpo moldeado. Porciones de detergentes para lavandería, lavado de platos y productos de limpieza particularmente preferidas contienen APG en cantidades de 0,2 hasta 10% en peso, preferentemente en cantidades de 0,2 hasta 5% en peso y particularmente en cantidades de 0,5 hasta 3% en peso.

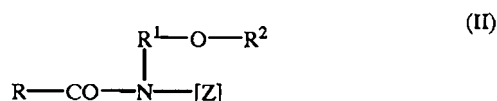
También pueden ser adecuados los surfactantes no iónicos del tipo del óxido de amina, como por ejemplo N-cocoalquil-N,N-dimetilaminóxido y N-seboalquil-N,N-dihidroxietilaminóxido, y del tipo de la alcanolamida de ácido graso. La cantidad de estos surfactantes no iónicos es preferiblemente no mayor de aquella de los alcoholes grasos etoxilados, en particular no más de la mitad de los mismos.

Otros surfactantes adecuados son amidas de polihidroxi ácidos grasos de la fórmula (I)



En la cual RCO es un radical acilo con 6 hasta 22 átomos de carbono, R¹ es hidrógeno o un radical alquilo o hidroxialquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono, y [Z] es un radical de polihidroxialquilo lineal o ramificado que tiene 3 hasta 10 átomos de carbono y 3 hasta 10 grupos hidroxilo. Las amidas de polihidroxi ácidos grasos son sustancias conocidas que se pueden obtener de manera normal mediante aminación reductiva de un azúcar reductor con amonio, una alquilamina o una alcanolamina, y acilación subsiguiente con un ácido graso, un éster alquílico de ácido graso o un cloruro de ácido graso.

El grupo de las amidas de polihidroxi ácidos grasos también incluye compuestos de la fórmula (II)



ES 2 277 865 T3

En la que R es un radical alquilo o alqueno lineal o ramificado con 7 hasta 12 átomos de carbono, R¹ es un radical alquilo lineal, ramificado o cíclico con 2 hasta 8 átomos de carbono y R² es un radical alquilo lineal, ramificado o cíclico o un radical arilo o un radical oxialquilo con 1 hasta 8 átomos de carbono, prefiriéndose radicales de alquilo de C₁₋₄- o radicales fenilo, y [Z] es un radical polihidroxialquilo cuya cadena de alquilo se substituye por al menos dos grupos hidroxilo, o derivados alcoxilados, preferiblemente etoxilados o propoxilados de dicho radical.

[Z] se obtiene preferentemente por medio de aminación reductiva de un azúcar reducido, por ejemplo glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Los compuestos substituidos con N-alcoxi o N-ariloxi pueden entonces convertirse en las amidas deseadas de polihidroxi ácidos grasos, por ejemplo de acuerdo con las enseñanzas de la solicitud internacional de patente WO-A-95/07331 mediante reacción ésteres metílicos de ácido graso en presencia de un alcóxido como catalizador.

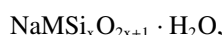
Además, puede ser preferible usar no solo surfactantes aniónicos o no iónicos sino también surfactantes catiónicos. En este contexto se usan preferiblemente en calidad de promotores de desempeño de lavado, requiriéndose solo pequeñas cantidades de surfactantes catiónicos. Cuando se usan surfactantes catiónicos, están presentes en las composiciones preferiblemente en cantidades de 0,01 hasta 10% en peso, particularmente de 0,1 hasta 3,0% en peso.

En los casos en los que las porciones de detergentes para lavandería de ropa o de platos o de productos de limpieza comprenden detergentes de lavandería, normalmente comprenden uno o más surfactantes en cantidades totales de 5 hasta 50% en peso, preferentemente en cantidades de 10 hasta 35% en peso, y es posible que los surfactantes estén presentes en una cantidad mayor o menor es subporciones de las porciones de detergente de lavandería de la invención. En otras palabras: la cantidad de surfactante no es idéntica en todas las subporciones; en vez de eso, se pueden proporcionar subporciones con un contenido de surfactante relativamente alto y subporciones con un contenido de surfactante relativamente bajo.

En los casos en los cuales las porciones de detergente para lavandería de ropa, lavado de platos o productos de limpieza comprenden productos de limpieza, especialmente composiciones para lavar platos, más preferiblemente composiciones para lavar loza, normalmente comprenden uno o más surfactantes en cantidades totales de 0,1 hasta 10% en peso, preferentemente en cantidades de 0,5 hasta 5% en peso, y es posible que los surfactantes estén presentes en una cantidad mayor o menor en subporciones del producto de limpieza o porciones de detergente para lavar platos de la invención. En otras palabras: incluso en el caso de productos de limpieza o de composiciones para lavar platos, la cantidad de surfactante no es idéntica en todas las subporciones; en vez de eso, se pueden proporcionar subporciones con un contenido de surfactante relativamente alto y subporciones con un contenido de surfactante relativamente bajo.

Además de las sustancias deterativas, los constructores son los ingredientes más importantes de los detergentes para lavandería de ropa, lavado de platos o productos de limpieza. Las porciones de detergente para lavandería de ropa, lavado de platos o productos de limpieza de la invención pueden comprender todos los constructores comúnmente usados en los detergentes para lavandería de ropa, lavado de platos o productos de limpieza, es decir en particular zeolitas, silicatos, carbonatos, co-constructores orgánicos y -cuando no hay prejuicios ecológicos contra su uso- también fosfatos.

Los silicatos sódicos laminados, cristalinos adecuados poseen la fórmula general



en la cual M es sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 hasta 4 e y es un número de 0 hasta 20 y los valores preferidos para x son 2, 3 ó 4. Silicatos laminados de este tipo de describen, por ejemplo, en la solicitud de patente europea EP-A-0 164 514. Silicatos laminados cristalinos preferidos de la fórmula indicada son aquellos en los que M es sodio y x adopta el valor 2 ó 3. En particular, se prefieren tanto los disilicatos β - como δ -sódicos $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, donde el disilicato β -sódico se puede obtener por ejemplo según el método que se describe en la solicitud internacional de patente WO-A-91/08171.

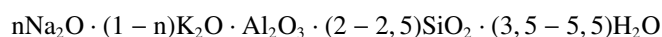
También es posible usar silicatos sódicos amorfos que tienen un módulo $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ de 1 : 2 hasta 1 : 3,3, preferentemente de 1 : 2 hasta 1 : 2,8 y particularmente de 1 : 2 hasta 1 : 2,6, los cuales son retardados en disolución y tienen propiedades secundarias de lavado. La retardación de disolución relativa a los silicatos sódicos amorfos convencionales puede haberse producido en una variedad de maneras, por ejemplo, mediante tratamiento de superficie, composición, compactación o resecamiento. En el contexto de la invención, el término "amorfo" también abarca "amorfo de rayos X". Esto significa que en experimentos de difracción de rayos X los silicatos no producen las reflexiones de rayos X típicas de las sustancias cristalinas sino que producen en el mejor de los casos uno o más máximos de la radiación X difusa, que tiene una amplitud de varias unidades de grado del ángulo de difracción. Sin embargo, pueden resultar buenas propiedades de constructor, incluso particularmente buenas propiedades de constructor, si las partículas de silicato en experimentos de difracción electrónica producen máximos de difracción vagos o incluso agudos.

La interpretación de esto es que los productos tienen regiones microcristalinas con un tamaño desde 10 hasta varios cientos de nm, prefiriéndose valores de hasta máximo 50 nm y en particular de hasta 20 nm. Los silicatos de este tipo,

ES 2 277 865 T3

llamados amorfos de rayos X, que así mismo poseen disolución retardada con relación a los vasos convencionales, tal como se describe en la solicitud de patente alemana DE-A-44 0 024. Se prefieren particularmente silicatos amorfos compactados, silicatos amorfos compuestos, y silicatos amorfos de rayos X resecados.

5 Cualquier zeolita sintética usada, finamente cristalina, que contenga agua es preferiblemente zeolita A y/o P. Una zeolita particularmente preferida del tipo P es la zeolita MAP (por ejemplo el producto comercial Doucil A24 de la empresa Crosfield). Si embargo, las zeolitas X también son adecuadas, así como las mezclas de zeolitas A, X y/o P. Un producto disponible comercialmente y capaz de usarse con preferencia en el contexto de la presente invención, por ejemplo, es un co-cristalizado de zeolita X y zeolita A (aproximadamente 80% en peso de zeolita X), la cual se vende por la empresa CONDEA Augusta S.p.A. bajo los nombres comerciales VEGOBOND AX® y se puede describir mediante la fórmula



15 Las zeolitas adecuadas tienen un tamaño adecuado de partícula menor de 10 mm (distribución de volumen; método de medición: contador de Coulter) y contienen preferiblemente de 18 a 22% en peso, en particular desde 20 hasta 22% en peso, de agua enlazada.

20 Por supuesto, en detergentes de lavandería, se pueden usar fosfatos ampliamente conocidos en calidad de sustancias constructoras, siempre y cuando ese uso no deba ser evitado por causas ecológicas. Las sales sódicas de los ortofosfatos, los pirofosfatos y en particular los tripolifosfatos son particularmente adecuados.

25 Las sustancias orgánicas constructoras que se pueden usar son, por ejemplo, los ácidos policarboxílicos, que se pueden usar en la forma de sus sales sódicas, significando el término de ácidos policarboxílicos aquellos ácidos carboxílicos que llevan más de una función ácida. Ejemplos de estos son ácido cítrico, ácido adipínico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maléico, ácido fumárico, ácidos de azúcar, ácidos amino carboxílicos, ácidos nitrilo acético (NTA, por sus siglas en inglés), siempre y cuando su uso o sea objetable por razones ecológicas, así como mezclas de los mismos. Sales preferidas son las sales de los ácidos policarboxílicos tales como ácido cítrico, ácido adipínico, ácido succínico, ácido glutámico, ácido tartárico, ácidos de azúcar y mezclas de los mismos. Los ácidos *per se* se pueden usar también. Además de su efecto constructor, los ácidos poseen típicamente también la propiedad de un componente acidificante y de esa manera sirve para establecer un pH más bajo y más suave de las porciones de detergentes de lavandería de ropa, lavado de platos y productos de limpieza de acuerdo con la invención. En este contexto, se debe hacer mención en particular del ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutámico, ácido adipínico, ácido glucónico y mezclas cualesquiera de los mismos.

También adecuados en calidad de constructores son los policarboxilatos poliméricos. Estos son, por ejemplo, las sales de metal alcalino de ácido poliacrílico o de ácido polimetacrílico, siendo ejemplos de ellos aquellos que tienen una masa molecular relativa desde 500 hasta 70000 g/mol.

40 Las masas moleculares reportadas para policarboxilatos poliméricos, para propósitos de la presente invención son masas moleculares de peso promedio, M_w , de la respectiva forma ácida, determinada básicamente por medio de cromatografía con permeación de gel (GPC, por sus siglas en inglés) usando un detector UV. La medición fue hecha contra un estándar externo de ácido poliacrílico, el cual debido a su similitud con los polímeros investigados proporciona valores reales de peso molecular. Estos datos difieren marcadamente de los valores de peso molecular obtenidos usando ácidos poli-estirenosulfónicos en calidad de estándar. Las masas moleculares medidas contra ácidos poli-estirenosulfónicos son generalmente mucho mayores que las masas moleculares reportadas en el contexto de la presente invención.

50 Los polímeros adecuados son, en particular, poliacrilatos que tienen preferiblemente una masa molecular de 2 000 hasta 20 000 g/mol. Debido a su solubilidad superior, en este grupo se prefiere a su vez a los poliacrilatos de cadena corta, que tienen masas moleculares desde 2.000 hasta 10.000 g/mol, particularmente preferibles desde 3.000 hasta 5.000 g/mol.

55 Policarboxilatos copoliméricos que son adecuados también son especialmente aquellos de ácido acrílico con ácido metacrílico y de ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico. Los copolímeros que se han encontrado particularmente adecuados son aquellos de ácido acrílico con ácido maléico que contienen desde 50 hasta 90% en peso de ácido acrílico y desde 50 hasta 10% en peso de ácido maléico. Su masa molecular relativa, basada en ácidos libres, es generalmente de 2.000 hasta 70.000 g/mol, preferentemente 20.000 hasta 50.000 g/mol y particularmente de 30.000 hasta 40.000 g/mol.

60 Los policarboxilatos (co)poliméricos se pueden usar ya sea como polvos o como soluciones acuosas. El contenido de los policarboxilatos (co)poliméricos en las porciones de detergente de lavandería, de lavado de platos o de productos de limpieza es preferiblemente de 0,5 hasta 20% en peso, en particular desde 3 hasta 10% en peso.

65 Para mejorar la solubilidad en agua, los polímeros también pueden contener ácidos alilosulfónicos, tal como en EP-B C 727 448, ácidos alilooxibenzosulfónicos y ácidos metalilosulfónicos, en calidad de monómeros.

ES 2 277 865 T3

Se prefieren particularmente polímeros biodegradables que comprenden mas de dos diferentes unidades monoméricas, siendo ejemplos aquellos como en DE-A 43 00 772 que comprenden, en calidad de monómeros, sales de ácido acrílico y de ácido maléico, y también alcohol vinílico y derivados de alcohol vinílico, o aquellos como en DE-C 42 21 381 que en calidad de monómeros comprenden sales de ácido acrílico y de ácido 2-alquiloalilosulfónico, y también derivados de azúcar.

Otros copolímeros preferidos son aquellos descritos en las solicitudes de patente alemanas DE-A 43 03 320 y DE-A 44 17 734, cuyos monómeros son preferiblemente acroleína y ácido acrílico/sales de ácido acrílico, y, respectivamente acroleína y acetato de vinilo.

Similarmente, otras sustancias constructoras preferidas que pueden ser mencionadas incluyen ácidos amino dicarboxílicos poliméricos, sus sales o sus sustancias precursoras. Se da particular preferencia a los ácidos poliaspárticos y sus sales y derivados, que se divulgan en la solicitud alemana de patente DE-A 195 40 086 para tener no solo propiedades co-constructoras sino también una acción estabilizantes de blanqueamiento.

Otras sustancias constructoras adecuadas son los poliactetales que se pueden obtener mediante reacción de los dialdehídos con ácidos carboxílicos poliólicos que tienen 5 hasta 7 átomos de carbono y por lo menos 3 grupos hidroxilo, tal como se describe en la patente europea de patente EP-A 0 280 223. Los poliactetales preferidos se obtienen a partir de dialdehídos tales como glioxal, glutaraldehído, tereftalaldehído y mezclas de los mismos y a partir de ácidos carboxílicos poliólicos tales como ácido gluconico y/o ácido glucoheptónico.

Otras sustancias constructoras orgánicas adecuadas son las dextrinas, como por ejemplo los oligómeros y polímeros de carbohidratos, que se pueden obtener mediante hidrólisis parcial de almidones. La hidrólisis puede realizarse mediante procesos acostumbrados; por ejemplo, procesos catalizados por ácidos o por enzimas. Los productos de hidrólisis preferiblemente tienen masas moleculares promedio en el rango desde 400 hasta 500 000 g/mol. Se prefiere aquí a un polisacárido que tiene un equivalente de dextrosa (DE) en el rango desde 0,5 hasta 40, en particular desde 2 hasta 30, siendo DE una medida común de efecto reductor de un polisacárido en comparación con la dextrosa, que posee un DE de 100. Es posible usar tanto maltodextrinas que tienen un DE de entre 3 y 20 y jarabes de glucosa seca que tienen un DE entre 20 y 37, y también las llamadas dextrinas amarillas y dextrinas blancas que tienen masas moleculares mayores, en el rango de 2 000 hasta 30 000 g/mol. Una dextrina preferida se describe en la solicitud británica de patente 94 19 091.

Los derivados oxidados de tales dextrinas comprenden sus productos de reacción con agentes oxidantes que son capaces de oxidar al menos una función de alcohol del anillo sacárido hasta la función de ácido carboxílico. Las dextrinas de este tipo, y los procesos para prepararlas son conocidos por ejemplo de las solicitudes europeas de patentes EP-A 0 232 202, EP-A 0 427 349, EP-A 0 472 042 y EP-A 0 542 496 así como de las solicitudes internacionales de patente WO 92/18542, WO 93/08251, WO 93/16110, WO 94/28030, WO 95/07303, WO 95/12619 y WO 95/20608. Así mismo un oligosacárido oxidado es adecuado de acuerdo con la solicitud alemana de patentes DE-A 196 00 018. Un producto oxidado en el C₆ del anillo sacárido puede ser particularmente ventajoso.

Los oxidisuccinatos y oros derivados de los disuccinatos, preferiblemente disuccinatos de etilendiamina, también son otros co-constructores adecuados. El N,N'-disuccinato de etilendiamina (EDDS), cuya síntesis se describe por ejemplo en el documento US-A 3,158,615 se usa preferiblemente en forma de sus sales sódicas o de magnesio. Además, se da preferencia en este contexto a los disuccinatos de glicerina y a los trisuccinatos de glicerina también, como se describe por ejemplo en los documentos US-A 4,524,009 y US-A 4,639,325, en la solicitud europea de patentes EPA 0 150 930 y en la solicitud japonesa de patente JP-A 93/339,896. Las cantidades de uso adecuadas en las formulaciones que contienen zeolita y/o silicatos son desde 3 hasta 15% en peso.

Ejemplos de otros co-constructores orgánicos útiles son ácidos hidroxicarboxílicos y sus sales, que pueden estar presentes en forma de lactona y que contienen al menos 4 átomos de carbono, al menos un grupo hidroxilo y no más de dos grupos ácidos. Tales co-constructores se describen por ejemplo en la solicitud internacional de patente WO 95/20029.

Otra clase de sustancia que tiene propiedades de co-constructor está representada por los fosfonatos. Los fosfonatos en cuestión son particularmente hidroxialcano- o aminoalcanfosfonatos. Entre los hidroalcanfosfonatos, el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP) es de particular importancia como co-constructor. Se usa preferiblemente como sal sódica, siendo la sal disódica neutral y la sal tetrasódica da una reacción alcalina (pH 9). Los aminoalcanosulfonatos adecuados son preferiblemente etilendiaminotetrametilenfosfonato (EDTMP), dietilentriaminopentametilenfosfonato (DTPMP) así como sus homólogos superiores. Se usan preferiblemente en forma de sales sódicas que reaccionan neutralmente, por ejemplo como la sal sódica de EDTMP o como la sal repta- y octa-sódica de DTPMP. Como un constructor en este caso se prefiere usar HEDP de la clase de los fosfonatos. Además, los aminoalcanofosfonatos poseen una apicidad pronunciada de enlazar metal pesado. Por consiguiente, y especialmente si las porciones de detergente para lavandería, lavado de platos y productos de limpieza de la invención también contienen blanqueadores, se puede preferir usar aminoalcanofosfonatos, especialmente DTPMP, o usar mezclas de dichos fosfonatos.

Además, todos los componentes capaces de formar complejos con iones de metal alcalino térreo pueden usarse como co-constructores.

Además de los componentes arriba mencionados, surfactantes y constructores, las porciones de detergentes para lavandería, lavado de platos y productos de limpieza de la invención pueden comprender también otros ingredientes acostumbrados para lavandería, lavado de platos y productos de limpieza del grupo consistente de blanqueadores, activadores de blanqueo, enzimas, fragancias, vehículos de perfume, fluorescentes, tintes, inhibidores de espuma, aceites de silicona, agentes de antiredeposición, abrillantadores ópticos, inhibidores de agrisamiento, inhibidores de transferencia de color e inhibidores de corrosión.

Entre los compuestos usados como blanqueadores que producen H_2O_2 en agua, poseen particular importancia el tetrahidrato perborato de sodio y el monohidrato perborato de sodio. Otros blanqueadores que también se pueden usar aquí, por ejemplo, percarbonato de sodio, peroxipirofosfatos, citrato perhidrato así como sales perácidas o perácidos que suministran H_2O_2 , tales como perbenzoatos, peroxoftalato, ácido diperazaelaico, perácido de ftaloimino, o perácido didodecandioico. Si se producen formulaciones de limpieza o de blanqueamiento para lavado de platos en máquina, se pueden usar blanqueadores del grupo de los blanqueadores orgánicos. Los blanqueadores orgánicos típicos son los peróxidos de diacilo, tal como el peróxido de dibenzoilo, por ejemplo. Otros blanqueadores orgánicos típicos son peroxi ácidos y los peroxi ácidos de arilo. Los representantes de preferidos son a) ácido peroxibenzoico y sus derivados sustituidos en anillo, tales como ácidos alquilperoxibenzoicos, y también el ácido peroxi- β -naftoico y monoperftalato de magnesio, (b) peroxiácidos alifáticos o alifáticos sustituidos, tales como ácido peroxiláurico, ácido polioxiesteárico, ácido α -ftalimidoperoxi-caproico (ácido ftaloiminoperoxihexanoico (PAP)], ácido o-carboxibenzamido-peroxicaproico, ácido N-nonenilamidoperadipínico y N-nonenilamidopersuccinato; y (c) ácidos peroxidicarboxílicos alifáticos y aralifáticos, como ácido 1,12-diperoxicarboxílico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxysebacoico, diperoxibrasílico, los ácidos diperoxiitalicos, 1,4-diácido 2-decildiperoxibutanoico, ácido N,N-tereftaloil-di(6-aminopercaproico).

Los blanqueadores usados en composiciones para lavado de platos en máquina pueden ser también sustancias que liberan cloro o bromo. Entre los materiales adecuados que liberan cloro o bromo, os ejemplos incluyen N-bromoamidas y N-cloroamidas heterocíclicas, como por ejemplo el ácido tricloroisocianurico, ácido tribromoisocianurico, ácido dibromoisocianurico y/o ácido dicloroisocianurico (DICA) y/o sus sales con cationes como potasio o sodio. Compuestos de hidantoina, tales como 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoina son así mismo adecuados.

Para lograr una acción de blanqueamiento mejorada cuando se lava o se limpia a temperaturas de 60°C, y por debajo, es posible incorporar activadores de blanqueamiento a las porciones detergentes de lavandería, lavado de platos o producto de limpieza de la invención. Los activadores de blanqueamiento que se pueden usar son compuestos que en condiciones de perhidrólisis producen ácidos peroxo carboxílicos alifáticos que tienen preferiblemente 1 a 10 átomos de carbono, en particular 2 a 4 átomos de carbono, y/o ácido perbenzoico sustituidos o insustituidos. Las sustancias adecuadas son aquellas que llevan grupos O-acilo y/o N-acilo del número declarado de átomos de carbono y/o grupos benzoilo sustituidos o insustituidos. Se prefieren alquilendiaminas, particularmente tetraacetilendiamina (TAED), derivados de triazina acilados, particularmente 1,5-diacetil-2,4-dioxihexa-hidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, particularmente tetraacetilglikolurilo (TAGU), N-acilimidias, particularmente N-nanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, particularmente n-nonanoilo- o isononanoiloxibenzolsulfonato (n-iso-NOBS), anhídrido de ácido carboxílico, particularmente anhídrido de ácido ftálico, alcoholes acilados polihídricos, particularmente triacetina, etilenglikoldiacetato y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano.

Adicionalmente a los activadores de blanqueamiento convencionales, o en vez de ellos, también es posible incorporar lo que es conocido como catalizadores de blanqueamiento a las porciones detergentes de lavandería, lavado de platos y productos de limpieza. Estas sustancias son sales de metal de transición promotoras de blanqueamiento o complejos de metal de transición tales como por ejemplo complejos de salen (Salen = Bis(salicilideno)etilendiamina) y de carbonilo de Mn, Fe, Co, Ru o Mo. También los complejos de Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V y Cu con ligandos de trípode que contienen N y también los complejos de amina de Co, Fe, Cu y Ru son susceptibles de usarse como catalizadores de blanqueamiento.

Enzimas adecuadas incluyen aquellas de la clase de proteasas, lipasas, amilasas, celulasas y mezclas de tales enzimas. Sustancias activas enzimáticamente especialmente adecuadas son aquellas obtenidas de las variedades bacteriales o de hongos tales como *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* y *Streptomyces griseus*. Se da preferencia al uso de proteasas del tipo Subtilisina y especialmente a proteasas obtenidas de *Bacillus lentus*. En este contexto son de particular interés las mezclas de enzimas como por ejemplo aquellas de proteasa y amilasa o de proteasa y lipasa o de proteasa y celulasa o de celulasa y lipasa o de proteasa, amilasa y lipasa, o de proteasa, lipasa y celulasa, pero especialmente las mezclas que contienen celulasa. Las peroxidases y oxidasas han demostrado ser adecuados en algunos casos. Las enzimas se pueden adsorber en sustancias soportes y/o incrustadas en sustancias de revestimiento para protegerlas contra descomposición prematura. La proporción de las enzimas, mezclas de enzimas o gránulos de enzimas en las composiciones de la invención pueden ser, por ejemplo, desde 0,1% hasta 5% en peso, preferiblemente de 0,1 hasta cerca de 2% en peso.

De acuerdo con el arte previo, las enzimas se adicionan en primera línea a la formulación de producto de limpieza, especialmente a una formulación para lavar platos destinada al ciclo principal de lavado. Una desventaja en este caso fue que la actividad óptima de las enzimas usadas restringían la elección de temperatura y también que los problemas surgían en conexión con la estabilidad de las enzimas en el medio fuertemente alcalino. Con las porciones de detergente para lavandería, lavado de platos o producto de limpieza de la invención es posible usar enzimas en el

ES 2 277 865 T3

ciclo de prelavado también y de ese modo usar el ciclo de prelavado, además del ciclo principal de lavado, para que las enzimas actúen sobre la suciedad de la loza.

De acuerdo con la invención, por lo tanto, se prefiere particularmente que se adicionen enzimas a la formulación o subporción detergente -destinada para el ciclo de prelavado- de una porción detergente de un producto de limpieza y luego -con más preferencia- que se encierre una formulación así con un material que se disuelve en agua incluso a baja temperatura, por ejemplo, para proteger la formulación que contiene la enzima contra una pérdida de actividad causada por condiciones del ambiente inmediato. Con más preferencia, las enzimas se optimizan para uso bajo las condiciones del ciclo de prelavado, es decir, en agua fría, por ejemplo

El detergente para lavar platos o las porciones de detergente del producto de limpieza de la invención pueden ser ventajosas cuando las formulaciones de enzima están en forma líquida, como se consiguen comercialmente en algunos casos, puesto que en cada caso es posible esperar una acción rápida que tiene lugar tan temprano como en el agua fría (la cual es relativamente corta y se lleva a cabo en agua fría). Incluso cuando, como es usual, las enzimas se usan en forma sólida y se proporcionan con una envoltura de un material soluble en agua que es soluble incluso en agua fría, las enzimas pueden desarrollar su actividad incluso antes del ciclo principal de lavado o de la operación principal de limpieza. Una ventaja de usar una envoltura que comprende material soluble en agua, especialmente que comprende material soluble en agua fría, es que la o las enzimas actúan rápidamente en agua fría siguiendo a la disolución de la envoltura. Por este medio es posible extender su tiempo de actividad para el beneficio de la lavada.

De acuerdo con una realización particularmente preferida, las porciones de detergente para lavandería, lavado de platos o producto de limpieza de la invención comprende otros aditivos como se conocen del estado de la técnica como aditivos para formulaciones detergentes para lavandería, lavado de platos o producto de limpieza. Estos aditivos se pueden agregar ya se a una o varias, en caso de necesidad también a todas, las subporciones (formulaciones detergentes de lavandería, lavado de platos o de limpieza) de las porciones detergentes de la invención para lavandería, lavado de platos o productos de limpieza, o - como se describe en la solicitud de patente paralela pendiente No. 199 29 098.9 con el título "Empaque de porción de sustancia activa", incorporarse en materiales solubles en agua que comprenden formulaciones detergentes, es decir, por ejemplo, en películas de envoltura solubles en agua y también en cápsulas y revestimientos de acuerdo con la invención.

Un grupo preferido de aditivos usados de acuerdo con la invención son los abrillantadores ópticos. En este caso es posible usar los abrillantadores ópticos de forma acostumbrada en los detergentes de lavandería. Se adicionan tanto como una solución acuosa o como una solución en un solvente orgánico a la solución polimérica que se convierte en la película o se adicionan en forma sólida o líquida a una subporción (formulación detergente) de un detergente. Ejemplos de abrillantadores ópticos son los derivados de ácido diaminoestilbenodisulfónico o bien sus sales de metal alcalino. Las sales adecuadas son, por ejemplo, el ácido 4, 4'-bis(2-anilino-4-morfolinol, 3,5-triazinil-6-amino)-estilbeno-2,2'-disulfónico o compuestos de estructura similar que llevan un grupo dietanolamino, un grupo metilamino y un grupo anilino, o un grupo 2-metoxietilamino en lugar del grupo morfolino. Además, pueden estar presentes abrillantadores del tipo difenilestirilo en las subporciones (formulaciones detergentes) de las porciones de detergentes para lavandería, lavado de platos o producto de limpieza de la invención, como por ejemplo las sales de metal alcalino de 4,4'-bis(2-sulfoestirilo)difenilo, 4,4'-bis(4-cloro-3-sulfoestirilo)-difenilo o 4-(4-cloroestirilo)-4'-(2-sulfoestirilo)-difenilo. También se pueden usar mezclas de los anteriores abrillantadores.

Otro grupo de aditivos que se prefiere de acuerdo con la invención son las sustancias protectoras de UV. Estas son sustancias que durante el proceso de lavado o durante el proceso subsiguiente de suavización de textiles se liberan al líquido de lavado y se acumulan en la fibra, alcanzando un posterior efecto de protección UV. Los productos están disponibles comercialmente bajo la denominación Tinosorb de la empresa Ciba Speciality Chemicals.

Otros aditivos que son concebibles y se prefieren en realizaciones específicas son surfactantes que pueden influir particularmente la solubilidad de la película soluble en agua, pero también puede controlar la capacidad de mojado de la misma y la formación de espuma durante la disolución, e inhibidores de espuma y también sustancias amargas que pueden prevenir una ingestión accidental de los empaques o de las partes de tales empaques por parte de niños.

Otro grupo de aditivos que se prefiere de acuerdo con la invención son tintes, especialmente tintes solubles o capaces de dispersarse en agua. Se da preferencia aquí a los tintes como se usan comúnmente para aumentar la atracción visual del producto en los detergentes de lavandería, detergentes de lavado de platos y detergentes de productos de limpieza. La selección de tales tintes no causa dificultad al técnico en la materia, especialmente debido a que estos tintes normales tienen un alto nivel de estabilidad frente al almacenamiento e insensibilidad ante otros ingredientes de las formulaciones detergentes, y con respecto a la luz, y tampoco tienen afinidad pronunciada por las fibras de la tela de modo que no las manchan. De acuerdo con la invención, los tintes están presentes en cantidades de menos de 0,01% en peso en las porciones de detergentes de lavandería, lavado de platos o producto de limpieza.

Otra clase de aditivos que se pueden adicionar de acuerdo con la invención a las porciones de detergentes de lavandería, lavado de platos y de productos de limpieza son los polímeros. Polímeros adecuados incluyen, primero, polímeros que durante el lavado o la limpieza exhiban propiedades co-constructoras, es decir, por ejemplo ácidos poliacrílicos, incluyendo ácidos poliacrílicos modificados o copolímeros correspondientes. Otro grupo de polímeros es la polivinilpirrolidona y otros inhibidores de engrisamiento, tales como los copolímeros de polivinilpirrolidona, éteres de celulosa y similares. De acuerdo con otra realización de la invención, los polímeros adecuados también

ES 2 277 865 T3

incluyen lo que se conoce como repelentes de mugre, como se conocen por parte de un técnico en detergentes de lavandería, lavado de platos o productos limpieza y se describen en detalle individualmente abajo.

5 Otro grupo de aditivos son los catalizadores de blanqueamiento, especialmente catalizadores de blanqueamiento para composiciones lavaplatos o para detergentes de lavandería, ambos procesos en máquina. Se hace uso aquí de complejos de manganeso y de cobalto, especialmente con ligandos que contienen nitrógeno.

10 Otro grupo de aditivos que se prefiere en el contexto de la invención es el de los protectores de plata. Este grupo comprende un gran número de compuestos orgánicos usualmente cíclicos, que también son familiares para los técnicos en la materia que contribuyen a prevenir la pérdida de lustre de los artículos que contienen plata durante el proceso de limpieza. Ejemplos específicos pueden ser triazoles, benzotriazoles y complejos de los mismos con metales tales como Mn, Co, Zn, Fe, Mo, W ó Cu.

15 En calidad de otros aditivos de acuerdo con la invención las porciones de detergente para lavandería, lavado de platos o productos de limpieza pueden comprender también lo que se conoce como repelentes de mugre, es decir polímeros que se pegan a las fibras o a las superficies duras (a la porcelana o al vidrio, por ejemplo), que tienen un efecto positivo sobre la capacidad para lavar aceite y grasa fuera de los textiles y que por lo tanto contractúan específicamente sobre un re-ensuciamiento. Este efecto se marca particularmente si se ensucia un textil o un artículo duro (porcelana, vidrio) que ha sido ya lavados o limpiados un número de veces de antemano con un detergente para 20 lavandería, lavaplatos o producto de limpieza de la invención que comprende este componente que disuelve el aceite y la grasa. Los componentes preferidos que disuelven aceite y grasa incluyen por ejemplo éteres no iónicos de celulosa tales como metilcelulosa y metilhidroxipropilcelulosa que tiene un contenido de grupo metoxi desde 15 hasta 30% en peso con base en cada caso en el éter no iónico de la celulosa, y también los polímeros de l estado de la técnica de ácido ftálico y/o de ácido tereftálico y/o de los derivados del mismo, especialmente polímeros de tereftalatos de 25 etileno y/o tereftalatos de polietilenglicol o derivados de éstos modificados aniómicamente y/o no iómicamente. De estos compuestos, se da particular preferencia a los derivados sulfonados de los polímeros del ácido ftálico y el ácido tereftálico.

30 Todos estos aditivos se adicionan a las porciones de detergente de lavandería, de lavaplatos o de producto de limpieza de la invención en cantidades hasta máximo 30% en peso, preferentemente 2 hasta 20% en peso. Como ya se ha enunciado, la adición puede hacerse también a un material de una envoltura soluble en agua que envuelve la, o una de las, formulaciones deterativas. Para mantener el balance de la receta, por lo tanto, es posible para el técnico en la materia ya sea aumentar el peso del material polimérico para la envoltura, para utilizar el efecto depósito que se alcanza de acuerdo con la invención, o sino mantener adicionalmente los aditivos mencionados previamente, por lo 35 menos fraccionalmente, en la formulación deterativa que queda. Esto, sin embargo, es menos preferido.

40 Se adicionan fragancias a las porciones de detergente de lavandería, de lavaplatos o de producto de limpieza de la invención para aumentar el atractivo estético total de los productos y para suministrar al consumidor no solo el desempeño (suavizamiento de la tela, enjuague claro) sino también un producto sensorialmente típico e impecable. En calidad de aceites de perfume o fragancias es posible usar compuestos odorizantes individuales, como por ejemplo los productos sintéticos del tipo éster, éter, aldehído, cetona, alcohol e hidrocarburo. Compuestos odorizantes del tipo éster son, por ejemplo, acetato de benzilo, fenoxietilisobutirato, p-t-butilciclohexilacetato, linalilacetato, dimetilbencilcarbinilacetato, feniletilacetato, linalilbenzoato, bencilformiato, etilmetilfenilglicinato, alilciclohexilpropionato, 45 estiralilpropionato y bencilsalicilato. Los éteres incluyen, por ejemplo, benciletiléter. Los aldehídos incluyen, por ejemplo, alcanales lineales con 8 hasta 18 átomos de C, citral, citronelal, citroneliloxiacetaldehído, ciclamenaldehído, hidroxicitronelal, lileal y bourgeonal.

50 Las cetonas incluyen las iononas, α -isometilionona, y metilcedrilcetona. Los alcoholes incluyen anetol, citronelol, eugenol, geraniol, linalool, feniletilalcohol y terpineol. Los hidrocarburos incluyen principalmente terpenos como limoneno y pineno. Se prefieren mezclas de diferentes odorizantes que se mezclan para que juntos produzcan una fragancia atractiva. Tales aceites de perfume también también contener mezclas odorizantes naturales como las que se pueden obtener de las fuentes vegetales. Ejemplos son el aceite de pino, aceite de cítrico, aceite de jazmín, aceite de patchouli, aceite de rosa o aceite de ylang-ylang. Así mismo son adecuados el aceite de nuez moscada, aceite de salvia, aceite de manzanilla, aceite de clavo, aceite de melisa o bálsamo, aceite de menta, aceite de hoja de canela, 55 aceite de flores de tilo, aceite de enebro, aceite de vetiver, aceite de olibano, aceite de galbano, aceite de labdano y también aceite de flor de naranja, aceite de neroli, aceite de cáscara de naranja y aceite de madera sándalo.

60 Usualmente el contenido de fragancias está en el rango de hasta 2% en peso de la porción total de detergente de lavado o de limpieza.

65 Las fragancias se pueden incorporar directamente a las formulaciones deterativas; alternativamente, puede ser ventajoso aplicar las fragancias a vehículos o soportes que intensifiquen la adhesión del perfume sobre la ropa lavada y, por medio de una liberación lenta de fragancia, garantizar una fragancia duradera de los textiles. Los materiales que se han establecido como tales vehículos o soportes son, por ejemplo, ciclodextrinas, siendo posible además de los complejos de perfume de ciclodextrinas que se recubran adicionalmente con otros auxiliares.

Los perfumes y fragancias pueden en principio estar presentes en cualquiera de las subporciones (formulaciones deterativas) de las porciones de detergente de lavandería, de lavaplatos o de producto de limpieza de la invención. Se da

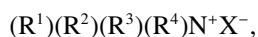
una preferencia particular a que ellos estén presentes, en un detergente de lavandería, en una determinada subporción destinada para el ciclo de después de lavado o ciclo de suavizado de la tela o ciclo de enjuague, o -en un producto de limpieza, especialmente en una composición lavaplatos- en una subporción de detergente destinada para el ciclo de después de la lavada o ciclo de enjuague. De acuerdo con la invención, por lo tanto, se deben envolver por un material que es soluble en agua solo en condiciones (especialmente la temperatura) del ciclo de después de lavado, y el cual es insoluble en agua en las condiciones (especialmente la temperatura) de los ciclos de lavado precedentes, especialmente por una película o cápsula correspondiente o por un revestimiento correspondiente. De acuerdo con la invención esto puede hacerse, por ejemplo, usando una bolsa que consiste de una pluralidad de cámaras y hecha de películas que difieren en su solubilidad en agua.

Para combatir a microorganismos las porciones de detergente de lavandería de ropa, de platos o de limpieza pueden según la invención comprender sustancias activas antimicrobianas. Se debe hacer aquí una distinción de acuerdo con el espectro antimicrobiano y el mecanismo de acción, entre bacteriostatos y bactericidas, fungicidas y fungicidas, etc. Las substancias importantes de este grupo son, por ejemplo, cloruros de benzalconio, alquilarilsulfonatos, halogeno-fenoles y fenolmercurioacetato. Los términos actividad antimicrobiana y substancia antimicrobiana en el contexto de las enseñanzas de la invención tienen el significado acostumbrado en el arte, el cual es dado en la obra de K. H. Wallhäusser "Praxis der Sterilisation, Desinfektion - Konservierung : Keimidentifizierung - Betriebshygiene" ("Práctica de la esterilización, desinfección, conservación: identificación de germen - higiene en la empresa" (5. edición - Stuttgart; New York : Thieme, 1995), siendo posible usar todas las substancias descritas allí poseen actividad antimicrobiana. Las substancias activas antimicrobianas adecuadas se seleccionan preferiblemente de los grupos de los alcoholes, aminas, aldehídos, ácidos antimicrobianos y sus sales, ésteres carboxílicos, amidas ácidas, fenoles, derivados de fenoles, bifenilos, difenilalcanos, derivados de urea, acetales y formales de oxígeno y nitrógeno, benzamidas, isotiazolines, derivados de ftalimida, derivados de piridina, compuestos antimicrobianos de superficie activa, guanidinas, compuestos antimicrobianos anfotéricos, quinolinas, 1,2-dibrom-2,4-dicianobutano, yodo-2-propil-butilcarbamato, yodo, yodoforos, peroxocompuestos, compuestos de halógeno así como mezclas cualesquiera de los compuestos y/o grupos de compuestos de arriba.

La substancias antimicrobiana activa se puede seleccionar del grupo de los compuestos dados arriba, siendo posible usar uno o más de los compuestos enunciados: etanol, n-propanol, i-propanol, 1,3-butandiol, fenoxietanol, 1,2-propilenglicol, glicerina, ácido undecilénico, ácido benzoico, ácido salicílico, ácido dihidroacético, o-fenilfenol, N-metilmorfolinacetónitrilo (MMA), 2-bencil-4-clorofenol, 2,2'-metilen-bis-(6-bromo-4-clorofenol), 4,4'-dicloro-2'-hidroxidifeniléter (Diclosán), 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifeniléter (Triclosán), clorhexidina, N-(4-clorofenil)-N-(3,4-diclorofenil)-urea, N,N'-(1,10-decan-diildi-1-piridinil-4-iliden)-bis-(1-octanamin)-dihidrocloruro, N,N'-bis-(4-clorofenil)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetra-azatetradecandiimidamida, glucoprotamineno, compuestos cuaternarios antimicrobianos de superficie activa, guanidinas incluyendo las bi- y poliguanidinas, como por ejemplo 1,6-bis-(2-etilhexil-biguanido-hexan)-dihidrocloruro, 1,6-di-(N₁,N₁'-fenildiguanido-N₅,N₅'-)-hexan-tetrahidrocloruro, 1,6-di-(N₁,N₁'-fenil-N₁,N₁'-metildiguanido-N₅,N₅'-)-hexan-dihidrocloruro, 1,6-di-(N₁,N₁'-o-clorofenildiguanido-N₅,N₅'-)-hexan-dihidrocloruro, 1,6-di-(N₁,N₁'-2,6-diclorofenildiguanido-N₅,N₅'-)-hexan-dihidrocloruro, 1,6-di-[N₁,N₁'-beta-(p-metoxifenil)-diguanido-N₅,N₅'-]-hexan-dihidrocloruro, 1,6-di-(N₁,N₁'-alfa-metil-beta-fenildiguanido-N₅,N₅'-)-hexan-dihidrocloruro, 1,6-di-(N₁,N₁'-p-nitrofenildiguanido-N₅,N₅'-)-hexan-dihidrocloruro, omega:omega-di-(N₁,N₁'-fenildiguanido-N₅,N₅'-)-di-n-propileter-dihidrocloruro, omega:omega'-di-(N₁,N₁'-p-clorofenildiguanido-N₅,N₅'-)-di-n-propileter-tetrahidrocloruro, 1,6-di-(N₁,N₁'-2,4-diclorfenildiguanido-N₅,N₅'-)-hexan-tetrahidrocloruro, 1,6-di-(N₁,N₁'-p-metilfenildiguanido-N₅,N₅'-)-hexan-dihidrocloruro, 1,6-di-(N₁,N₁'-2,4,5-triclorofenildiguanido-N₅,N₅'-)-hexan-tetrahidrocloruro, 1,6-di-[N₁,N₁'-alfa-(p-clorofenil)etildiguanido-N₅,N₅'-]-hexan-dihidrocloruro, omega:omega-di-(N₁,N₁'-p-clorofenildiguanido-N₅,N₅'-)-m-xilol-dihidrocloruro, 1,12-di-(N₁,N₁'-p-clorfenildiguanido-N₅,N₅'-)-dodecan-dihidrocloruro, 1,10-di-(N₁,N₁'-fenildiguanido-N₅,N₅'-)-decan-tetrahidrocloruro, 1,12-di-(N₁,N₁'-fenildiguanido-N₅,N₅'-)-dodecan-tetrahidrocloruro, 1,6-di-(N₁,N₁'-o-clorofenildiguanido-N₅,N₅'-)-hexan-dihidrocloruro, 1,6-di-(N₁,N₁'-o-clorofenildiguanido-N₅,N₅'-)-hexan-tetrahidrocloruro, etilenbis-(1-tolilbiguanida), etilenbis-(p-tolilbiguanida), etilenbis-(3,5-dimetilfenilbiguanida), etilenbis-(p-tert-amilfenilbiguanida), etilenbis-(nonilfenilbiguanida), etilenbis-(fenilbiguanida), etilenbis-(N-butilfenilbiguanida), etilenbis(2,5-dietoxifenilbiguanida), etilenbis(2,4-dimetilfenil biguanida), etilenbis(o-difenil-biguanida), etilenbis(amil naftilbiguanida mezclada), N-butil-etilenbis-(fenilbiguanida), trimetilenbis (o-tolilbiguanida), N-butil-trimetilenbis-(fenilbiguanida) y las sales correspondientes como acetatos, gluconatos, hidroclouros, hidrobromuros, citratos, bisulfitos, fluoruros, polimaleatos, N-cocoalquilosarcosinato, fosfitos, hipofosfitos, perfluorooctanoatos, silicatos, sorbatos, salicilatos, maleatos, tartratos, fumaratos, etilendiamintetraacetato, iminodiacetato, cinamatos, tiocianatos, arginatos, piromelitados, tetracarboxibutirato, benzoato, glutarato, monofluorofosfatos, perfluoropropionato así como mezclas cualesquiera de los mismos. También son adecuados derivados halogenados de xileno y cresol, tales como p-clorometa-cresol o p-cloro-meta-xileno, y también substancias antimicrobianas de origen vegetal (por ejemplo de especies y hierbas), de origen animal y de origen microbiano. Con preferencia es posible usar compuestos cuaternarios antimicrobianos de superficie activa, una substancia antimicrobiana natural de origen vegetal y/ o una substancia activa antimicrobiana natural de origen animal, se da una gran preferencia a al menos una substancia activa antimicrobiana natural de origen vegetal del grupo que consiste de cafeína, teobromina y teofilina, así como aceites etéricos como eugenol, timol y geraniol, y/o al menos una substancia activa natural antimicrobiana de origen animal del grupo consistente de enzimas tales como proteína de leche, lisosoma y lactoperoxidasa, y/o al menos un compuesto cuaternario antimicrobiano de superficie activa que contiene un grupo amonio, sulfonio, fosfonio, yodonio o arsonio, compuestos peroxo y compuestos de cloro. También es posible usar substancias de origen microbiano, conocidos como bacteriocinas.

ES 2 277 865 T3

Los compuestos cuaternarios de amonio (QAC, por sus siglas en inglés) adecuados como sustancias antimicrobianas activas tienen la fórmula general



5

en la cual R^1 hasta R^4 son idénticos o diferentes radicales de alquilo de C_1 hasta C_{22} , radicales aralquilo de C_7 hasta C_{28} , o radicales heterocíclicos, donde dos -o en el caso de una incorporación aromática como en piridina, incluso tres-radicales, junto con el átomo de nitrógeno, forman el heterociclo, por ejemplo un compuesto piridinio o imidazolinio y X^- son iones haluros, iones sulfato, iones hidróxido o iones similares. Para una actividad antimicrobiana óptima, al menos uno de los radicales preferiblemente tiene una longitud de cadena desde 8 hasta 18, en particular desde 12 hasta 16, átomos de carbono.

10

Los QACs se pueden preparar mediante reacción de aminas terciarias con agentes alquilantes, tales como cloruro de metilo, cloruro de benzilo, sulfato de dimetilo, bromuro de dodecilo, pero también óxido de etileno, por ejemplo. La alquilación de aminas terciarias con un radical alquilo largo y dos grupos metilo es particularmente fácil. La cuaternización de las aminas terciarias que tienen dos radicales largos y un grupo metilo puede también llevarse a cabo en condiciones suaves con la ayuda de cloruro de metilo. Aminas que tienen tres radicales largos alquilo o radicales alquilo hidroxilados son relativamente no reactivos y son preferiblemente cuaternizadas usando dimetil sulfato.

15

20

QACs adecuados son, por ejemplo, cloruro de benzalconio (N-alquil-N,N-dimetilbencilamonio cloruro, CAS No. 8001-54-5), benzalcon B (m,p-diclorobencildimetilo- C_{12} -alquilamoniocloruro, CAS No. 58390-78-6), benzoxoniocloruro (bencil-dodecil-bis-(2-hidroxietil-)ammonium-cloruro), cetrimonio bromuro (N-hexadecil-N,N-trimetilamonio bromuro, CAS No. 57-09-0), benzetoniocloruro (N,N-dimetil-N-[2-[2-[p-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenoxi-]etoxi-]etil-bencilamonio cloruro, CAS No. 121-54-0), dialquildimetilamonio cloruros como didecildimetilamonio cloruro (CAS No. 7173-51-5-5), didecildimetilamonio bromuro (CAS No. 2390-68-3), dioctildimetilamonio cloruro, 1-cetilpiridinio cloruro (CAS No. 123-03-5) y tiazolinodida (CAS No. 15764-48-1) así como sus mezclas. QAV particularmente preferidos son los benzalconio cloruros con radicales de alquilo de C_8 hasta C_{18} , particularmente cloruro de alquilbencildimetilamonio de C_{12} hasta C_{14} .

25

30

Los haluros de benzalconio y/o haluros sustituidos de benzalconio están disponibles comercialmente, por ejemplo, como Barquat® de la empresa Lonza, Marquat® de la empresa Mason, Variquat® de la empresa Witco/Sherex y Hiamine® de la empresa Lonza, así como Bardac® de la empresa Lonza. Otras sustancias antimicrobianas comercialmente disponibles son N-(3-clorallil)-hexaminiumcloruro como Dovicide® y Dovicil® de la empresa Dow, benzetoniocloruro como Hiamine® 1622 de la empresa Rohm & Haas, metilbenzetonio cloruro como Hiamine® 10X de la empresa Rohm & Haas y cetilpiridinio cloruro como Cepacolcloruro de la empresa Merrell Labs.

35

Las sustancias antimicrobianas activas se usan en porciones de detergente de lavandería, lavado de platos o productos de limpieza según la invención en cantidades desde 0,0001% en peso hasta 1% en peso, preferiblemente desde 0,001% en peso hasta 0,8% en peso, particularmente preferible desde 0,005% en peso hasta 0,3% en peso y particularmente desde 0,01 hasta 0,2% en peso.

40

De acuerdo con la invención, las porciones de detergente de lavandería, lavado de platos o productos de limpieza comprenden por lo menos dos, pero si se desea incluso más de dos, componentes o formulaciones deterativas, por ejemplo, aquellos tal como se describen en detalle arriba, que están destinados para liberarse en el líquido de lavado en diferentes puntos de tiempo. Por ejemplo en el caso de una porción de detergente de lavandería de la invención, éstos pueden ser formulaciones o componentes deterativos para el ciclo de prelavado de una operación de lavado, por una parte, y para el ciclo principal de lavado de una operación de lavado, por la otra parte. En este caso se prefiere para los ciclos respectivos que sean ciclos de una operación de lavado en una máquina lavadora. En el caso de un detergente para lavar platos de acuerdo con la invención, los por lo menos dos componentes pueden ser componentes o formulaciones deterativas para el ciclo de prelavado y el ciclo principal de lavado o para el ciclo principal de lavado y el ciclo después de lavado de una operación de lavado, preferiblemente en una lavadora de platos.

50

Las porciones de detergente de lavandería, lavado de platos o productos de limpieza de la invención, que comprenden dos o más componentes deterativos de los cuales al menos dos deben ser liberados al líquido en diferentes puntos de tiempo de una operación de lavado o limpieza, comprenden al menos un conmutador (físico) químico de control de liberación que no está sujeto o no está exclusivamente sujeto a control de temperatura, sino que se activa por el accionamiento de una enzima.

55

60

Por el término "conmutador (físico) químico" en el contexto de la presente invención, en la realización más general, se entiende que la porción de detergente de lavandería, lavado de platos o producto de limpieza se puede inducir a liberar al menos dos componentes deterativos que ella comprende al líquido respectivo en diferentes puntos en tiempo de la operación de lavado o limpieza por medio de componentes apropiados que ella comprende, sobre la base de uno o más cambios en su líquido de lavado o líquido de limpieza circundante, este cambio o cambios siendo controlables por el usuario de acuerdo con las condiciones o de acuerdo con los resultados deseados - por ejemplo, de acuerdo con el programa de lavado o el programa de limpieza de una máquina, a la cual se pueden llevar al menos dos componentes deterativos de lavandería, lavaplatos o producto de limpieza, contenidos en la porción para liberarse al líquido respectivo

65

ES 2 277 865 T3

en diferentes puntos de tiempo o durante diferentes segmentos de tiempo del proceso de lavado, de ropa o de platos, o de limpieza.

5 En formas preferidas de realización de la invención, tales componentes pueden ser, por ejemplo, componentes
estructurales. Con esto se quiere decir que la composición estructural de las porciones de detergente de lavandería,
lavado de platos o productos de limpieza es tal que la liberación de uno o más componentes deterdivos de la porción
respectiva al líquido de lavado o al líquido de limpieza puede tener lugar independientemente unos de otros compo-
nentes deterdivos de la porción respectiva. En una realización preferida del líquido de lavado o del líquido de licor de la
10 invención, esta composición estructural puede ser una composición en capas o en discos, en los cuales, para nombrar
solo uno de numerosos ejemplos concebibles y practicables, sin restringir la invención a esto - uno o más componentes
deterdivos de una porción de detergente de lavandería, lavado de platos o producto de limpieza, que debe o deben ser
liberados al líquido más tarde, está(n) presentes en una o más capas de una porción presente en forma de una tableta,
dicha capa o capas no se exponen al ingreso de un líquido acuoso hasta que más tarde uno o más de otros componentes
15 deterdivos de una porción de detergente de lavandería, lavado de platos o producto de limpieza que se deba liberar al
líquido en un punto más temprano en el tiempo del proceso de lavado o de limpieza. Los componentes estructurales
también pueden comprender, por ejemplo, una composición en la cual las partículas de componentes deterdivos indi-
viduales (o sino de dos o más), o agregados de tales partículas, que deben ser liberados al líquido a un punto tardío en
el tiempo de una operación de lavado o limpieza se rodean por una o más capas de uno o más componentes deterdivos
20 que se pueden liberar al líquido a un punto temprano en el tiempo. De manera similar, los componentes estructurales
pueden comprender una composición en la que uno o más componentes para liberación más tarde al líquido respectivo
se rodea o rodean por un revestimiento que se disuelve mal en agua o se disuelve en agua sólo en ciertas condiciones,
pero uno o más componentes para la liberación más temprana al líquido respectivo no está rodeado de esa manera,
o en el cual uno o más componentes para la liberación al líquido a un punto más tarde en el tiempo de lavado o de
operación de limpieza ha o han sido compactados a un alcance mayor y/o más cerradamente, a un aglomerado de
25 partículas o una o más capas de las mismas o a una tabletas de una o más capas de la misma, que tiene o tienen uno o
más otros componentes de una porción de detergente de lavandería, lavado de platos o productos de limpieza que debe
o deben ser liberados al líquido a un punto más temprano en el tiempo. Por supuesto es posible la combinación de dos
o más componentes estructurales así (o sino diferentes).

30 En otra forma preferida de realización de las porciones de detergente de lavandería, lavado de platos o produc-
tos de limpieza de la invención el o los conmutadores (físico) químicos que controlan la liberación de al menos un
componente deterdivo es/son uno o más componentes estructurales o substantivos de las porciones de detergente de
lavandería, lavado de platos o productos de limpieza. Esto significa que la porción de detergente de lavandería, lavado
de platos o productos de limpieza comprende al menos una substancia componente que en reacción a los cambios en
35 los alrededores inmediatos de la porción de detergente de lavandería, lavado de platos o productos de limpieza, por
ejemplo a cambios en ciertas propiedades del líquido de lavado o del líquido de limpieza, siendo posibles ejemplos la
concentración de electrolito o la concentración de iones de H^+ , (o sea el pH) - previene o retarda la liberación de uno
o más componentes deterdivos al líquido de lavado o al líquido de limpieza, mientras uno o más de los otros compo-
nentes de la respectiva porción o subporción de detergente de lavandería, lavado de platos o productos de limpieza han
40 sido liberados al líquido. Los componentes substantivos que generan prevención o retardo de la liberación pueden ellos
mismos ser substancias no deterdivas; sin embargo, una realización preferida de la porción de detergente de lavandería,
lavado de platos o productos de limpieza de la invención es que en donde uno o más componentes substantivos de ese
tipo que actúan sobre el impedimento o retardo de la liberación son ellos mismos componentes deterdivos activos en
la lavandería, lavaplatos o de limpieza.

45

50

55

60

65

ES 2 277 865 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Porción de detergente para lavandería de ropa, de platos o de producto de limpieza que tiene dos o más componentes detergentes activos de los cuales al menos dos se liberan al líquido de lavado en diferentes puntos de tiempo de un proceso de lavandería de ropa, de platos o de limpieza, comprendiendo dicha porción al menos un conmutador (físico) químico que controla la liberación, el cual no se somete o no se somete exclusivamente a control por temperatura sino que se activa por exposición a una o más enzimas.

10 2. Porción de detergente de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el o los conmutadores (físicos) químicos que controlan la liberación de al menos un componente detergente es o son uno o más componentes estructurales o sustantivos de la porción detergente.

15 3. Porción de detergente de acuerdo con la reivindicación 1 o reivindicación 2, que comprende, en calidad de conmutador (físico) químico, una o más sustancias que cuando se exponen a una o más enzimas del líquido de lavado (a) sufren un cambio en la solubilidad en agua; y/o (b) sufren un cambio en la densidad de difusión; y/o (c) sufren un cambio en la cinética de disolución; y/o (d) sufren un cambio en la estabilidad mecánica; preferiblemente (a) sufren un incremento en la solubilidad en agua; y/o (b) sufren una disminución en la densidad de difusión; y/o (c) sufren una aceleración en la cinética de disolución; y/o (d) sufren una disminución en la estabilidad mecánica.

20 4. Porción de detergente según una o más de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende en calidad de conmutador (físico) químico una o más sustancias del grupo de celulosas y sus derivados, almidones y sus derivados, almidón parcialmente oxidado, glicéridos, proteínas y mezclas de los mismos en combinación con una o más enzimas del grupo de proteasas, amilasas, celulasas y lipasas.

25 5. Porción de detergente según una o más reivindicaciones 1 hasta 4, que comprende al menos dos conmutadores de los cuales preferiblemente no más de uno se somete a control por temperatura.

30 6. Porción de detergente según una o más de las reivindicaciones 1 hasta 5, que comprende un conmutador sensible a enzima en combinación con un conmutador sujeto a control de temperatura o un controlador sensible a enzima y un controlador sensible al desplazamiento del pH en combinación con un conmutador sujeto a control de temperatura o un conmutador sensible a enzima y un conmutador sensible al desplazamiento de pH en combinación con un conmutador sujeto a control de temperatura o un conmutador sensible a enzima y un conmutador sensible a redox en combinación con un conmutador sometido a control de temperatura.

35 7. Proceso para producir una porción de detergente para lavandería de ropa, de loza o de limpieza que tiene dos o más componentes detergentes de los cuales al menos dos se liberan al líquido de lavado en diferentes puntos de tiempo en un proceso de lavandería de ropa, platos o limpieza, donde el o los componentes detergentes para liberación al líquidos en un punto más tardío en el tiempo en el proceso de lavandería de ropa o platos o de limpieza está(n) compuesto(s) con un conmutador (físico) químico que controla la liberación basándose en la exposición a la enzima, y el o los componentes detergentes compuestos de este modo se procesa(n) con uno o más de otros componentes detergentes para producir una porción de detergente para lavandería, lavado de platos o limpieza.

40 8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el cual el o los conmutadores (físicos) químicos que controlan la liberación de al menos un componente detergente se elige(n) para comprender uno o más componentes estructurales o sustantivos de una porción de detergente para lavandería, lavado de platos o limpieza.

45 9. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7 o la reivindicación 8, en el cual el o los conmutadores (físicos) químicos elegidos comprenden una o más sustancias las cuales, como resultado de exponerse a una o más enzimas del líquido detergente, (a) sufren un cambio en la solubilidad en agua; y/o (b) sufren un cambio en la densidad de difusión; y/o (c) sufren un cambio en la cinética de disolución; y/o (d) sufren un cambio en la estabilidad mecánica; preferiblemente (a) sufren un incremento en la solubilidad en agua; y/o (b) sufren una disminución en la densidad de difusión; y/o (c) sufren una aceleración en la cinética de disolución; y/o (d) sufren una disminución en la estabilidad mecánica.

50 10. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el cual el o los conmutadores (físico) químicos usados son una o más sustancias del grupo de las celulosas y sus derivados, almidones y sus derivados, derivados de almidón parcialmente oxidado, glicéridos, proteínas, y mezclas de los mismos en combinación con una o más enzimas del grupo de proteasas, amilasas, celulasas y lipasas.

55 11. Proceso de lavado, especialmente un proceso de lavado en máquina, en el cual una porción de detergente de lavandería según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 se pone en contacto con la ropa de lavandería, insertándolo en particular en el compartimiento de detergente de una máquina lavadora comercialmente usual, y se enjuaga en el líquido de lavado con agua del primer ciclo de lavado, los primeros pasos de la operación de lavado se realizan como es normal y luego se establecen condiciones en las cuales el o los conmutadores (físicos) químicos de control de la liberación que no se someten o no se someten exclusivamente al control de temperatura, sino que se activan por

ES 2 277 865 T3

exposición a una o más enzimas, liberan al líquido de lavado el o los componentes destinados para una liberación más tarde al líquido de lavado.

5 12. Proceso de lavado, especialmente un proceso de lavado en una máquina lavaplatos, en el cual una porción de detergente para lavar platos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 se pone en contacto con artículos, insertándolo en particular al compartimiento de detergente de una máquina lavaplatos comercialmente normal, y se enjuaga al líquido de lavado con agua del primer ciclo de lavado, los primeros pasos de la operación de lavado se realizan como es normal y luego se establecen condiciones en las cuales el o los conmutadores (físico) químicos, que no se someten o no se someten exclusivamente a control de temperatura, pero se activan por exposición a una o más 10 enzimas, liberan al líquido de lavado el o los componentes destinados para liberación más tarde al líquido de lavado.

13. Proceso de limpieza, en el cual una porción de detergente de un producto de limpieza según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 se pone en contacto con material por limpiarse, los primeros pasos de la operación se realizan como es normal y luego se establecen condiciones en las que el o los conmutadores (físico) químicos, que no se someten o no se someten exclusivamente a control de temperatura, pero se activan por exposición a una o 15 más enzimas, liberan al líquido de limpieza el o los componentes destinados para liberación más tarde al líquido de limpieza.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65