

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 303**

51 Int. Cl.:
C11D 17/06 (2006.01)
C11D 17/00 (2006.01)
C11D 1/72 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06723897 .2**
96 Fecha de presentación: **31.03.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1871865**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2008**

54 Título: **DETERGENTES Y PRODUCTOS DE LIMPIEZA.**

30 Prioridad:
22.04.2005 DE 102005018925

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.01.2012

73 Titular/es:
**HENKEL AG & CO. KGAA
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:
HOLDERBAUM, Thomas

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 372 303 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

Detergentes y productos de limpieza

La presente invención se sitúa en el ámbito de los detergentes y productos de limpieza, en especial de las unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza.

- 5 Los detergentes y productos de limpieza se presentan actualmente al consumidor en múltiples formas de suministro. Además de los detergentes en polvo y granulados, esta oferta abarca también por ejemplo los productos de limpieza concentrados, en forma de composiciones extruidas o comprimidas (en forma de tabletas). Estas formas de suministro sólidas, concentradas o comprimidas se caracterizan por un menor volumen por unidad de dosificación y, por ello, reducen los costes de envasado y embalaje y de transporte.
- 10 Las tabletas de detergentes y productos de limpieza satisfacen en especial el deseo de dosificación simple que tienen los consumidores. Los productos en cuestión se han descrito ampliamente en el estado de la técnica. Pero, aparte de las ventajas mencionadas, los detergentes y productos de limpieza compactos tienen una serie de inconvenientes. En especial las formas de suministro de tipo tableta se han comprimido mucho y por ello se caracterizan por una desintegración retardada y, por tanto, una liberación retardada de sus ingredientes. Para resolver este
- 15 "conflicto" entre la suficiente dureza de la tableta y los tiempos cortos de desintegración se han publicado en la bibliografía de patentes numerosas soluciones técnicas y en este punto se remite por ejemplo al uso de los desintegrantes de tabletas llamados explosivos. Estos acelerantes de descomposición se incorporan a las tabletas además de las sustancias detergentes y limpiadoras, pero por lo general de por sí no tienen propiedades detergentes ni limpiadoras y de este modo aumentan la complejidad y los costes de estos productos. Otro inconveniente de la
- 20 fabricación de tabletas de mezclas de sustancias activas, en especial de mezclas que contienen sustancias activas detergentes y limpiadoras, es la inactivación de las sustancias activas presentes debido a la presión de compactación aplicada durante la fabricación de las tabletas. La inactivación de las sustancias activas puede deberse también a la reacción química propiciada por la mayor superficie de contacto de los ingredientes a raíz de la fabricación de las tabletas.
- 25 A pesar del extenso estado de la técnica en el ámbito de los artículos moldeados de detergentes y productos de limpieza sigue habiendo un amplio margen de maniobra para mejorar las propiedades físicas y químicas de esta forma especial de suministro (confección), siendo temas de especial interés la estabilidad al almacenaje y durante el transporte y la capacidad de lavado y limpieza.
- 30 Es, pues, objetivo de la presente solicitud desarrollar artículos moldeados de detergentes y productos de limpieza que tengan mayor potencia limpiadora que los productos convencionales y se caractericen además por una mejor estabilidad al almacenaje y transporte, evitando en el mayor grado posible los inconvenientes del prensado o compactación. Este objetivo se alcanza con productos moldeados de detergentes y productos de limpieza que contienen un granulado fino, con un contenido elevado de tensioactivos.
- 35 Un primer objeto de la presente solicitud es, pues, una tableta de detergente o producto de limpieza, fabricada con un material prensado a partir de partículas, caracterizado porque dicho material prensado a partir de partículas es un granulado de tensioactivo en forma de partículas, cuyo contenido de tensioactivos no iónicos se sitúa por encima del 90 % en peso, dicho granulado de tensioactivos contiene además del 0,2 al 4 % en peso de un material de tipo silicato y por lo menos un 70 % en peso de las partículas de este granulado de tensioactivo tienen un tamaño de partícula comprendido entre 100 μm y 1250 μm .
- 40 Otro objeto de la presente solicitud es un granulado de tensioactivo que contiene del 0,2 al 4 % en peso de un material silicato y contiene además tensioactivos no iónicos en una cantidad superior al 90 % en peso, caracterizado porque por lo menos un 70 % en peso de las partículas del granulado de tensioactivo tienen un tamaño comprendido entre 100 μm y 1250 μm .
- 45 Las tabletas y/o granulados de tensioactivos de los detergentes y productos de limpieza, que contienen tensioactivos no iónicos y silicatos, se han descrito por ejemplo en los documentos WO 98/54281 y DE 19957504.
- 50 La fabricación de las tabletas de detergentes y productos de limpieza se realiza por métodos que los expertos ya conocen, a saber, por compresión de sustancias de partida existentes en forma de partículas. Para la fabricación de las tabletas se compacta la mezcla previa en un molde o matriz entre dos punzones (émbolos), formándose un comprimido sólido. Este proceso que a continuación se denominará fabricación de tabletas o tableteado se divide en cuatro apartados: dosificación, compactación (deformación elástica), deformación plástica y expulsión. El tableteado se realiza con preferencia en las prensas llamadas rotativas.

Para el tableteado en las prensas rotativas ha demostrado ser ventajoso realizar el tableteado con la menor variación posible de los pesos de las tabletas. De este modo pueden reducirse también las oscilaciones en la dureza de las tabletas. Las variaciones pequeñas en el peso pueden lograrse del modo siguiente:

- 5 - uso de insertos de plástico con pequeñas tolerancias de grosor
 - número bajo de revoluciones del rotor
 - dispositivos de llenado (zapatas de carga) grandes
 - ajuste del número de revoluciones de las aletas del dispositivo de llenado al número de revoluciones del rotor
 - dispositivo de llenado de altura de polvo constante
 - desconexión del dispositivo de llenado y el depósito del polvo.
- 10 Para reducir las adherencias al molde se dispone de todos los recubrimientos antiadhesivos del estado de la técnica. Son especialmente ventajosos los recubrimientos de plástico, los insertos de plástico o los punzones (émbolos) de plástico. Han demostrado ser también ventajosos los punzones giratorios, en este caso si es posible deberían diseñarse el punzón superior y el inferior para que sean giratorios. Si los punzones son giratorios en general se podrá prescindir de los insertos de plástico. Para ello, las superficies de los punzones deberían pulirse electrolíticamente.
- 15 En el marco de la presente invención se producen las tabletas preferidas de detergentes y productos de limpieza por prensado con presiones de 0,01 a 50 kNcm⁻², con preferencia de 0,1 a 40 kNcm⁻² y en especial de 1 a 25 kNcm⁻².

Las tabletas de detergentes y productos de limpieza de la invención contienen un granulado que lleva una cantidad elevada de tensioactivos. Han demostrado ser especialmente ventajosos para la acción limpiadora y abrillantadora y también para la estabilidad al almacenaje de los productos moldeados y la estabilidad de color de los artículos moldeados o de las fases de los artículos moldeados los granulados que tienen un contenido de tensioactivos no iónicos superior al 90 % en peso.

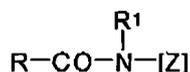
A continuación se describen algunos de los tensioactivos no iónicos empleados con preferencia especial en el contexto de la presente solicitud.

25 Como tensioactivos no iónicos son idóneos por ejemplo los alquilglicósidos de la fórmula general RO(G)_x, en la que R significa un resto alifático lineal primario o ramificado con metilo, en especial ramificado con metilo en la posición 2 de 8 a 22 átomos de C, con preferencia de 12 a 18 y G es el símbolo de una unidad de glucosa de 6 ó 6 átomos de C, con preferencia de la glucosa. El grado de oligomerización x, que indica la distribución de los monoglicósidos y oligoglicósidos, es cualquier número comprendido entre 1 y 10; x se sitúa con preferencia entre 1,2 y 1,4.

30 Otro grupo de tensioactivos no iónicos que se emplean con preferencia, que se emplean en forma de tensioactivo no iónico único o en combinación con otros tensioactivos no iónicos, es el formado por ésteres de alquilo de ácidos grasos alcoxilados, con preferencia etoxilados o etoxilados y propoxilados, con preferencia los que tienen de 1 a 4 átomos de carbono en la cadena alquilo.

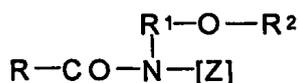
35 Pueden ser también apropiados los tensioactivos no iónicos del tipo óxidos de amina, por ejemplo el óxido de N-(alquilo de coco)-N,N-dimetilamina y el óxido de N-(alquilo de sebo)-N,N-dihidroxiethylamina y las alcanolamidas de ácidos grasos. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos se situará con preferencia en un valor no superior a la cantidad de los alcoholes grasos etoxilados, en especial no superior a la mitad de la misma.

Otros tensioactivos apropiados son las amidas de ácidos polihidroxisgrasos de la fórmula



40 en la que R significa un resto acilo alifático de 6 a 22 átomos de carbono, R¹ significa hidrógeno, un resto alquilo o hidroxialquilo de 1 a 4 átomos de carbono y [Z] significa un resto polihidroxi alquilo lineal o ramificado de 3 a 10 átomos de carbono y de 3 a 10 grupos hidroxilo. Las amidas de ácidos polihidroxisgrasos son compuestos conocidos, que pueden obtenerse normalmente por aminación reductora de un azúcar reductor con amoníaco, con una alquilamina o con una alcoholamina y posterior acilación con un ácido graso, con un éster de alquilo de ácido graso o con un cloruro de ácido graso.

45 Pertenecen también al grupo de las amidas de ácidos polihidroxisgrasos los compuestos de la fórmula



5 en la que R significa un resto alquilo o alqueno lineal o ramificado de 7 a 12 átomos de carbono, R¹ significa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo de 2 a 8 átomos de carbono y R² significa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo o un resto oxi-alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, siendo preferidos los restos alquilo C₁₋₄ o fenilo y [Z] significa un resto polihidroalquilo lineal, cuya cadena alquilo está sustituida por lo menos por dos grupos hidroxilo, o derivados alcoxilados, con preferencia etoxilados o propoxilados, de este resto.

10 [Z] se obtiene con preferencia por aminación reductora de un azúcar reducido, por ejemplo la glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Por reacción con un éster metílico de ácidos grasos en presencia de un alcóxido como catalizador, los compuestos sustituidos sobre N por alcoxi o por ariloxi pueden convertirse en las amidas de ácidos polihidrograsos deseadas.

15 Como tensioactivos especialmente preferidos se emplean los tensioactivos no iónicos de poca espumación. Con preferencia especial, los granulados de tensioactivos de los artículos moldeados de detergentes y productos de limpieza de la invención, en especial artículos moldeados de limpieza para máquinas lavavajillas, contienen tensioactivos no iónicos elegidos entre el grupo de los alcoholes alcoxilados. Como tensioactivos no iónicos se emplean con preferencia los alcoholes alcoxilados, con ventaja etoxilados, en especial primarios, que tienen con preferencia de 8 a 18 átomos de C y en promedio de 1 a 12 moles de óxido de etileno (EO) por mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede ser lineal o, con preferencia, ramificado con metilo en posición 2 o una mezcla de restos lineales o ramificados con metilo, del modo en que normalmente están presentes en los restos oxoalcohol. Pero son preferidos en los etoxilatos de alcohol que tienen restos lineales procedentes de alcoholes de origen natural que tienen de 12 a 18 átomos de carbono, p.ej. alcoholes de coco, de palma, de grasa de sebo o alcohol oleílico, y en promedio tienen de 2 a 8 moles de EO por mol de alcohol. Pertenecen a los alcoholes etoxilados preferidos por ejemplo los alcoholes C₁₂₋₁₄ que tienen 3 EO ó 4 EO, el alcohol C₉₋₁₁ con 7 EO, los alcoholes C₁₃₋₁₅ con 3 EO, 5 EO, 7 EO ú 8 EO, los alcoholes C₁₂₋₁₈ con 3 EO, 5 EO ó 7 EO y mezclas de los mismos, como son las mezclas de alcoholes C₁₂₋₁₄ con 3 EO y alcoholes C₁₂₋₁₈ con 5 EO. Los grados de etoxilación indicados constituyen valores promedios estadísticos, que para un producto concreto pueden adoptar valores enteros o fraccionarios. Los etoxilatos de alcoholes preferidos poseen una distribución estrecha de homólogos (y se llaman narrow range etoxilates, NRE). Además de estos tensioactivos no iónicos pueden utilizarse también los alcoholes grasos que llevan más de 12 EO. Son ejemplos de ellos los alcoholes de grasas de sebo que llevan 14 EO, 25 EO, 30 EO ó 40 EO.

30 Con preferencia especial se emplean, pues, los notensioactivos etoxilados, que se obtienen a partir de monohidroalcanoles C₆₋₂₀ o de (alquil C₆₋₂₀)-fenoles o de alcoholes grasos C₁₆₋₂₀ y más de 12 moles, con preferencia más de 15 moles y en especial más de 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Un notensioactivo especialmente preferido se obtiene a partir de un alcohol graso de cadena lineal de 16 a 20 átomos de carbono (alcohol C₁₆₋₂₀), con preferencia un alcohol C₁₈ y por lo menos 12 moles, con preferencia por lo menos 15 moles y en especial por lo menos 20 moles de óxido de etileno. Entre ellos son especialmente preferidos los llamados "narrow range etoxilates".

35 Con preferencia especial se utilizan también los tensioactivos, que contienen uno o varios alcoholes de grasa de sebo que llevan de 20 a 30 EO en combinación con un antiespumante de silicona.

40 Son especialmente preferidos los tensioactivos no iónicos, que tienen un punto de fusión superior a la temperatura ambiente. El o los tensioactivos no iónicos que tienen un punto de fusión superior a 20°C, con preferencia superior a 25°C, con preferencia especial entre 25 y 60°C y en especial entre 26,6 y 43,3°C, es o son especialmente preferidos.

45 Los tensioactivos no iónicos apropiados, que tienen puntos de fusión o de reblandecimiento en el intervalo de temperaturas mencionado, son por ejemplo los tensioactivos no iónicos de espumación débil, que pueden ser sólidos o muy viscosos a temperatura ambiente. Si se emplean notensioactivos, que son muy viscosos a temperatura ambiente, entonces será preferido que estos tengan una viscosidad superior a 20 Pa.s, con preferencia superior a 35 Pa.s y en especial superior a 40 Pa.s. Son también preferidos los notensioactivos, que tienen una consistencia cerosa a temperatura ambiente.

Se emplean también con preferencia especial los notensioactivos del grupo de los alcoholes alcoxilados, con preferencia especial del grupo los alcoholes alcoxilados mixtos y en especial del grupo de los notensioactivos EO-AO-EO.

50 El notensioactivo sólido a temperatura ambiente posee con preferencia unidades de óxido de propileno en su molécula. Con preferencia estas unidades PO llegan hasta el 25 % en peso, con preferencia especial hasta el 20 % en peso y en especial hasta el 15 % del peso molecular total del tensioactivo no iónico. Los tensioactivos no iónicos

especialmente preferidos son los monohidroalcanoles o alquifenoles etoxilados, que poseen además unidades de polímeros de bloques de polioxietileno-polioxipropileno. La porción alcohol o alquifenol de estas moléculas de nio-

5 tensioactivo llega con preferencia a un valor superior al 30 % en peso, con preferencia especial superior al 50 % en peso y en especial superior al 70 % del peso molecular total del nio-

10 tensioactivo. Los productos preferidos se caracterizan porque contienen nio-

15 tensioactivos etoxilados y propoxilados, en los que las unidades de óxido de propileno dentro de la molécula llegan hasta el 25 % en peso, con preferencia hasta el 20 % en peso y en especial hasta el 15 % del peso molecular total del tensioactivo no iónico. Los tensioactivos que se emplean con preferencia proceden de los grupos de los nio-

20 tensioactivos alcoxilados, en especial de los alcoholes primarios etoxilados y las mezclas de estos tensioactivos con tensioactivos de estructuras más complejas, como son los tensioactivos de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (tensioactivos (PO/EO/PO)). Estos nio-

25 tensioactivos (PO/EO/PO) se caracterizan además por un buen control de la espuma.

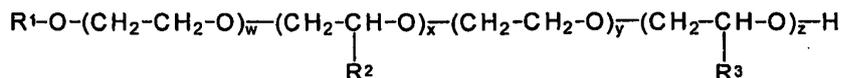
Otros nio-

30 tensioactivos, que pueden utilizarse con preferencia especial y tienen puntos de fusión superiores a la temperatura ambiente, contienen del 40 al 70% de una mezcla de polímeros de bloques de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno, que contiene un 75 % en peso de un copolímero de bloques inverso de polioxietileno y polioxipropileno con 17 moles de óxido de etileno y 44 moles óxido de propileno y un 25 % en peso de un copolímero de bloques de polioxietileno y polioxipropileno, iniciado con trimetilolpropano y que contiene 24 moles de óxido de etileno y 99 moles de óxido de propileno pro mol de trimetilolpropano.

Como nio-

35 tensioactivos especialmente preferidos se han mostrado en el marco de la presente invención los nio-

40 tensioactivos de espumación débil, que poseen unidades alternadas de óxido de etileno y óxido de alquileno. Entre ellos son preferidos de nuevo los tensioactivos que tienen bloques EO-AO-EO-AO, en los que en cada caso de uno a diez bloques de EO o de AO están unidos entre sí, antes de dar paso a un bloque de los demás grupos en cuestión. Aquí son preferidos los tensioactivos no iónicos de la fórmula general



45 en la que R¹ significa un resto alquilo o alquenilo C₆₋₂₄, lineal o ramificado, saturado o insaturado una o varias veces; cada grupo R² o R³ se elige con independencia entre sí entre -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, CH(CH₃)₂ y los subíndices w, x, y, z con independencia entre sí indican números enteros de 1 a 6.

Los nio-

50 tensioactivos preferidos de la fórmula anterior pueden obtenerse por método conocidos a partir de los correspondientes alcoholes R¹-OH y óxido de etileno o de alquileno. El resto R¹ de la fórmula anterior puede variar según sea el origen del alcohol. Si se emplean fuentes naturales, el resto R¹ tendrá un número par de átomos de carbono y por lo general será no ramificado, siendo preferidos los restos lineales de alcoholes de origen natural que tienen de 12 a 18 átomos de C, p.ej. de alcoholes de coco, de palma, de grasa de sebo y alcohol oleílico. Los alcoholes obtenibles a partir de fuentes sintéticas son por ejemplos los alcoholes de Guerbet o restos ramificados con metilo en la posición 2 o mezclas de restos lineales y restos ramificados con metilo, como los que están presentes normalmente en los restos oxoalcohol. Con independencia del tipo de alcohol empleado para la fabricación de los nio-

55 tensioactivos contenidos en los artículos, son preferidos los nio-

60 tensioactivos de la fórmula anterior, en la que R¹ significa un resto alquilo de 6 a 24 átomos de carbono, con preferencia de 8 a 20, con preferencia especial de 9 a 15 y en especial de 9 a 11.

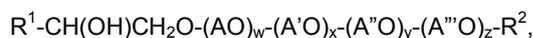
Como unidad de óxido de alquileno, que alterna con la unidad de óxido de etileno dentro los nio-

65 tensioactivos preferidos, además del óxido de propileno se toma en consideración en especial el óxido de butileno. Pero también son apropiados otros óxidos de alquileno, en los que R² o R³ se eligen con independencia entre sí entre -CH₂CH₂-CH₃ y -CH(CH₃)₂. Se emplean con preferencia los nio-

70 tensioactivos de la fórmula anterior, en los que R² o R³ significan un resto -CH₃, w y x con independencia entre sí adoptan los valores de 3 ó 4 e y y z con independencia entre sí adoptan los valores de 1 ó 2.

Resumiendo: son especialmente preferidos los tensioactivos no iónicos, que tienen un resto alquilo C₉₋₁₅ con 1 - 4 unidades de óxido de etileno, seguidas por 1 - 4 unidades de óxido de propileno, seguidas por 1 - 4 unidades de óxido de etileno, seguidas por 1 - 4 unidades de óxido de propileno. Estos tensioactivos presentan en solución acuosa la viscosidad baja requerida y pueden utilizarse con preferencia especial según la invención.

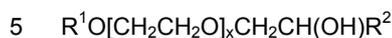
Son preferidos según la invención los tensioactivos de la fórmula general



75 en la que R¹ y R² con independencia entre sí significan un resto alquilo o alquenilo C₂₋₄₀ lineal o ramificado, saturado o insaturado una o varias veces; A, A', A'' y A''' con independencia entre sí significan un resto del grupo -CH₂CH₂, -

CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃); y w, x, y y z adoptan valores entre 0,5 y 90, pudiendo x, y y/o z adoptar también el valor 0.

Son también especialmente preferidos los niotensioactivos poli(oxialquilados) cerrados con grupos terminales, que se ajustan a la fórmula



y que además del resto R¹, que significa restos hidrocarburo alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados, lineales o ramificados, de 2 a 30 átomos de carbono, con preferencia de 4 a 22 átomos de carbono, pueden llevar también un resto hidrocarburo R² alifático o aromático, saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 30 átomos de carbono, en ella x puede adoptar valores entre 1 y 90, con preferencia valores entre 40 y 80 y en especial valores entre 40 y 80.

Son especialmente preferidos en particular los tensioactivos no iónicos de la fórmula general



la que R¹ significa un resto alquilo y/o alqueno lineal o ramificado de 4 a 22 átomos de carbono, R² significa un resto alquilo y/o alqueno lineal o ramificado de 2 a 22 átomos de carbono y x significa un número de 40 a 80.

- 15 Otro objeto preferido de la presente solicitud es, pues, una tableta de detergente o producto de limpieza obtenida a partir de un material en forma de partículas que se prensa, caracterizado porque el material en forma de partículas que se prensa contiene un granulado de tensioactivo dividido en partículas, que contiene tensioactivos no iónicos de la fórmula general:



- 20 en la que R¹ significa un resto alquilo y/o alqueno lineal o ramificado de 4 a 22 átomos de carbono, R² significa un resto alquilo y/o alqueno lineal o ramificado de 2 a 22 átomos de carbono y x adopta valores entre 1 y 90, con preferencia valores entre 40 y 80 y en especial valores entre 40 y 60, situándose el contenido de tensioactivo no iónico de la fórmula general anterior dentro del granulado de tensioactivo en más del 90 % en peso, dicho granulado de tensioactivo contiene además del 0,2 al 4,0 % en peso de un material silicato y por lo menos un 70 % en peso de las partículas de este granulado de tensioactivo tienen un tamaño comprendido entre 100 µm y 1250 µm.

Con preferencia especial se utilizan también tensioactivos no iónicos de la fórmula general



en la que R¹ significa un resto alquilo y/o alqueno lineal o ramificado de 4 a 22 átomos de carbono, R² significa un resto alquilo y/o alqueno lineal o ramificado de 2 a 22 átomos de carbono y x significa un número de 10 a 30.

- 30 Son preferidas según la invención las tabletas de detergentes y productos de limpieza, caracterizadas porque el material prensado en forma de partículas contiene por lo menos un tensioactivo no iónico de la fórmula general



en la que R¹ significa un resto alquilo y/o alqueno lineal o ramificado de 4 a 22 átomos de carbono, R² significa un resto alquilo y/o alqueno lineal o ramificado de 2 a 22 átomos de carbono y x significa un número de 10 a 30.

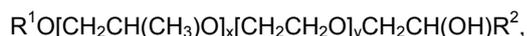
- 35 Las tabletas de detergentes y productos de limpieza de la invención contienen con preferencia especial:

- a) un granulado de tensioactivo dividido en forma de partículas que contiene tensioactivos no iónicos de la fórmula general R¹O[CH₂CH₂O]_xCH₂CH(OH)R², en la que R¹ significa un resto alquilo y/o alqueno lineal o ramificado de 4 a 22 átomos de carbono, R² significa un resto alquilo y/o alqueno lineal o ramificado de 2 a 22 átomos de carbono y x significa un número de 40 a 80; el contenido de tensioactivo no iónico de la fórmula general anterior dentro del granulado de tensioactivo es superior al 50 % en peso, dicho granulado de tensioactivo contiene además del 0,2 al 4,0 % en peso de un material silicato y por lo menos un 90 % en peso de las partículas de este granulado de tensioactivo tienen un tamaño comprendido entre 100 µm y 1250 µm; y

b) tensioactivos no iónicos de la fórmula general $R^1O[CH_2CH_2O]_xCH_2CH(OH)R^2$, en la que R^1 significa un resto alquilo y/o alqueno lineal o ramificado de 4 a 22 átomos de carbono, R^2 significa un resto alquilo y/o alqueno lineal o ramificado de 2 a 22 átomos de carbono y x significa un número de 10 a 30.

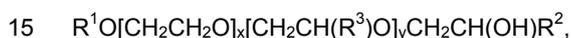
5 El tensioactivo no iónico adicional de la fórmula general $R^1O[CH_2CH_2O]_xCH_2CH(OH)R^2$ mencionado en el apartado b) puede formar parte también del granulado de tensioactivo dividido en partículas mencionado en el apartado a), pero puede formar parte también, y esta variante es especialmente preferida, del otro granulado de tensioactivo distinto que se menciona en el apartado a).

Son especialmente preferidos los tensioactivos de la fórmula



10 en la que R^1 significa un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado de 4 a 18 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R^2 significa un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y x significa valores entre 0,5 y 1,5 mientras que y adopta un valor de por lo menos 15.

Son también especialmente preferidos aquellos notensioactivos poli(oxialquilados) cerrados con grupos terminales de la fórmula



en la que R^1 y R^2 con independencia entre sí significan un resto hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado una o varias veces de 2 a 26 átomos de carbono, R^3 con independencia entre sí se elige entre $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, pero con preferencia significa $-CH_3$, y x e y con independencia entre sí adoptan valores entre 1 y 32, siendo muy especialmente preferidos los notensioactivos en los que $R^3 = -CH_3$ y x adopta valores de 15 a 32 mientras que y los adopta de 0,5 y 1,5.

Otros notensioactivos que pueden utilizarse con preferencia son los notensioactivos poli(oxialquilados) cerrados con grupos terminales de la fórmula



25 en la que R^1 y R^2 significan restos hidrocarburo alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados, lineales o ramificados de 1 a 30 átomos de carbono, R^3 significa H o un resto metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x significa valores entre 1 y 30, k y j adoptan valores entre 1 y 12, con preferencia entre 1 y 5. Si el valor de $x \geq 2$, entonces cada R^3 de la anterior fórmula $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$ podrá ser diferente. R^1 y R^2 son con preferencia restos hidrocarburo alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados, lineales o ramificados de 6 a 22 átomos de carbono, siendo especialmente preferidos los restos que tienen de 8 a 18 átomos de C. Para el resto R^3 son especialmente preferidos los significados H, $-CH_3$ o $-CH_2CH_3$. Los valores especialmente preferidos de x se sitúan en el intervalo de 1 a 20, en especial de 6 a 15.

35 Tal como se ha descrito previamente, cada R^3 de la fórmula anterior puede ser diferente, si $x \geq 2$. De este modo puede variar la unidad óxido de alqueno del corchete. Si x significa por ejemplo el número 3, entonces el resto R^3 puede elegirse para formar unidades de óxido de etileno ($R^3 = H$) u óxido de propileno ($R^3 = CH_3$), que pueden disponerse sucesivamente en cualquier orden, por ejemplo (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) y (PO)(PO)(PO). En este caso se ha elegido para x el valor 3 a título ilustrativo y pero podría adoptar perfectamente un valor superior, con lo cual la amplitud de variación aumentaría a medida que aumentan los valores de x y podría incluir por ejemplo un número elevado de grupos (EO) combinado con un número bajo de grupos (PO), o viceversa.

40 Los alcoholes poli(oxialquilados) cerrados con grupos terminales especialmente preferidos de la fórmula anterior tienen valores de $k = 1$ y $j = 1$, de modo que la fórmula anterior se simplifica adoptando esta expresión:



45 En la fórmula citada en último lugar, R^1 , R^2 y R^3 tienen los significados definidos anteriormente y x adopta valores de 1 a 30, con preferencia de 1 a 20 y en especial de 6 a 18. Son especialmente preferidos los tensioactivos, cuyos restos R^1 y R^2 contienen de 9 a 14 átomos de C, R^3 significa H y x adopta valores de 6 a 16.

Las longitudes de cadenas de C y los grados de etoxilación o los grados de alcoxilación indicados de los notensioactivos mencionados previamente constituyen valores promedios estadísticos, que para un producto concreto pueden adoptar un valor entero o fraccionario. Debido a los procesos de fabricación, los productos comerciales de las

fórmulas mencionadas por lo general no constan de un único componente, sino de mezclas, con lo cual pueden resultar números fraccionarios no solo para las longitudes de cadenas de C sino también para los valores medios de los grados de etoxilación o de los grados de alcoxilación.

5 Obviamente, los tensioactivos no iónicos mencionados antes pueden utilizarse no solo como sustancias individuales, sino también mezclas formadas por dos, tres, cuatro o más tensioactivos. Como mezclas de tensioactivos no se denominan las mezclas de tensioactivos no iónicos que en su totalidad se ajustan a una de las fórmulas generales mencionadas previamente, sino con mayor sentido aquellas mezclas que contienen dos, tres, cuatro o más tensioactivos no iónicos, que pueden describirse mediante diversas de las fórmulas generales mencionadas previamente.

10 La cantidad de granulado de tensioactivos en forma de partículas de la invención descrito en esta solicitud dentro de las tabletas preferidas de detergentes y productos de limpieza de la invención se sitúa con preferencia entre el 1 y el 20 % en peso, con preferencia entre el 1 y el 15 % en peso y en especial entre el 1 y el 10 % en peso.

La cantidad de tensioactivos no iónicos dentro de las tabletas preferidas de detergentes y productos de limpieza de la invención se sitúa con preferencia entre el 1 y el 12 % en peso, en particular entre el 1 y el 10 % en peso, con preferencia especial entre el 2 y el 8 % en peso y en especial entre el 2 y el 6 % en peso.

15 Además de contener tensioactivos no iónicos es de gran importancia en especial el tamaño de las partículas del granulado que contiene un porcentaje elevado de tensioactivos para su acción ventajosa, en especial la acción limpiadora y abrillantadora mejoradas así como para una mejor estabilidad al almacenaje de los artículos moldeados y la estabilidad de color de los artículos moldeados coloreados o de las fases coloreadas de los artículos moldeados, teniendo en cuenta que las ventajas del objeto de la invención aumentan a medida que disminuye el porcentaje
20 ponderal de las partículas que tienen un tamaño superior a 1250 μm .

Por este motivo son especialmente preferidas las tabletas de detergentes y productos de limpieza, caracterizadas porque por lo menos un 76 % en peso, con preferencia por lo menos un 80 % en peso, en particular por lo menos un 85 % en peso, con preferencia especial por lo menos un 90 % en peso y en especial por lo menos un 90 % en peso de las partículas del granulado de tensioactivo tienen un tamaño inferior a 1250 μm .

25 Son también preferidos los correspondientes granulados de tensioactivos de la invención, caracterizados porque por lo menos un 76 % en peso, con preferencia por lo menos un 80 % en peso, en particular por lo menos un 85 % en peso, con preferencia especial por lo menos un 90 % en peso y en especial por lo menos un 90 % en peso de las partículas del granulado de tensioactivo tienen un tamaño inferior a 1260 μm .

30 Para la acción ventajosa de los granulados de tensioactivos de la invención, aparte de los granulados de tensioactivos de tamaños de partícula superiores a 1250 μm , ha resultado ser negativa la presencia de granulados de tensioactivos de tamaño más reducido, cuyo tamaño de partícula se sitúa por debajo de 100 μm .

Son, pues, especialmente preferidas las tabletas de detergentes y productos de limpieza de la invención, en las que por lo menos el 80 % en peso y en especial por lo menos el 90 % en peso de las partículas del granulado de tensioactivo tienen un tamaño comprendido entre 100 μm y 1250 μm .

35 Por los motivos mencionados son también preferidos los granulados de tensioactivos de la invención, caracterizado porque por lo menos un 80 % en peso de las partículas y en especial por lo menos un 90 % en peso de las partículas del granulado de tensioactivo tienen un tamaño comprendido entre 100 μm y 1250 μm .

40 Los granulados de tensioactivos de la invención contienen además un material silicato, siendo preferidos en especial los materiales silicato de partículas finas, como son los geles de sílice amorfo y/o pirógenos. Puede ser ventajoso esparcir productos de tratamiento superficial de partículas finas para la índole y las propiedades físicas no solo de la mezcla previa (almacenaje, prensado), sino también para las tabletas finales de detergentes y productos de limpieza. Los productos de partículas finas para esparcir son conocidos desde hace mucho tiempo en el estado de la técnica, empleándose por lo general zeolitas, silicatos u otras sales inorgánicas. Sin embargo, la mezcla previa se espolvorea con preferencia con zeolita de partículas finas, siendo preferidas las zeolitas del tipo faujasita. En el
45 marco de la presente invención se entiende por el término "zeolita de tipo faujasita" cualquiera de las tres zeolitas, que forman el subgrupo faujasita dentro del grupo estructural 4 de las zeolitas. Además de la zeolita X pueden utilizarse también la zeolita Y y la faujasita y mezclas de estos compuestos, siendo preferida la zeolita X pura.

Pueden utilizarse también mezclas o cocrisales de zeolitas del tipo faujasita y otras zeolitas, que no necesariamente pertenecen al grupo estructural 4 de las zeolitas, siendo ventajoso que por lo menos el 50 % en peso del producto espolvoreador esté formado por una zeolita del tipo faujasita.
50

En el marco de la presente invención son preferidas las tabletas de detergentes y productos de limpieza, formadas por una mezcla previa en forma de partículas, que contiene los componentes granulados y las sustancias pulveru-

- 5 lentas añadidas con posterioridad, dichas sustancias pulverulentas añadidas con posterioridad contienen una zeolita de tipo faujasita que tiene tamaños de partícula inferiores a 100 μm , con preferencia inferiores a 10 μm y en especial inferiores a 5 μm , que totalizan por lo menos un 0,2 % en peso, con preferencia por lo menos un 0,5 % en peso y en especial más del 1 % en peso de la mezcla previa prensada. Las tabletas de detergentes y productos de limpieza de la invención se caracterizan porque el granulado de tensioactivo contiene del 0,2 al 4 % en peso, con preferencia del 1 al 3 % en peso de un material silicato.
- Los granulado de tensioactivos de la invención se caracterizan también porque el granulado de tensioactivo contiene del 0,2 al 4 % en peso, con preferencia 1 al 3 % en peso de un material silicato.
- 10 Frente a los granulados tensioactivos convencionales, los granulados de tensioactivos de la invención se caracterizan por una mayor facilidad de coloreado, mayor intensidad de color y mayor homogeneidad de color.
- Los colorantes preferidos, que no plantean problemas a los expertos en el momento de la elección, poseen una gran estabilidad al almacenaje y son inertes frente a los ingredientes habituales de los artículos, a la luz y también una marcada sustantividad con respecto a los sustratos que se pretende tratar con los artículos coloreados, por ejemplo materiales textiles, vidrio, cerámica o vajilla de plástico, para no colorear a estos últimos.
- 15 En el momento de elegir el colorante tiene que considerarse que los colorantes tengan una gran estabilidad al almacenaje e inercia frente a la luz y no posean una afinidad excesiva con respecto al vidrio, la cerámica o la vajilla de plástico. Al mismo tiempo conviene considerar en el momento de elegir el colorante apropiado que los colorantes tienen diferentes estabilidades frente a los oxidantes. En general se cumple que los colorantes insolubles en agua son más estables frente a los oxidantes que los colorantes solubles en agua. En función de la solubilidad y, por tanto, de la sensibilidad a los oxidantes variará la concentración del colorante en los detergentes y productos de limpieza. En el caso de colorantes de buena solubilidad en agua se eligen normalmente concentraciones de colorante comprendidas entre algunas 10^{-2} y 10^{-3} % en peso.
- 20 Por el contrario, en el caso de los colorantes pigmentarios especialmente preferidos por su brillo, pero menos solubles en agua, la concentración apropiada del colorante dentro de los detergentes y productos de limpieza se sitúa normalmente entre algunas 10^{-3} y 10^{-4} % en peso.
- 25 Son preferidos los colorantes, que durante el proceso de lavado pueden destruirse por oxidación y las mezclas de los mismos con colorantes azules apropiados, también llamados tonalizadores azules. Ha demostrado ser ventajoso el uso de colorantes que sean solubles en agua y a temperatura ambiente en sustancias orgánicas líquidas. Son idóneos por ejemplo los colorantes aniónicos, p.ej. los colorantes nitroso aniónicos.
- 30 Por ello son preferidos los granulados de tensioactivos de la invención, que contienen por lo menos un colorante, con preferencia en cantidades comprendidas entre el 0,01 y el 2 % en peso, con preferencia entre el 0,02 y el 1 % en peso y en especial entre el 0,05 y el 0,5 % en peso así como las tabletas de detergentes y productos de limpieza de la invención, caracterizadas porque el material prensado de forma de partículas, con preferencia el granulado de tensioactivo, contiene también por lo menos un colorante.
- 35 Tal como se ha descrito en la introducción, las tabletas de detergentes y productos de limpieza de la invención se caracterizan por una mejor estabilidad al almacenaje y al transporte, por una mejor capacidad limpiadora y abrillantadora y además por un mejor efecto colorante, en especial un mejor brillo del color una mejor homogeneidad del color.
- 40 Otro objeto de la presente solicitud es, pues, el uso de los granulados de tensioactivos de la invención para la fabricación de tabletas de detergentes y productos de limpieza con preferencia coloreadas.
- Se reivindica también el uso de granulados de tensioactivos de la invención para aumentar la estabilidad de las tabletas de detergentes y productos de limpieza constituidas por un material prensado en forma de partículas.
- 45 Además de los ingredientes descritos, los granulados de tensioactivos y/o las tabletas de detergentes y productos de limpieza de la invención pueden contener otras sustancias detergentes o limpiadoras activas. Se emplean con preferencia especial las sustancias limpiadoras y detergentes activas elegidas entre el grupo de los materiales de soporte (builders), los tensioactivos, los polímeros, los blanqueantes, los activadores de blanqueo, las enzimas, los inhibidores de corrosión del vidrio, los inhibidores de corrosión, los auxiliares de desintegración, los aromas y los vehículos de perfumes. A continuación se describen con mayor detalle estos y otros ingredientes preferidos.
- 50 Pertenecen a los materiales de soporte materiales de soporte (builder) en especial las zeolitas, los silicatos, los carbonatos, los "cobuilder" orgánicos y, donde no haya prejuicios ecológicos que impidan su uso, también los fosfatos.

Se emplean con preferencia especial los silicatos laminares cristalinos de la fórmula general $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, en la que M significa sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 22, con preferencia de 1,9 a 4, aunque los valores especialmente preferidos de x son 2, 3 ó 4 e y es un número de 0 a 33, con preferencia de 0 a 20. Los silicatos laminares cristalinos de la fórmula $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ se suministran por ejemplo en la empresa Clariant GmbH (Alemania) con los nombres comerciales de Na-SKS. Son ejemplos de estos silicatos el Na-SKS-1 ($\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, kenaita), Na-SKS-2 ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_{29} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, magadiita), Na-SKS-3 ($\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_{17} \cdot x \text{H}_2\text{O}$) o Na-SKS-4 ($\text{Na}_2\text{Si}_1\text{O}_9 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, macatita). Son especialmente indicados para los fines de la presente invención los silicatos laminares cristalinos de la fórmula $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x-1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, en los que x significa 2. Son preferidos en especial no solo los β - sino también los δ -disilicatos sódicos $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ y también sobre todo el Na-SKS-5 ($\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), Na-SKS-7 ($\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, natrosilita), Na-SKS-9 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Na-SKS-10 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, camenita), Na-SKS-11 ($t\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) y Na-SKS-13 (NaHSi_2O_5), pero en especial el Na-SKS-6 ($\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).

Los detergentes y productos de limpieza contienen con preferencia una porción ponderal del silicato laminar cristalino de la fórmula $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ del 0,1 al 20 % en peso, con preferencia del 0,2 al 15 % en peso y en especial del 0,4 al 10 % en peso, porcentaje referido en cada caso al peso total del artículo.

15 Pueden utilizarse también los silicatos sódicos amorfos que tienen un módulo $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ de 1:2 a 1:3,3, con preferencia de 1:2 a 1:2,8 y en especial de 1:2 a 1:2,6, que se disuelven con preferencia de forma retardada y tienen propiedades detergentes secundarias. El retraso en la disolución con respecto a los silicatos sódicos amorfos convencionales puede provocarse de distintas maneras, por ejemplo por tratamiento superficial, formulación de compuestos, compactación/compresión o por secado severo.

20 En el contexto de esta invención se entiende por el término "amorfo" que los silicatos sometidos a ensayos de difracción de rayos X no presentan reflejos radiológicos agudos, que son típicos de sustancias cristalinas, sino que en cualquier caso uno o varios máximos de los rayos X difractados, que presentan una amplitud de varias unidades de grados del ángulo de difracción.

25 Como alternativa o en combinación con los silicatos sódicos amorfos recién mencionados pueden utilizarse silicatos amorfos según análisis de rayos X, cuyas partículas silicato sometidas a experimentos de difracción electrónica proporcionan máximos de difracción difuminados o incluso nítidos. Esto puede interpretarse diciendo que los productos poseen regiones microcristalinas del tamaño de diez a algunas centenas de nm, siendo preferidos los valores de máx. 50 nm y en especial de máx. 20 nm. Estos silicatos amorfos según rayos X presentan también un retardo en la disolución con respecto a los silicatos (vidrios solubles) convencionales. Son especialmente preferidos los silicatos amorfos compactados/comprimidos, los silicatos amorfos resultantes de una formulación y los silicatos amorfos según rayos X que se han sometido a un secado severo.

30

En el marco de la presente invención es preferido que este o estos silicatos, con preferencia silicatos alcalinos, con preferencia especial disilicatos alcalinos cristalinos o amorfos, estén presentes en los detergentes y productos de limpieza en cantidades del 3 al 60 % en peso, con preferencia del 8 al 50 % en peso y en especial del 20 al 40 % en peso, porcentaje referido en cada caso al peso del detergente o producto de limpieza.

35

Obviamente es posible también el uso de los fosfatos ya conocidos en general como sustancias de soporte (builder), en el supuesto de que su utilización no tenga que evitarse por motivos ecológicos. Entre los muchos fosfatos que son productos comerciales han adquirido una gran importancia en la industria de los detergentes y productos de limpieza los fosfatos de metales alcalinos, siendo especialmente preferidos el trifosfato pentasódico y el trifosfato pentapotásico (tripolifosfato sódico o potásico).

40

El término fosfatos de metales alcalinos es la denominación general de las sales de metales alcalinos (en especial sódicas y potásicas) de los distintos ácidos fosfóricos, entre ellos cabe distinguir entre los ácidos metafosfóricos (HPO_3)_n y el ácido ortofosfórico H_3PO_4 aparte de otros compuestos de pesos moleculares más elevados. Los fosfatos reúnen en sí varias ventajas: actúan como portadores de álcali, impiden la deposición de cal sobre partes de las máquinas o incrustaciones de cal en los tejidos y además contribuyen a aumentar la eficacia limpiadora.

45

Los fosfatos especialmente importantes desde el punto de vista industrial son el trifosfato pentasódico, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato sódico) así como la sal potásica equivalente, el trifosfato pentapotásico, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato potásico). Según la invención se emplean también con preferencia los tripolifosfatos sódico-potásicos.

50 Si en el contexto de la presente solicitud se emplean fosfatos como sustancias detergentes y limpiadoras activas en los detergentes y productos de limpieza, entonces los productos preferidos contendrán este o estos fosfatos, con preferencia los fosfatos de metales alcalinos, con preferencia especial el trifosfato pentasódico o pentapotásico (tripolifosfato sódico o potásico), en cantidades el 5 al 80 % en peso, con preferencia del 15 al 75 % en peso y en especial del 20 al 70 % en peso, porcentaje referido en cada caso al peso del detergente o producto de limpieza.

- Otros materiales de soporte son los portadores de álcalis. Se consideran portadores de álcalis por ejemplo los hidróxidos de metales alcalinos, los carbonatos de metales alcalinos, los hidrogenocarbonatos de metales alcalinos, los sesquicarbonatos de metales alcalinos, los silicatos alcalinos mencionados previamente y mezclas de los compuestos anteriores, utilizándose con preferencia en el sentido de esta invención los carbonatos alcalinos, en especial el carbonato sódico, el hidrogenocarbonato sódico o el sesquicarbonato sódico. Es especialmente preferido un sistema de sustancia de soporte (builder) que contiene una mezcla de tripolifosfato y carbonato sódico. Es también especialmente preferido un sistema de sustancia de soporte que contiene una mezcla de tripolifosfato, carbonato sódico y disilicato sódico. Si se comparan con otras sustancias de soporte, los hidróxidos de metales alcalinos tienen una compatibilidad química menor con los demás ingredientes de los detergentes y productos de limpieza y por ello se emplean en cantidades pequeñas, con preferencia en cantidades inferiores al 10 % en peso, con preferencia inferiores al 6 % en peso, con preferencia especial inferiores al 4 % en peso y en especial inferiores al 2 % en peso, porcentaje referido en cada caso al peso del detergente o producto de limpieza. Con preferencia especial, los productos contendrán menos del 0,5 % en peso de hidróxidos de metales alcalinos, porcentaje referido a su peso total, y en especial no contendrán hidróxidos de metales alcalinos.
- 15 Es especialmente preferido el uso de carbonato(s) y/o hidrogenocarbonato(s), con preferencia carbonato(s) alcalinos, con preferencia especial el carbonato sódico, en cantidades del 2 al 50 % en peso, con preferencia del 5 al 40 % en peso y en especial del 7,5 al 30 % en peso, porcentaje referido en cada caso al peso del detergente o producto de limpieza. Con preferencia especial, los productos contendrán, refiriendo los porcentajes al peso total del detergente y producto de limpieza, menos del 20 % en peso, con preferencia menos del 17 % en peso, con preferencia menos del 13 % en peso y en especial menos del 9 % en peso de carbonato(s) y/o hidrogenocarbonato(s), con preferencia de carbonato(s) alcalinos, con preferencia especial de carbonato sódico.

25 Como sustancias soporte complementarias (cobuilder) orgánicas cabe mencionar en especial los policarboxilatos / ácidos policarboxílicos, policarboxilatos poliméricos, ácido aspártico, poliacetales, dextrinas, otras sustancias soporte complementarias orgánicas (ver más abajo) así como fosfonatos. Estos grupos de compuestos se describen a continuación.

30 Las sustancias de soporte (builder) orgánicas utilizables son los ácidos policarboxílicos que se presentan por ejemplo en forma de ácido libre y/o de sal sódica, entendiéndose por ácidos policarboxílicos aquellos ácidos carboxílicos que llevan más de un grupo funcional ácido. Por ejemplo el ácido cítrico, el ácido adípico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido málico, el ácido tartárico, el ácido maleico, el ácido fumárico, los ácidos del azúcar, los ácidos aminocarboxílicos, el ácido nitrilotriacético (NTA), en el supuesto de que no haya objeciones de tipo ecológico a su utilización, así como las mezclas de los mismos. Además de su acción como sustancias soportes, los ácidos libres poseen normalmente la propiedad de componente acidificador y sirven por tanto para ajustar el valor del pH del detergente o producto de limpieza a un valor bajo o medio. En este sentido cabe mencionar en especial el ácido cítrico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido glucónico y cualquier mezcla de los mismos.

35 Como materiales de soporte son también idóneos los policarboxilatos poliméricos, por ejemplo las sales de metales alcalinos del ácido poliacrílico o del ácido polimetacrílico, por ejemplo los que tienen un peso molecular relativo de 500 a 70000 g/mol.

40 Los pesos moleculares indicados de los policarboxilatos poliméricos son en el sentido de este documento pesos moleculares ponderales medios Mw de la forma ácida correspondiente, que se determinan fundamentalmente por cromatografía de infiltración a través de gel (GPC), empleándose después un detector UV. La medición se realiza frente a un patrón externo de ácido poliacrílico, que por su afinidad estructural con los polímeros analizados proporciona pesos moleculares realistas. Los datos obtenidos difieren notablemente de los pesos moleculares obtenidos cuando se emplea como patrón un ácido poliestirenosulfónico. Los pesos moleculares obtenidos frente a los ácidos poliestirenosulfónicos son por lo general mucho más elevados que los pesos moleculares que se indican en este documento.

Los polímeros idóneos son en especial los poliacrilatos, que con preferencia tienen un peso molecular de 2000 a 20000 g/mol. Debido a que tienen una solubilidad superior, pueden preferirse entre este grupo una vez más los poliacrilatos de cadena corta, que tienen pesos moleculares de 2000 a 10000 g/mol y con preferencia especial de 3000 a 5000 g/mol.

50 Son también indicados los policarboxilatos copoliméricos, en especial los del ácido acrílico con ácido metacrílico y los del ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico. Han demostrado ser especialmente indicados los copolímeros de ácido acrílico con ácido maleico, que contienen del 50 al 90 % en peso de ácido acrílico y del 50 al 10 % en peso de ácido maleico. Su peso molecular relativo, referido a los ácidos libres, se sitúa en general entre 2000 y 70000 g/mol, con preferencia entre 20000 y 50000 g/mol y en especial entre 30000 y 40000 g/mol. Los policarboxilatos (co)polímeros pueden utilizarse en forma de polvo o de solución acuosa. El contenido de policarboxilatos (co)polímeros dentro de los detergentes y productos de limpieza se sitúa con preferencia entre el 0,5 y el 20 % en peso, en especial entre el 3 y el 10 % en peso.

Para mejorar la solubilidad en agua, los polímeros podrán contener también como monómero ácidos alilsulfónicos, por ejemplo el ácido aliloxibencenosulfónico y el ácido metalilsulfónico.

5 Son también especialmente preferidos los polímeros biológicamente degradables, formados por más de dos unidades de monómero, por ejemplo los que como monómeros contienen sales del ácido acrílico y del ácido maleico así como alcohol vinílico o derivados del alcohol vinílico o los que como monómeros contienen sales del ácido acrílico y de ácidos 2-alkilalilsulfónicos así como derivados de azúcar.

Otros copolímeros apropiados son aquellos que como monómeros contienen con preferencia acroleína y ácido acrílico/sales de ácido acrílico o bien acroleína y acetato de vinilo.

10 Cabe mencionar también como sustancias soporte (builder) preferidas adicionales los ácidos aminodicarboxílicos poliméricos, sus sales o sus sustancias previas de síntesis. Son especialmente preferidos los ácidos poliaspárticos y sus sales.

15 Otras sustancias soporte idóneas son los poliacetales, que pueden obtenerse por reacción de dialdehídos con ácido poliolicarboxílicos, que tienen de 5 a 7 átomos de C y por lo menos 3 grupos hidroxilo. Los poliacetales preferidos se obtienen a partir de dialdehídos, por ejemplo el glioxal, glutaraldehído, tereftalaldehído y sus mezclas, y de ácidos poliolicarboxílicos, como son el ácido glucónico y/o el ácido glucoheptónico.

20 Otras sustancias soporte orgánicas idóneas son las dextrinas, por ejemplo los oligómeros o los polímeros de hidratos de carbono, que pueden obtenerse por hidrólisis parcial de almidones. La hidrólisis puede realizarse por procedimientos habituales, por ejemplo catalizados por ácidos o por enzimas. Son con preferencia productos de hidrólisis de pesos moleculares medios, comprendidos entre 400 y 500000 g/mol. Es preferido un polisacárido que tiene un equivalente de dextrosa (DE) comprendido entre 0,5 y 40, en especial entre 2 y 30, siendo el DE el índice habitual de la acción reductora de un polisacárido comparado con la dextrosa, a la que se atribuye un DE de 100. Pueden utilizarse tanto las maltodextrinas, que tienen un DE entre 3 y 20 y los jarabes de glucosa seca que tienen un DE entre 20 y 37 como las dextrinas llamadas amarillas y blancas que tienen pesos moleculares más elevados, comprendidos entre 2000 y 30000 g/mol.

25 Los derivados oxidados de este tipo de dextrinas son los productos de reacción con oxidantes, que son capaces de oxidar por lo menos un grupo funcional alcohol del anillo sacárido para formar un grupo funcional ácido carboxílico.

30 Otras sustancias soporte (builder) apropiadas son los oxidisuccinatos y otros derivados de disuccinatos, con preferencia el etilendiaminodisuccinato. El etilendiamino-N,N'-disuccinato (EDDS) se emplea con preferencia en forma de sus sales sódica o magnésica. En este contexto son también preferidos los disuccinatos de glicerina y los trisuccinatos de glicerina. En las formulaciones que incluyen zeolita y/o silicato, las cantidades adecuadas se sitúan entre el 3 y el 15 % en peso.

Otras sustancias soporte orgánicas utilizables son por ejemplo los ácidos hidroxicarboxílicos acetilados o sus sales, que eventualmente pueden presentarse también en forma de lactona y que tienen por lo menos 4 átomos de carbono y por lo menos un grupo hidroxilo y, como máximo, dos grupos ácido.

35 Pueden utilizarse además como sustancias soportes todos aquellos compuestos que sean capaces de generar complejos con iones alcalinotérreos.

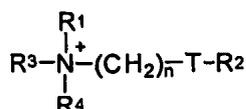
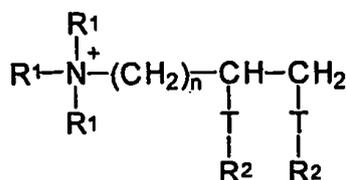
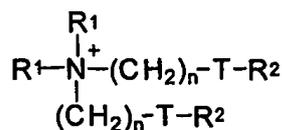
Pertenecen al grupo de los tensioactivos los tensioactivos no iónicos, los aniónicos, los catiónicos y los anfóteros.

Los tensioactivos no iónicos ya se han descrito con detalle en la introducción. Para evitar repeticiones se remite ahora a las descripciones anteriores.

40 Si los tensioactivos aniónicos forman parte del producto lavavajillas para máquina, entonces su contenido, referido al peso total del producto, se sitúa con preferencia en una cantidad inferior al 4 % en peso, con preferencia inferior al 2 % en peso y con preferencia muy especial inferior al 1 % en peso. Son especialmente preferidos los lavavajillas para máquinas que no contienen tensioactivos aniónicos.

45 En lugar de los tensioactivos mencionados o en relación con ellos pueden utilizarse también tensioactivos catiónicos y/o anfóteros.

Como sustancias activas catiónicas pueden utilizarse por ejemplo los compuestos catiónicos de las fórmulas siguientes:



- 5 en las que cada grupo R^1 se elige con independencia entre sí entre restos alquilo, alqueniilo e hidroxialquilo C_{1-6} ; cada grupo R^2 se elige con independencia entre sí entre grupos alquilo y alqueniilo C_{8-28} ; $\text{R}^3 = \text{R}^1$ o $(\text{CH}_2)_n-\text{T}-\text{R}^2$; $\text{R}^4 = \text{R}^1$ o R^2 o $(\text{CH}_2)_n-\text{T}-\text{R}^2$; $\text{T} = -\text{CH}_2-$, $-\text{O}-\text{CO}-$ o $-\text{CO}-\text{O}-$ y n es un número entero de 0 a 5.

- 10 En los lavavajillas para máquinas, el contenido de tensioactivos catiónicos y/o anfóteros se sitúa con preferencia por debajo del 6 % en peso, con preferencia por debajo del 4 % en peso, con preferencia muy especial por debajo del 2 % en peso y en especial por debajo del 1 % en peso. Son especialmente preferidos los lavavajillas para máquinas que no contienen tensioactivos catiónicos ni anfóteros.

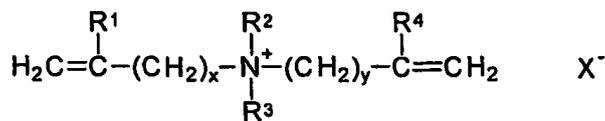
Pertencen al grupo de los polímeros en especial los polímeros detergentes y limpiadores activos, por ejemplo los polímeros abrillantadoras y/o los polímeros de efecto descalcificador. En general, en los detergentes y productos de limpieza, además de los polímeros no iónicos, pueden utilizarse también polímeros catiónicos, aniónicos y anfóteros.

- 15 Son "polímeros catiónicos" en el sentido de la presente invención aquellos polímeros que llevan una carga positiva en la molécula. Esta carga puede realizarse por ejemplo por los grupos (alquil)amonio u otros grupos de carga positiva existentes en la cadena del polímero. Los polímeros catiónicos especialmente preferidos proceden de grupos de derivados de celulosa cuaternizados, de polisiloxanos provistos de grupos cuaternarios, de derivados catiónicos de goma guar, de sales de dimetilalilamonio poliméricas y de sus copolímeros con ésteres y amidas del ácido acrílico y del ácido metacrílico, de los copolímeros de la vinilpirrolidona con derivados cuaternizados de dialquilaminoacrilatos y -metacrilatos, de los copolímeros de vinilpirrolidona con el cloruro de metoimidazolinio, de los alcoholes polivinílicos cuaternizados o de los polímeros que llevan las denominaciones INCI de poliкуaternio 2, poliкуaternio 17, poliкуaternio 18 y poliкуaternio 27.

- 25 Los "polímeros anfóteros" en el sentido de la presente invención presentan un grupo cargado positivamente en la cadena del polímero y además grupos o unidades monoméricas cargados negativamente. Estos grupos pueden ser por ejemplo ácido carboxílicos, ácidos sulfónicos o ácidos fosfónicos.

- 30 Los detergentes y productos de limpieza preferidos, en especial los productos lavavajillas para máquinas preferidos se caracterizan porque contienen un polímero a), que posee unidades monoméricas de la fórmula $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^3\text{R}^4$, en la que cada uno de los restos R^1 , R^2 , R^3 , R^4 con independencia entre sí se elige entre hidrógeno, grupos alquilo C_{1-30} lineales o ramificados, derivatizados con grupos hidroxilo, grupos arilo, grupos alquilo C_{1-30} lineales o ramificados sustituidos por grupos arilo, grupos alquilo polialcoxilados, grupos orgánicos con heteroátomos que tienen por lo menos una carga positiva sin contar la carga del nitrógeno, por lo menos un átomo de N cuaternario o por lo menos un grupo amino con una carga positiva en el intervalo parcial de pH comprendido entre 2 y 11, o sales de los mismos, con la condición de que por lo menos uno de los restos R^1 , R^2 , R^3 , R^4 tenga un grupo orgánico con un heteroátomo que tenga por lo menos una carga positiva sin contar la carga del nitrógeno, por lo menos un átomo de N cuaternario o por lo menos un grupo amino con una carga positiva.

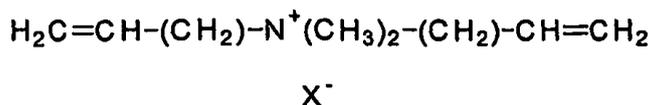
En el contexto de la presente solicitud, los polímeros catiónicos o anfóteros especialmente preferidos contienen como unidad monomérica un compuesto de la fórmula general



5 en la que R¹ y R⁴ con independencia entre sí significan H o un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado de 1 a 6 átomos de carbono; R² y R³ con independencia entre sí significan un resto alquilo, hidroxialquilo o aminoalquilo, cuyo resto alquilo puede ser lineal o ramificado y contener entre 1 y 6 átomos de carbono, siendo con preferencia un resto metilo; x e y con independencia entre sí son números enteros entre 1 y 3. X⁻ significa un contraión, con preferencia un contraión elegido entre el grupo formado por el cloruro, bromuro, yoduro, sulfato, hidrogenosulfato, metosulfato, laurilsulfato, dodecibencenosulfonato, p-toluenosulfonato (tosilato), cumenosulfonato, xilenosulfonato, fosfato, citrato, formiato, acetato o sus mezclas.

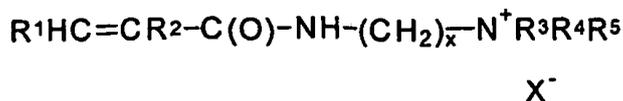
10 Los Reste R¹ y R⁴ preferidos de la fórmula anterior se eligen entre -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃ y -(CH₂CH₂-O)_nH.

Son especialmente preferidos los polímeros que contienen una unidad monomérica catiónica de la fórmula general anterior, en la que R¹ y R⁴ significan H, R² y R³ significan metilo y x e y son en cada caso el número 1. La unidad monomérica en cuestión de la fórmula



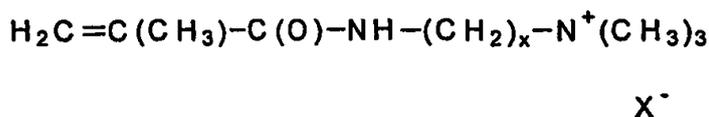
15 se denomina DADMAC (cloruro de dialildimetilamonio), en el caso de que X⁻ = cloruro.

Otros polímeros catiónicos o anfóteros especialmente preferidos contienen una unidad monomérica de la fórmula general



20 en la que R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ con independencia entre sí significan un resto alquilo o hidroxialquilo, saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 6 átomos de carbono, con preferencia un resto alquilo lineal o ramificado elegido entre -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃ y -(CH₂CH₂-O)_nH y x significa un número entero entre 1 y 6.

25 En el marco de la presente solicitud son especialmente preferidos los polímeros que poseen una unidad monomérica catiónica de la fórmula general anterior, en la que R¹ significa H y R², R³, R⁴ y R⁵ significan metilo y x significa el número 3. Las correspondientes unidades monoméricas de la fórmula



se denomina MAPTAC (cloruro de metilacrilamidopropiltrimetilamonio), en el caso de que X⁻ = cloruro.

Según la invención se emplean con preferencia los polímeros, que como unidades monoméricas contienen sales de dialildimetilamonio y/o sales de acrilamidopropiltrimetilamonio.

30 Los polímeros anfóteros mencionados previamente no solo poseen grupos catiónicos, sino también grupos aniónicos o unidades monoméricas. Tales unidades monoméricas aniónicas proceden por ejemplo del grupo de los carboxila-

5 tos saturados o insaturados, lineales o ramificados, de los fosfonatos saturados o insaturados, lineales o ramificados, de los sulfatos saturados o insaturados, lineales o ramificados o de los sulfonatos saturados o insaturados, lineales o ramificados. Las unidades monoméricas preferidas son el ácido acrílico, el ácido (met)acrílico, el ácido (dimetil)acrílico, el ácido (etil)acrílico, el ácido cianoacrílico, el ácido vinilacético, el ácido alilacético, el ácido crotonico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido cinámico y sus derivados, los ácidos alilsulfónicos, por ejemplo el ácido aliloxibencenosulfónico y el ácido metalilsulfónicos o los ácidos alilfosfónicos.

10 Los polímeros anfóteros que pueden utilizarse con preferencia proceden del grupo de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metilmetacrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido acrílico/ácido metacrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/metacrilato de alquilo/metacrilato de alquilaminoetil/metacrilato de alquilo así como de los copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, de ácidos carboxílicos insaturados derivatizados con cationes y eventualmente de otros monómeros iónicos y no iónicos.

15 Los polímeros bipolares (zwitteriónicos) que pueden utilizarse con preferencia proceden del grupo de los copolímeros del cloruro de acrilamidoalquiltrialquilamonio/ácido acrílico y de sus sales alcalinas y amónicas, de los copolímeros de cloruro de acrilamidoalquiltrialquilamonio/ácido metacrílico y sus sales alcalinas y amónicas y de los copolímeros de metacroiletilbetaina/metacrilato.

20 Son también preferidos los polímeros anfóteros que, además de uno o varios monómeros aniónicos, contienen como monómeros catiónicos el cloruro de metacrilamidoalquil-trialquilamonio y el cloruro de dimetil(dialil)-amonio.

25 Los polímeros anfóteros especialmente preferidos proceden del grupo de los copolímeros del cloruro de metacrilamidoalquil-trialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido acrílico, de los copolímeros del cloruro de metacrilamidoalquiltrialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido metacrílico y de los copolímeros del cloruro de metacrilamidoalquiltrialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácidos alquil(met)acrílicos y sus sales alcalinas y amónicas.

30 Son especialmente preferidos los polímeros anfóteros del grupo de los copolímeros del cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido acrílico, de los copolímeros de cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido acrílico y de los copolímeros del cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácidos alquil(met)acrílicos así como sus sales alcalinas y amónicas.

En una forma especialmente preferida de ejecución de la presente invención los polímeros están presentes en una forma previa a la formulación (confección). Para formular los polímeros es apropiado entre otros:

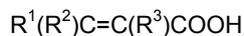
- 35 - el encapsulado de los polímeros con materiales de recubrimiento solubles en agua o dispersables en agua, con preferencia con polímeros naturales o sintéticos solubles en agua o dispersables en agua;
- el encapsulado de los polímeros con materiales de recubrimiento insolubles en agua, fundibles, con preferencia materiales de recubrimiento insolubles en agua del grupo de las ceras o de las parafinas que tienen un punto de fusión superior a 30°C;
- 40 - el granulado simultáneo de los polímeros con materiales soporte inerte, con preferencia con materiales soporte del grupo de las sustancias detergentes y limpiadoras, con preferencia especial del grupo de las sustancias soporte (builder) o sustancias soporte complementarias (cobuilder).

45 Los detergentes y productos de limpieza contienen los polímeros catiónicos y/o anfóteros mencionados previamente en cantidades comprendidas entre el 0,01 y el 10 % en peso, porcentaje referido en cada caso al peso del detergente o producto de limpieza. Pero en el marco de la presente solicitud se emplean con preferencia aquellos detergentes y productos de limpieza, cuya porción ponderal de polímeros catiónicos y/o anfóteros se sitúa entre el 0,01 y el 8 % en peso, con preferencia entre el 0,01 y el 6 % en peso, en particular entre el 0,01 y el 4 % en peso, con preferencia especial entre el 0,01 y el 2 % en peso y en especial entre el 0,01 y el 1 % en peso, porcentaje referido en cada caso al peso total del lavavajillas para máquinas.

Los polímeros eficaces como descalcificadores son por ejemplo los polímeros que contienen grupos ácido sulfónico, que se emplean con preferencia especial.

50 Pueden utilizarse con preferencia especial como polímeros que contienen grupos ácido sulfónico los copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, los monómeros que contienen grupos ácido sulfónico y eventualmente otros monómeros iónicos o no iónicos.

En el marco de la presente invención son preferidos como monómeros los ácidos carboxílicos insaturados de la fórmula



5 en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado lineal o ramificado de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alquilo saturado o insaturado una o varias veces, lineal o ramificado de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueniilo sustituidos por -NH₂, -OH o -COOH o significan -COOH o -COOR⁴, dicho R⁴ es un resto alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado de 1 a 12 átomos de carbono.

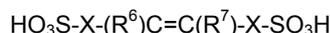
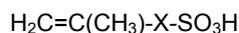
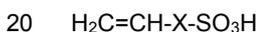
10 Entre los ácidos carboxílicos insaturados, que se ajustan a la fórmula anterior, son especialmente preferidos el ácido acrílico ($R^1 = R^2 = R^3 = H$), el ácido metacrílico ($R^1 = R^2 = H$; $R^3 = CH_3$) y/o el ácido maleico ($R^1 = COOH$; $R^2 = R^3 = H$).

Entre los monómeros que llevan grupos ácido sulfónico son preferidos los de la fórmula:



15 en la que de R^5 a R^7 con independencia entre sí significan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado lineal o ramificado de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alquilo saturado o insaturado una o varias veces, lineal o ramificado de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueniilo sustituidos por -NH₂, -OH o -COOH o significan -COOH o -COOR⁴, dicho R⁴ significa un resto alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado de 1 a 12 átomos de carbono, y X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, elegido entre -(CH₂)_n- en el que n es un número de 0 a 4, -COO-(CH₂)_k- en el que k es un número de 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- y -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-

Entre estos monómeros son preferidos los de las fórmulas:



25 en las que R^6 y R^7 con independencia entre sí se eligen entre -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂ y X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -(CH₂)_n- en el que n es un número de 0 a 4, -COO-(CH₂)_k- en el que k es un número de 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- y -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-

30 Los monómeros especialmente preferidos que contienen grupos ácido sulfónico son el ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, el ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, el ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico, el ácido alilsulfónico, el ácido metililsulfónico, el ácido aliloxibencenosulfónico, el ácido metaliloxibencenosulfónico, el ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propanosulfónico, el ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, el ácido estirenosulfónico, el ácido vinilsulfónico, el acrilato de 3-sulfopropilo, el metacrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato, la sulfometilmetacrilamida y las sales solubles en agua de dichos ácidos.

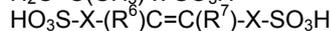
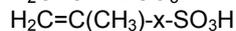
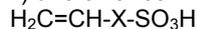
35 Se toman en consideración como monómeros iónicos o no iónicos adicionales los compuestos que tienen insaturaciones etilénicas. La cantidad de estos monómeros iónicos o no iónicos adicionales dentro de los polímeros empleados se sitúa en menos del 20 % en peso, porcentaje referido al peso del polímero. Los polímeros que pueden utilizarse con preferencia especial contienen solamente monómeros de la fórmula



Otros copolímeros especialmente preferidos están formados por:

40 i) uno o varios ácidos carboxílicos insaturados elegidos entre el grupo del ácido acrílico, el ácido metacrílico y/o el ácido maleico;

ii) uno o varios monómeros que contienen grupos ácido sulfónico de las fórmulas:



45 en las que R^6 y R^7 con independencia entre sí se eligen entre -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂ y X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -(CH₂)_n- en el que n es un número de 0 a 4, -COO-(CH₂)_k, en el que k es un número de 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- y -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃),

-iii) eventualmente monómeros iónicos o no iónicos adicionales.

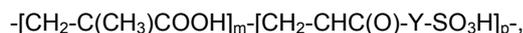
Los copolímeros pueden contener monómeros de los grupos i) y ii) y eventualmente del iii) en cantidades variables, pudiendo combinarse entre sí los componentes del grupo i) con los componentes del grupo ii) y con los componentes del grupo iii). Los polímeros especialmente preferidos poseen determinadas unidades estructurales, que se describen a continuación.

Son preferidos por ejemplo los copolímeros que tienen unidades estructurales de la fórmula



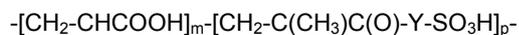
en la que m y p significan en cada caso un número entero comprendido entre 1 y 2000 e Y significa un grupo espaciador, que se elige entre restos hidrocarburo alifáticos sustituidos o sin sustituir, aromáticos o aromáticos sustituidos, que tienen de 1 a 24 átomos de carbono, siendo preferidos los grupos espaciadores, en los que Y significa $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n$ siendo n un número de 0 a 4, $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ o $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$.

Estos polímeros se obtienen por copolimerización de ácido acrílico con un derivado de ácido acrílico que lleve grupos ácido sulfónico. Si se copolimeriza el derivado de ácido acrílico que lleva grupos ácido sulfónico con ácido metacrílico, entonces se obtiene otro polímero, cuya utilización es también preferida. Los copolímeros en cuestión contienen unidades estructurales de la fórmula

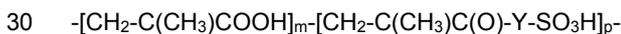


en la que m y p significan en cada caso un número entero comprendido entre 1 y 2000 e Y significa un grupo espaciador que se elige entre restos hidrocarburo alifáticos sustituidos o sin sustituir, restos aromáticos y aromáticos sustituidos o sin sustituir, que tienen de 1 a 24 átomos de carbono, siendo preferidos los grupos espaciadores, en los que Y significa $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ en el que n es un número de 0 a 4, $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ o $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$.

De modo muy similar pueden copolimerizarse también el ácido acrílico y/o el ácido metacrílico con derivados de ácido metacrílico que lleven grupos ácido sulfónico, con lo cual se cambiarán las unidades estructurales dentro de la molécula. Por tanto son también preferidos los copolímeros que contienen unidades estructurales de la fórmula

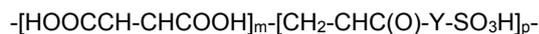


en la que m y p significan en cada caso un número entero comprendido entre 1 y 2000 e Y significa un grupo espaciador que se elige entre restos hidrocarburo alifáticos sustituidos o sin sustituir, restos aromáticos y aromáticos sustituidos o sin sustituir, que tienen de 1 a 24 átomos de carbono, siendo preferidos los grupos espaciadores, en los que Y significa $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ en el que n es un número de 0 a 4, $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ o $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$, al igual que los copolímeros que contienen unidades estructurales de la fórmula

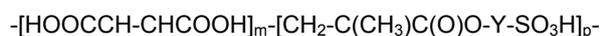


en la que m y p significan en cada caso un número entero comprendido entre 1 y 2000 e Y significa un grupo espaciador que se elige entre restos hidrocarburo alifáticos sustituidos o sin sustituir, restos aromáticos y aromáticos sustituidos o sin sustituir, que tienen de 1 a 24 átomos de carbono, siendo preferidos los grupos espaciadores, en los que Y significa $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ en el que n es un número de 0 a 4, $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ o $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$.

En lugar del ácido acrílico y/o ácido metacrílico o como complemento del mismo puede utilizarse también el ácido maleico como monómero especialmente preferido del grupo i). De este modo se llega a los copolímeros preferidos según la invención que contienen unidades estructurales de la fórmula



en la que m y p significan en cada caso un número entero comprendido entre 1 y 2000 e Y significa un grupo espaciador que se elige entre restos hidrocarburo alifáticos sustituidos o sin sustituir, restos aromáticos y aralifáticos, que tienen de 1 a 24 átomos de carbono, siendo preferidos los grupos espaciadores, en los que Y significa $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ en el que n es un número de 0 a 4, $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ o $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$. Son también preferidos según la invención los copolímeros que contienen unidades estructurales de la fórmula



en la que m y p significan en cada caso un número entero comprendido entre 1 y 2000 e Y significa un grupo espaciador que se elige entre restos hidrocarburo alifáticos sustituidos o sin sustituir, restos aromáticos y aromáticos

sustituidos o sin sustituir, que tienen de 1 a 24 átomos de carbono, siendo preferidos los grupos espaciadores, en los que Y significa $-O-(CH_2)_n-$ en el que n es un número de 0 a 4, $-O-(C_6H_4)_n-$, $-NH-C(CH_3)_2-$ o $-NH-CH(CH_2CH_3)-$.

5 Los grupos ácido sulfónico de los polímeros pueden estar presentes en forma total o parcialmente neutralizada, es decir, que el átomo de hidrógeno ácido del grupo ácido sulfónico de algunos o de todos los grupos ácido sulfónico puede haberse reemplazado por iones metálicos, con preferencia iones de metales alcalinos y en especial por iones sodio. El uso de copolímeros que contienen grupos ácido sulfónico total o parcialmente neutralizados es preferido según la invención.

10 La distribución de los monómeros dentro de los copolímeros empleados con preferencia según la invención se sitúa en los copolímeros, que solo contienen monómeros de los grupos i) y ii) con preferencia en cada caso entre el 5 y el 95 % en peso de monómeros del grupo i) o de monómeros del grupo ii), con preferencia especial entre el 50 y el 90 % en peso de monómeros del grupo i) y entre el 10 y el 50 % en peso de monómeros del grupo ii), porcentajes referidos en cada caso al peso del polímero.

15 En el caso de los terpolímeros son especialmente preferidos aquellos, que contienen del 20 al 85 % en peso de monómeros del grupo i), del 10 al 60 % en peso de monómeros del grupo ii) y del 5 al 30 % en peso de monómeros del grupo iii).

El peso molecular de los copolímeros sulfonados empleados con preferencia según la invención puede variarse para ajustarlos a las propiedades requeridas para la finalidad de uso deseada. Los detergentes y productos de limpieza preferidos se caracterizan porque los copolímeros tienen pesos moleculares de 2000 a 200.000 $g\text{mol}^{-1}$, con preferencia de 4000 a 25.000 $g\text{mol}^{-1}$ y en especial de 5000 a 15.000 $g\text{mol}^{-1}$.

20 Los blanqueantes son sustancias detergentes o limpiadoras activas que se emplean con preferencia especial. Entre los compuestos que actúan como blanqueantes y que en agua generan H_2O_2 han adquirido una importancia especial el percarbonato sódico, el perborato sódico tetrahidratado y el perborato sódico monohidratado. Otros blanqueantes utilizables son por ejemplo los peroxipirofosfatos, los citratos perhidratados así como los perácidos o las sales de perácidos que generan H_2O_2 , como son los perbenzoatos, peroxoftalatos, ácido diperazelaico, ftaliminoperácido o el ácido diperdodecanodicarboxílico.

30 Pueden utilizarse también blanqueantes del grupo de los blanqueantes orgánicos. Los blanqueantes orgánicos típicos son los peróxidos de diácido, p.ej. el peróxido de dibenzoilo. Otros blanqueantes orgánicos típicos son los peroxiácidos, de los que cabe mencionar como ejemplos en especial los alquilperoxiácidos y los arilperoxiácidos. Los exponentes preferidos son (a) los ácidos peroxibenzoicos y sus derivados sustituidos en el anillo, por ejemplo los ácidos alquilperoxibenzoicos, pero también el ácido peroxi- α -naftoico y el monoperftalato magnésico, (b) los peroxiácidos alifáticos o alifáticos sustituidos, como son el ácido peroxiláurico, el ácido peroxiesteárico, el ácido -ftalimidoperoxicapróico [ácido ftaliminoperoxihexanoico (PAP)], el ácido o-carboxibenzamidoperoxicapróico, el ácido N-nonenilamidoperadípico y el N-nonenilamidopersuccinato y (c) los ácidos peroxidicarboxílicos alifáticos y aralifáticos, tales como el ácido 1,12-diperoxicarboxílico, el ácido 1,9-diperoxiazelaico, el ácido diperoxisebácico, el ácido diperoxierúrico, el ácido diperoxiftálico, el ácido 2-decildiperoxibutano-1,4-dicarboxílico, el ácido N,N-tereftaloil-di(6-aminopercapróico).

40 Como blanqueantes pueden utilizarse también sustancias que liberen cloro o bromo. Entre los materiales idóneos que liberan cloro o bromo se toman en consideración por ejemplo las N-bromo- y N-cloroamidas, por ejemplo el ácido tricloroisocianúrico, el ácido tribromoisocianúrico, el ácido dibromoisocianúrico y/o el ácido dicloroisocianúrico (DICA) y/o sus sales con cationes de tipo potasio y sodio. Son también idóneos los compuestos de hidantoína, por ejemplo la 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína.

Son preferidos según la invención los detergentes y productos de limpieza que contienen del 1 al 35 % en peso, con preferencia del 2,5 al 30 % en peso, con preferencia especial del 3,5 al 20 % en peso y en especial del 5 al 15 % en peso de blanqueantes, con preferencia de percarbonato sódico.

45 La cantidad de oxígeno activo de los detergentes y productos de limpieza, en especial de los detergentes para máquinas lavavajillas se sitúa con preferencia entre el 0,4 y el 10 % en peso, con preferencia especial entre el 0,5 y el 8 % en peso y en especial entre el 0,6 y el 5 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto. Los productos especialmente preferidos tienen un contenido de oxígeno activo superior al 0,3 % en peso, con preferencia superior al 0,7 % en peso, con preferencia especial superior al 0,8 % en peso y en especial superior al 1,0 % en peso.

Los activadores de blanqueo se emplean en Los detergentes y productos de limpieza por ejemplo para conseguir un mejor efecto blanqueante durante la limpieza a temperaturas de 60°C e inferiores. Como activadores de blanqueo pueden utilizarse compuestos, que en las condiciones de perhidrólisis generan ácidos peroxocarboxílicos alifáticos, que tienen con preferencia de 1 a 10 átomos de C, en especial de 2 a 4 átomos de C, y/o ácidos benzoicos opcio-

to(acetato), los complejos de cobalto(carbonilo), los cloruros del cobalto o el manganeso, el sulfato de manganeso se emplean en las cantidades habituales, con preferencia en una cantidad de hasta el 5 % en peso, en especial del 0,0025 % en peso al 1 % en peso y con preferencia especial del 0,01 % en peso al 0,25 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto que contiene los activadores de blanqueo. Pero en casos especiales pueden utilizarse incluso mayores cantidades del activador de blanqueo.

Para aumentar la potencia de lavado o de limpieza de los detergentes y productos de limpieza pueden utilizarse enzimas. Pertenecen a ellas en especial las proteasas, las amilasas, las lipasas, las hemicelulasas, las celulasas y las oxidoreductasas, así como con preferencia sus mezclas. Estas enzimas son en principio de origen natural; partiendo de las moléculas naturales se dispone ahora de variantes mejoradas para el uso en detergentes y productos de limpieza, que por lo tanto podrán utilizarse de modo preferido. Los detergentes y productos de limpieza contienen enzimas con preferencia en una cantidad total de 1×10^{-6} al 5 % en peso, referido a la proteína activa. La concentración de proteína puede determinarse por métodos ya conocidos, por ejemplo por el procedimiento BCA o el procedimiento biuret.

Entre las proteasas son preferidas las del tipo subtilisina. Los ejemplos son la subtilisina BPN' y Carlsberg así como las formas de su desarrollo posterior, la proteasa BP92, las subtilisinas 147 y 309, la proteasa alcalina del *Bacillus lentus*, la subtilisina DY y las enzimas termitasa, proteinasa K y proteasas TW3 y TW7, que pertenecen a las subtilisinas, pero en sentido estricto ya no pertenecen a las subtilisinas.

Los ejemplos de las amilasas que pueden emplearse para la invención son las α -amilasas del *Bacillus licheniformis*, del *B. amyloliquefaciens*, del *B. stearothermophilus*, del *Aspergillus niger* y del *A. oryzae* así como los desarrollos posteriores de las amilasas recién mencionadas que suponen una mejora para el uso en detergentes y productos de limpieza. Por lo demás cabe destacar para este fin la α -amilasa del *Bacillus sp. A 7-7* (DSM 12368) y la ciclodextrina-glucanotransferasa (CGTase) del *B. agaradherens* (DSM 9948).

Una proteína y/o enzima deberá protegerse en especial durante el almacenaje contra el posible deterioro, por ejemplo la inactivación, la desnaturalización o la descomposición provocadas por factores físicos, la oxidación o la descomposición proteolítica. Cuando las proteínas y/o las enzimas se obtienen a partir de microbios es especialmente preferida la inhibición de la proteólisis, en especial cuando los productos contienen proteasas. Para tal fin, los detergentes y productos de limpieza pueden contener estabilizadores; la fabricación de estos productos constituye una forma preferida de ejecución de la presente invención.

Se emplean con preferencia una o más enzimas y/o formulaciones de enzimas, con preferencia formulaciones sólidas de proteasas y/o formulaciones de amilasa, en cantidad del 0,1 al 5 % en peso, con preferencia del 0,2 al 4,5 % en peso y en especial del 0,4 al 4 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto que contiene las enzimas.

Los inhibidores de la corrosión del vidrio impiden la aparición de turbideces, estrías (ráfagas) y rayaduras, pero también el irisado de la superficie de los vidrios que se limpian mecánicamente. Los inhibidores preferidos de la corrosión del vidrio proceden del grupo de las sales de magnesio y/o de cinc y/o de los complejos de magnesio y/o de cinc.

El espectro de las sales preferidas de cinc según la invención, con preferencia de ácidos orgánicos, con preferencia especial de ácidos carboxílicos orgánicos, abarca de las sales que son difícilmente solubles en agua o insolubles, es decir, que tienen una solubilidad inferior a 100 mg/l, con preferencia inferior a 10 mg/l, en especial inferior a 0,01 mg/l, hasta aquellas sales que tienen una solubilidad en agua superior a 100 mg/l, con preferencia superior a 500 mg/l, con preferencia especial superior a 1 g/l y en especial superior a 5 g/l (todas las solubilidades se determinan con una temperatura de agua de 20°C). Pertenecen al primer grupo de sales de cinc por ejemplo el citrato de cinc, el oleato de cinc y el estearato de cinc; pertenecen al grupo de las sales solubles de cinc por ejemplo el formiato de cinc, el acetato de cinc, el lactato de cinc y el gluconato de cinc.

Como inhibidor de la corrosión del vidrio se emplea con preferencia especial por lo menos una sal de cinc de un ácido carboxílico orgánico, con preferencia especial una sal de cinc del grupo del estearato de cinc, el oleato de cinc, el gluconato de cinc, el acetato de cinc, el lactato de cinc y/o el citrato de cinc. Son preferidos el ricinoleato de cinc, el abietato de cinc y el oxalato de cinc.

En el marco de la presente invención, la cantidad de la sal de cinc dentro de los productos de limpieza se sitúa con preferencia entre el 0,1 y el 5 % en peso, en particular entre el 0,2 y el 4 % en peso y en especial entre el 0,4 y el 3 % en peso, o bien la cantidad de cinc en forma oxidada (calculada como Zn^{2+}) entre el 0,01 y el 1 % en peso, con preferencia entre el 0,02 y el 0,5 % en peso y en especial entre el 0,04 y el 0,2 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto que contiene inhibidores de corrosión del vidrio.

REIVINDICACIONES

5 1. Tableta de detergentes y productos de limpieza de un material prensado en forma de partículas, caracterizado porque el material prensado en forma de partículas contiene un granulado de tensioactivo en forma de partículas, que contiene tensioactivos no iónicos en más de un 90 % en peso, dicho granulado de tensioactivo contiene además del 0,2 al 4 % en peso de un material silicato y por lo menos un 70 % en peso de las partículas de este granulado de tensioactivos tienen un tamaño entre 100 µm y 1250 µm.

10 2. Tableta de detergentes y productos de limpieza según la reivindicación 1, caracterizada porque por lo menos un 75 % en peso, con preferencia por lo menos un 80 % en peso, en particular por lo menos un 85 % en peso, con preferencia especial por lo menos un 90 % en peso y en especial por lo menos un 90 % en peso de las partículas del granulado de tensioactivo tienen un tamaño inferior a 1250 µm.

3. Tableta de detergentes y productos de limpieza según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada porque por lo menos un 80 % en peso y en especial por lo menos un 90 % en peso de las partículas del granulado de tensioactivo tienen un tamaño entre 100 µm y 1250 µm.

15 4. Tableta de detergentes y productos de limpieza según una de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizada porque el granulado de tensioactivo contiene del 1 al 3 % en peso de un material silicato.

5. Tableta de detergentes y productos de limpieza según una de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizada porque el granulado de tensioactivo contiene por lo menos un tensioactivo no iónico de la fórmula general



20 en la que R¹ significa un resto alquilo y/o alqueno lineal o ramificado de 4 a 22 átomos de carbono, R² significa un resto alquilo y/o alqueno lineal o ramificado de 2 a 22 átomos de carbono y x significa un número de 40 a 80.

6. Tableta de detergentes y productos de limpieza según una de las reivindicaciones de 1 a 5, caracterizada porque el material prensado en forma de partículas contiene por lo menos un tensioactivo no iónico de la fórmula general



25 en la que R¹ significa un resto alquilo y/o alqueno lineal o ramificado de 4 a 22 átomos de carbono, R² significa un resto alquilo y/o alqueno lineal o ramificado de 2 a 22 átomos de carbono y x significa un número de 10 a 30.

7. Tableta de detergentes y productos de limpieza según una de las reivindicaciones de 1 a 6, caracterizada porque el material prensado en forma de partículas contiene también por lo menos un colorante.

30 8. Granulado de tensioactivo, que contiene del 0,2 al 4 % en peso de un material silicato y tensioactivos no iónicos en más del 90 % en peso, caracterizado porque por lo menos un 70 % en peso de las partículas del granulado de tensioactivo tienen un tamaño entre 100 µm y 1250 µm.

9. Granulado de tensioactivo según la reivindicación 8, caracterizado porque por lo menos un 75 % en peso, con preferencia por lo menos un 80 % en peso, en particular por lo menos un 85 % en peso, con preferencia especial por lo menos un 90 % en peso y en especial por lo menos un 90 % en peso de las partículas del granulado de tensioactivo tienen un tamaño inferior a 1250 µm.

35 10. Granulado de tensioactivo según una de las reivindicaciones 8 ó 9, caracterizado porque por lo menos un 80 % en peso de las partículas y en especial por lo menos un 90 % en peso de las partículas del granulado de tensioactivo tienen un tamaño entre 100 µm y 1250 µm.

11. Granulado de tensioactivo según una de las reivindicaciones de 8 a 10, caracterizado porque dicho granulado de tensioactivo contiene del 1 al 3 % en peso de un material silicato.

40 12. Uso de un granulado de tensioactivo según una de las reivindicaciones de 8 a 11 para la fabricación de tabletas coloreadas de detergentes y productos de limpieza.

13. Uso de un granulado de tensioactivos según una de las reivindicaciones de 8 a 11 para aumentar la estabilidad de las tabletas de detergentes o productos de limpieza de un material prensado en forma de partículas.