

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 880**

51 Int. Cl.:  
**C11D 17/04** (2006.01)  
**C11D 17/00** (2006.01)  
**B65D 77/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06723958 .2**  
96 Fecha de presentación: **01.04.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1907294**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.04.2008**

54 Título: **Sistema de envase de detergentes y productos de limpieza**

30 Prioridad:  
**27.04.2005 DE 102005025690**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**02.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**02.04.2012**

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

72 Inventor/es:  
**NITSCH, Christian;  
BARTHEL, Wolfgang;  
PEGELow, Ulrich;  
GENTSCHEV, Pavel;  
TIMMANN, Ulf, Arno y  
FILECCIA, Salvatore**

74 Agente/Representante:  
**Isern Jara, Jorge**

ES 2 377 880 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

Sistema de envase de detergentes y productos de limpieza

5 Es objeto de la presente solicitud un sistema de envase de detergentes y productos de limpieza, en especial un sistema de envase de unidades de dosificación divididas previamente en porciones de los detergentes y productos de limpieza.

10 Los detergentes o productos de limpieza se suministran actualmente al consumidor en múltiples formas de presentación. Además de los detergentes pulverulentos y granulados, esta oferta abarca también por ejemplo los productos de limpieza concentrados en forma de composiciones extruidas o de tipo tableta. Estas formas de suministro sólidas, concentradas o comprimidas se caracterizan por un volumen reducido por unidad de dosificación y por tanto reducen los costes del envase y del transporte. Las tabletas de detergentes y productos de limpieza cumplen en especial el deseo del consumidor de disponer de una dosificación simple. 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 compactados tienen una serie de inconvenientes. En especial las formas de suministro de tipo tableta, por el hecho de estar muy comprimidas, suelen caracterizarse por una disgregación lenta y, por lo tanto, por la liberación retardada de su contenido. Para resolver esta "contradicción" entre dureza suficiente de la tableta y tiempos cortos de descomposición se han publicado en la bibliografía patentaria numerosas soluciones técnica, remitiéndose aquí a título ilustrativo al uso de los llamados "explosivos" de tabletas. Estos acelerantes de disgregación se añaden a las tabletas además de las sustancias detergentes y limpiadoras activas, a pesar de que por sí no poseen propiedades detergentes ni limpiadoras activas, y de este modo aumentan la complejidad y los costes de estos productos. Un inconveniente de la fabricación de tabletas de mezclas de sustancias activas, en especial de mezclas de sustancias activas detergentes o limpiadoras, consiste en la inactivación de las sustancias activas presentes debida a la presión de compactación que se aplica durante la fabricación de las tabletas. Pero la inactivación de las sustancias activas puede producirse también por reacción química, debido a que las superficies de contacto de los ingredientes son mayores a raíz del tableteado (pastillado).

30 Como alternativa a los detergentes y productos de limpieza compactados o divididos en partículas antes descritos se han publicado en los últimos años de modo creciente detergentes y productos de limpieza sólidos o líquidos, que tienen un envase soluble en agua o dispersable en agua. Al igual que las tabletas, estos productos se caracterizan por una dosificación simplificada, porque se dosifican a la máquina lavadora de ropa o de vajillas junto con el envase y por otro lado permiten la formulación (confección) de detergentes y productos de limpieza líquidos o pulverulentos que se caracterizan por una mejor disolución y una acción más rápida que las que tienen los productos compactados.

35 Por ejemplo en el documento EP 1 314 654 A2 (Unilever) se describe una bolsa (pouch) en forma de cúpula, con una cámara de alojamiento, que contiene un líquido.

40 En cambio, el objeto de la patente WO 01/83657 A2 (Procter & Gamble) es una bolsa, que contiene dos sólidos divididos en partícula en una cámara de alojamiento, que ocupan regiones fijas y no se mezclan entre sí.

45 Además de los envases, que solo presentan una cámara de alojamiento, se han publicado también en el estado de la técnica otras formas de presentación, que incluyen varias cámaras de alojamiento o varias formas de formulación (confección).

50 El objeto de la solicitud de patente europea EP 1 256 623 A 1 (Procter & Gamble) es un kit de por lo menos dos bolsas, de composición y aspecto distintos. Las bolsas están separadas entre sí y no forman un producto unitario compacto.

55 En la solicitud de patente internacional WO 02/85736 A1 (Reckitt Benckiser) se describe un procedimiento de fabricación de bolsas multicámara por pegado de dos cámaras individuales.

Para el envasado de las unidades de dosificación antes mencionadas se emplean en especial cartonajes, cajas o envases de tipo blíster.

60 Por ejemplo en la solicitud de patente europea EP 1 516 918 A2 (Procter & Gamble) se describe un recipiente, que está dotado con preferencia de una mirilla, y un grupo que contiene por ejemplo unidades de dosificación que pueden diferenciarse por su color o por su forma.

65 En la solicitud de patente europea EP 1 396 440 A1 (Procter & Gamble) se describen recipientes para el envasado de bolsas llenas de líquido.

En la solicitud de patente alemana DE 10254313 A1 (Henkel) se describen láminas de envoltorio solubles en agua, para el envasado de productos de limpieza en forma de tabletas.

Los envases de objetos en forma de tabletas se ha descrito en las solicitudes de patente alemana DE 100 25 187 A 1 (Henkel) y DE 100 26 551 (Henkel).

5 Es objeto de la presente solicitud el desarrollo de un sistema de envase optimizado para unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza. Este sistema de envase debería caracterizarse en especial por una mejor estabilidad al almacenaje en lo que respecta a la incidencia de los factores químicos y físicos sobre las unidades de dosificación. Por otro lado, la cantidad de material de envase empleada debería reducirse al máximo, conservando la estabilidad de las unidades de dosificación.

10 Este objeto se consigue con un sistema de envase, que contiene una combinación de sistemas de envase insolubles en agua, que se envuelven entre sí.

15 Un primer objeto de la presente solicitud es, pues, un sistema de envase para unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza, que consta de:

- a) un sistema de envase primario en forma de un número  $(n) > 2$  de bolsas insolubles en agua, cada una de estas bolsas contiene un número  $(x) > 2$  de unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza; y
- b) un sistema de envase secundario en forma de una bolsa insoluble en agua, que contiene las  $(n)$  bolsas insolubles en agua del sistema de envases primario,

20 caracterizado porque las bolsas insolubles en agua del sistema primario de envase y/o de las bolsas insolubles en agua del sistema secundario de envase está(n) sopladas o las bolsas insolubles en agua del sistema primario de envase y/o de las bolsas insolubles en agua del sistema secundario de envase se ha(n) sellado con vacío.

25 Para el uso de las unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza envasados según la invención, el usuario abre la bolsa insoluble en agua del sistema secundario de envase, saca de ella una de las  $(n) > 2$  bolsas insolubles en agua del sistema primario de envase y entonces puede sacar de nuevo de esta una de las  $(x) > 2$  unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza.

30 Las bolsas insolubles en agua del primer sistema de envases y/o del segundo sistema de envases están con preferencia cerradas antes de que el usuario las utilice. Las unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza contenidas en la bolsa insoluble en agua del sistema primario de envase no están separadas entre sí con preferencia por otros envases y están con preferencia en contacto entre sí.

35 Se entiende por unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza en el sentido de la presente solicitud las porciones de detergentes o productos de limpieza que son apropiadas para realizar un proceso de limpieza o lavado, con preferencia un proceso de lavado en una máquina lavavajillas o un proceso de lavado en una máquina lavadora de material textil.

40 Si las unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza son unidades de dosificación para máquinas lavavajillas, entonces estas unidades de dosificación tienen con preferencia un peso superior a 5 g, con preferencia entre 10 y 40 g, con preferencia especial entre 15 y 30 g y en especial entre 15 y 25 g. Para poder dosificarse desde la cubeta de dosificación de la máquina lavavajillas, el volumen de estas unidades de dosificación será con preferencia menor que 50 ml, se situará con preferencia entre 10 y 40 ml, con preferencia especial entre 15 y 30 ml y en especial entre 15 y 25 ml.

45 En cambio, si las unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza son unidades de dosificación para el lavado textil, entonces estas unidades de dosificación tendrán con preferencia un peso superior a 10 g, situado con preferencia entre 20 y 100 g, con preferencia especial entre 30 y 90 g y en especial entre 40 y 80 g. Para poder dosificarse desde la cubeta de dosificación de la máquina lavadora de ropa, el volumen de estas unidades de dosificación será con preferencia menor que 120 ml y se situará con preferencia entre 20 y 100 ml, con preferencia especial entre 30 y 90 ml y en especial entre 40 y 80 ml.

50 Con respecto a los problemas a resolver ha demostrado ser especialmente ventajoso elevar el número  $(x)$  de las unidades de dosificación contenidas en el sistema primario de envase a un número  $> 3$ . Es, pues, un objeto preferido de la presente solicitud un sistema de envase, caracterizado porque las bolsas insolubles en agua del sistema primario de envase contienen en cada caso un número  $(x) > 3$ , con preferencia  $(x) > 4$ , con preferencia especial  $(x) > 5$  de unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza.

55 En otra forma preferida de ejecución, el sistema primario de envase consta de un número  $(n) > 3$ , con preferencia  $(n) > 4$ , con preferencia especial  $(n) > 5$  de bolsas insolubles.

60 Las bolsas insolubles en agua del sistema primario de envase pueden ser idénticas en lo que respecta a sus medidas o al material envasado en ellas, pero también pueden, obviamente, ser diferentes en lo que respecta a sus

medidas o al material envasado en ellas.

Una forma preferida de ejecución del sistema de envase de la invención está caracterizada porque las bolsas insolubles en agua del sistema primario de envase se diferencian en lo que respecta a sus volúmenes de llenado en menos del 50 % en vol., con preferencia en menos del 30 % en vol. y en especial en menos del 10 % en vol.

Otra forma preferida de ejecución del sistema de envase de la invención está caracterizada porque el número (n) de las bolsas insolubles en agua del sistema primario de envase y el número (x) de las unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza contenidas en cada una de estas bolsas no se diferencian en más de 3, con preferencia no se diferencia en más de 2 y en especial no se diferencia en más de 1.

Los sistemas de envase de la invención, caracterizados porque el sistema primario y/o secundario de envase tiene(n) una velocidad de penetración del vapor de agua de 0,1 g/m<sup>2</sup>/día a menos de 20 g/m<sup>2</sup>/día, cuando el sistema de envase se almacena a 23°C y una humedad relativa en equilibrio del 85%, se caracterizan por una mejor estabilidad al almacenaje de las unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza y, por tanto, son preferidos.

El sistema de envase de la invención es apropiado para estabilizar desde el punto de vista químico y físico las unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza que contiene. Por ejemplo, el sistema de envase no solo protege las sustancias activas contenidas en las unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza de la descomposición química prematura, sino que protege estas unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza incluso contra la rotura o el vertido.

De modo sorprendente ahora se ha constatado que solamente con el envase de un número (x) > 2 de las unidades de dosificación del sistema primario de envase y la siguiente formulación (confección) conjunta de un número (n) de tales sistemas primarios de envase en un sistema secundario de envase común puede reducirse la susceptibilidad (propensión) de las unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza a la rotura o al vertido si se compara con un sistema de envase, que contienen todas las (x) por (n) unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza en un solo sistema de envase.

Esta estabilización sorprendente de las unidades de dosificación contra los factores físicos (ensayo de caída o de choque), que pueden incidir en estos productos durante el transporte o el uso, no puede atribuirse meramente a la utilización de un material adicional de envase. Parece más bien que este efecto se observa también empleando la misma cantidad de material de envase, en el supuesto de que este material de envase esté repartido según la invención entre un sistema de envase primario y otro secundario.

La estabilización de las unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza contra la descomposición física o química puede seguir mejorándose con la inclusión específica de una atmósfera de gas dentro los sistemas de envase primario y secundario.

El proceso de envasado de detergentes y productos de limpieza se realiza normalmente en atmósfera ambiental. El gas atrapado dentro del envase tiene, pues, una composición equivalente a la composición del aire o muy poco diferente.

En el marco de la presente solicitud es preferido que por lo menos uno de los sistemas de envase de la invención esté lleno de un gas, que tenga una composición diferente a la del aire ambiental. Se entiende por aire ambiental normalmente una mezcla de gases que contiene un 78 % en vol. de nitrógeno, un 21 % en vol. de oxígeno y un 1 % en vol. de gases diversos. Hay una diferencia en el sentido de la solicitud cuando la composición del gas del sistema de envase tiene una composición diferente de la del aire ambiental

a) en lo que respecta a un componente adicional o ausente; o  
b) en lo que respecta a la fracción volumétrica de uno de sus componentes; son especialmente preferidas las mezclas de gases, cuya composición se diferencia de la del aire ambiental en lo que respecta a la porción volumétrica de uno de sus componentes en más del 1 % en vol., con preferencia en más del 5 % en vol., con preferencia en más del 10 % en vol., con preferencia muy especial en más del 20 % en vol. y en especial en más del 50 % en vol.

En una forma preferida de ejecución, el sistema primario de envase (pero no el sistema secundario de envase) se ha llenado con un gas, que tiene una composición distinta de la del aire ambiental.

En otra forma preferida de ejecución, tanto el sistema primario de envase como el secundario se han llenado con un gas, cuya composición es diferente de la composición del aire ambiental, pero además la composición del gas del sistema primario de envase es diferente de la composición del gas del sistema secundario de envase.

Son preferidos los sistemas de envase de la invención, caracterizados porque por lo menos una de las bolsas insolubles en agua del sistema primario de envase y/o de las bolsas insolubles en agua del sistema secundario de envase se ha llenado con un gas, que tiene una composición diferente de la del aire ambiental. Son especialmente

preferidos los sistemas de envase de la invención, cuyos sistemas primario y/o secundario de envase se ha(n) llenado con un gas, cuya fracción volumétrica de nitrógeno se sitúa por encima del 80 % en vol., con preferencia por encima del 85 % en vol., con preferencia especial por encima del 90 % en vol. y en especial por encima del 95 % en vol.

5 Además de la composición de los gases atrapados dentro del sistema de envase primario y secundario, la estabilidad física y química de las unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza puede aumentarse también con el grado de llenado del sistema de envases primario y secundario y/o con la presión de los gases atrapados dentro del sistema de envase primario y secundario.

10 Por ejemplo es preferido según la invención que los sistemas de envase primario y secundario tengan diferentes grados de llenado. En una forma preferida de ejecución, el sistema primario de envase tiene un grado de llenado mayor que el sistema secundario de envase. Por tanto es preferido según la invención que el sistema primario de envase tenga un grado de llenado superior al 80 % en vol., con preferencia superior al 85 % en vol. y en especial superior al 90 % en vol., mientras que el grado de llenado del sistema secundario de envase será inferior al 75 % en vol., con preferencia inferior al 70 % en vol. y en especial inferior al 60 % en vol.

20 En una forma de ejecución especialmente preferida, por lo menos uno de los sistemas de envase tiene un grado de llenado superior al 95 % en vol., con preferencia superior al 97 % en vol. y en especial superior al 99 % en vol., con preferencia muy especial del 100 % en vol. Este grado de llenado se puede conseguir por ejemplo sellando con vacío las bolsas insolubles en agua del sistema primario de envase y/o del sistema secundario de envase.

25 Son preferidos según la invención los sistemas de envase caracterizados porque se sella con vacío por lo menos una de las bolsas insolubles en agua del sistema primario de envase y/o de las bolsas insolubles en agua del sistema secundario de envase.

30 Al revés, la estabilidad de las unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza contenidas en el sistema de envase de la invención puede incrementarse hinchando (soplando) las bolsas insolubles en agua del sistema primario de envase y/o del sistema secundario de envase.

35 Son preferidos según la invención los sistemas de envase caracterizados porque se ha soplado por lo menos una de las bolsas insolubles en agua del sistema primario de envase y/o de las bolsas insolubles en agua del sistema secundario de envase.

40 El grado de llenado mencionado antes se refiere según la invención tanto a las unidades de dosificación contenidas en el sistema de envase en cuestión, como al gas contenido en dicho sistema de envase. Se entiende por grado máximo de llenado de un sistema de envase (100 % en vol.) aquel volumen de un sistema de envases, que si se supera, el material de envase del sistema en cuestión sufriría un alargamiento reversible o irreversible.

45 El sistema de envase de la invención comprende dos bolsas insolubles en agua que se envuelven entre sí. Se entiende por "bolsa" los recipientes de tipo saco, que se caracterizan por tener paredes laterales flexibles, es decir, plegables o enrollables, propiedad de la que carecen las cajas convencionales de cartón.

50 Los sistema de envase especialmente preferidos de la invención se caracterizan porque por lo menos una de las bolsas insolubles en agua del sistema primario de envase y/o la bolsa insoluble en agua del sistema secundario de envase es una bolsa de fondo de apoyo, bolsa con fondo reforzado, bolsa con pliegues laterales o los envases flexibles llamados "flowpack".

55 Las unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza envasadas en el sistema de envase de la invención son unidades de dosificación "desechables", es decir, porciones de detergentes y productos de limpieza, que son apropiadas para realizar un solo proceso de limpieza, con preferencia un proceso de lavado de máquina lavavajillas o un proceso de lavado en una máquina lavadora de textiles. Si dicha unidad de dosificación se extrae del sistema de envase, entonces quedan dentro del sistema de envase las demás unidades de dosificación hasta la próxima utilización en otro proceso de lavado. Para proteger las unidades de dosificación que quedan dentro del sistema de envase, el sistema primario de envase y/o el sistema secundario de envase están provistos con preferencia de una abertura que puede cerrarse de nuevo. Son, pues, preferidos según la invención los sistemas de envase de la invención, caracterizados porque por lo menos una de las bolsas insolubles en agua del sistema primario de envase y/o de las bolsas insolubles en agua del sistema secundario de envase tiene una abertura que puede cerrarse de nuevo.

60 El sistema de envase de la invención es adecuado en principio para todas las unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza que los expertos ya conocen. Como unidad de dosificación de detergentes y productos de limpieza se entiende una cierta cantidad de detergentes y productos de limpieza dividida en porciones, que es apropiada para realizar un proceso de lavado o limpieza, por ejemplo en una máquina lavavajillas o en una máquina lavadora de textiles y se consume en el curso de dicho proceso de lavado o limpieza. Las unidades de dosificación

típicas para máquinas lavavajillas tienen un volumen entre 12 y 40 ml, con preferencia entre 14 y 30 ml y en especial entre 16 y 25 ml. La formulación (confección) de las unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza puede realizarse por procedimientos y métodos que los expertos ya conocen. Aparte de los productos compactados, en especial las tabletas y los productos extruidos, se cuentan también entre las unidades de dosificación especialmente preferidas los recipientes solubles en agua, en especial los recipientes fabricados por embutición profunda (termoconformado) o por inyección y las bolsas de láminas solubles en agua.

En una primera forma preferida de ejecución, las unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza envasadas con artículos moldeados prensados, con preferencia tabletas de detergentes o productos de limpieza.

Para la fabricación de las tabletas se comprimen las mezclas previas divididas en partículas en una matriz o molde, entre dos émbolos (machos), formándose un material comprimido firme. Este proceso, que a continuación se denominará para abreviar "tableteado" (pastillado), se divide en cuatro apartados: dosificación, compresión, deformación plástica y expulsión.

Después de la compresión, los artículos moldeados de detergentes y productos de limpieza tienen una gran estabilidad. La resistencia a la rotura de los artículos moldeados cilíndricos puede valorarse con la magnitud de la resistencia a la rotura diametral. Esta puede terminarse con la fórmula:

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

en la que  $\sigma$  significa el esfuerzo de rotura diametral (diametral fracture stress, DFS) en Pa, P es la fuerza en N, que se aplica sobre el artículo moldeado en forma de presión y provoca su rotura, D es el diámetro del artículo moldeado en metros y t la altura del artículo moldeado.

Obviamente, en el marco de la presente invención pueden configurarse también las tabletas en forma multifase, en especial multicapa. Los artículos moldeados pueden fabricarse en una forma tridimensional predeterminada y en un tamaño predeterminado. Como forma tridimensional se toman en consideración prácticamente todas las geometrías manejables apropiadas, por ejemplo la configuración como tabla, varilla o barra, dado, sillar (paralelepípedo) y los elementos tridimensionales correspondientes con caras planas así como en especial las configuraciones cilíndricas, de sección transversal redonda u ovalada. Esta última configuración abarca la forma de administración desde las tabletas hasta las piezas cilíndricas compactas, con una relación entre altura y diámetro superior a 1.

En otra forma de ejecución del artículo moldeado, la forma tridimensional se adaptará a las dimensiones de la cubeta de detergente de las máquinas lavadoras domésticas convencionales o a la cámara de dosificación de las máquinas lavavajillas convencionales, de modo que los artículos moldeados puedan dosificarse directamente a la cubeta de detergente sin auxiliares de dosificación, en la que se disolverá durante el proceso de enjuague o desde la que se liberará durante el proceso de lavado. Obviamente es también posible sin ningún problema la utilización de los artículos moldeados de detergentes y productos de limpieza mediante auxiliares de dosificación.

Los artículos moldeados de detergentes y productos de limpieza presentan con preferencia especial una cavidad. Esta cavidad puede ser de tipo artesa o, como alternativa, un orificio pasante. Se denominan orificios pasantes aquellas cavidades que se prolongan de lado a lado del artículo moldeado y por lo tanto presentan por lo menos dos aberturas en la superficie del artículo moldeado. Son preferidos los orificios pasantes, cuyas aberturas están situadas en dos caras opuestas del artículo moldeado. Los artículos moldeados resultantes pueden denominarse también artículos de forma anular o tabletas anulares.

En una forma preferida de ejecución, las artesas y orificios pasantes recién descritos están rellenos. Como relleno son apropiados por ejemplo los sólidos y también los líquidos o masas fundidas solidificadas. Las artesas y orificios pasantes pueden rellenarse también con un recipiente de embutición profunda o inyectado, que se describirá a continuación. Los artículos moldeados de detergentes y productos de limpieza y su artesa rellena se cerrarán con preferencia especial con una lámina soluble en agua o dispersable en agua, que es con preferencia adhesiva sobre el artículo moldeado de detergentes o productos de limpieza.

Son, pues, preferidos los sistemas de envase según la invención caracterizados porque las unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza constan de un artículo moldeado prensado y una lámina soluble en agua, pegada sobre dicho artículo moldeado.

Tal como se ha mencionado, gracias a la unión pegada de los artículos moldeados de detergentes y productos de limpieza, con preferencia de las tabletas de detergentes y productos de limpieza, se puede realizar de forma simple

las unidades de dosificación multifase, que además de un sólido, por ejemplo de una composición sólida fluida, constan también con preferencia de un líquido o un gel y son totalmente solubles en agua. Estas unidades de dosificación reúnen en sí las ventajas de las porciones de productos de limpieza de dosificación previa y las ventajas de los productos de limpieza de buena fluidez y fácil disolución.

5 Sin embargo, la base para la fabricación de estas unidades de dosificación es la unión pegada del artículo moldeado y la lámina soluble en agua, teniendo una importancia especial la estabilidad del cordón sellado entre el artículo moldeado y la lámina soluble en agua. Se ha constatado que con el sistema de envase de la invención puede mejorarse en especial la estabilidad de los artículos moldeados que contienen percarbonato sódico y de los artículos  
10 moldeados que contienen notensioactivos, siendo este sistema de envase especialmente indicado para estabilizar el cordón de sellado entre los artículos moldeados de detergentes y productos de limpieza y las láminas solubles en agua que están pegadas sobre estos artículos moldeados.

15 Por consiguiente, son preferidos en especial los sistemas de envase de la invención, en los que las unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza contienen más del 4 en peso, con preferencia más del 6 % en peso y en especial más del 8 % en peso de percarbonato sódico, porcentajes referidos al peso total de las sustancias activas detergentes y limpiadoras presentes, dichas unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza constan con preferencia de un artículo moldeado prensado y de una lámina soluble en agua pegada sobre dicho artículo moldeado.

20 Son también preferidos los sistemas de envase de la invención, caracterizados porque las unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza contienen del 0,5 al 8 % en peso, con preferencia del 1 al 7 y en especial del 2 al 6 % en peso de tensioactivos no iónicos, porcentajes referidos al peso total de las sustancias activas detergentes y limpiadoras presentes, dichas unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza constan con preferencia de un artículo moldeado prensado y de una lámina soluble en agua, pegada sobre dicho artículo mol-  
25 deado.

En una segunda forma preferida de ejecución, las unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza envasadas según la invención son recipientes termoconformados (de embutición profunda) rellenos. Como recipientes o artículos termoconformados se entiende en el marco de la presente solicitud aquellos recipientes que se fabri-  
30 can por embutición profunda de un primer material de forro (envoltorio) de tipo lámina. La embutición profunda se realiza con preferencia colocando el material de envoltorio sobre una artesa de recepción de una matriz que forma el plano de embutición y moldeando el material de envoltorio sobre esta artesa de recepción por aplicación de presión y/o vacío. El material de envoltorio puede tratarse previamente o durante el moldeo por acción del calor y/o de un disolvente y/o acondicionarse en humedades relativas del aire y/o temperaturas distintas de las ambientales. La presión puede ejercerse con las dos partes del molde, que se comportan como positivo y negativo recíprocamente y deformar la lámina colocada entre estas partes del molde en el momento de comprimir una contra la otra. Como fuerzas de compresión son también apropiadas la aplicación de aire comprimido y/o el peso propio de la lámina y/o el peso propio de una sustancia activa colocada sobre la cara superior de la lámina.

40 Después de la embutición profunda, el material de envoltorio se fija con preferencia por acción del vacío dentro de la artesa receptora y en su forma tridimensional conseguida durante el proceso de embutición profunda. El vacío se aplica con preferencia en continua, desde la embutición profunda hasta el relleno, con preferencia hasta el sellado y en especial hasta la separación de las cámaras de recepción. Sin embargo, con un éxito similar es posible aplicar un vacío discontinuo, por ejemplo para la embutición profunda Y (después de una interrupción) antes y después de relleno de las cámaras de recepción. La intensidad del vacío continuo o discontinuo puede variar también y adoptar valores más altos por ejemplo al principio del proceso (durante la embutición profunda de la lámina) que al final (cuando se rellena o se sella o se separa la lámina).

50 Tal como se ha mencionado antes, el material de envoltorio puede tratarse por aplicación de calor antes o durante el moldeo en la artesa de recepción de las matrices. El material de envoltorio, con preferencia una lámina de polímero dispersable en agua o soluble en agua, se calienta a una temperatura superior a 60°C, con preferencia superior a 80°C, con preferencia especial entre 100 y 120°C y en especial a una temperatura entre 105 y 115°C, con preferencia de 0,1 a 4 segundos, con preferencia especial de 0,2 a 3 segundos y en especial de 0,4 a 2 segundos. Para evacuar este calor y en especial para evacuar el calor aportado con los productos que llenan las cámaras de recepción termoconformadas (p.ej. masas fundidas) es preferido enfriar las matrices utilizadas y las artesas de recepción que se hallan en de estas matrices. El enfriamiento se realiza con preferencia hasta una temperatura inferior a 20°C, con preferencia inferior a 15°C, con preferencia especial a una temperatura entre 2 y 14°C y en especial a una temperatura entre 4 y 12°C. El enfriamiento se realiza con preferencia de modo continuo, desde el inicio del proceso de embutición profunda, hasta el sellado y la separación de las cámaras de recepción. Para el enfriamiento son indicados en especial líquidos de enfriamiento, con preferencia agua, que circulan por conductos especiales de enfriamiento dentro de las matrices.

65 Al igual que la aplicación continua o discontinua del vacío, descrita previamente, este enfriamiento tiene también la ventaja de impedir la contracción posterior de los recipientes termoconformados después de la embutición profunda,

con lo cual no solo se mejora el aspecto del producto del proceso, sino que al mismo tiempo se evita la salida de los productos que llenan las cámaras de recepción por el borde de dichas cámaras, por ejemplo hacia las zonas de sellado de las cámaras. De este modo se evitan problemas de sellado de las cámaras rellenas.

5 En los procedimientos de embutición profunda cabe distinguir entre los procedimientos, en los que el material de envoltorio se conduce en sentido horizontal a la máquina de moldeo y en ella y en posición horizontal se sigue transportando en sentido horizontal para el llenado y/o sellado y/o separación y los procedimientos en los que el material de envoltorio se conduce por acción de un rodillo matriz de moldeo que gira continuamente (eventualmente es posible utilizar un rodillo macho de moldeo que gira en sentido contrario, cuyos cuños superiores se introducen en la cavidades del rodillo de matriz). La variante de proceso de lecho plano mencionada en primer lugar se puede realizar en continuo y también en discontinuo, la variante del proceso que emplea un rodillo de moldeo se realiza por lo general en continuo. Todos los procesos de embutición profunda mencionados son apropiados para fabricar los artículos preferidos de la invención. Las artesas de recepción que se hallan en las matrices pueden disponerse "en fila" o desplazadas.

15 Los artículos de embutición profunda pueden presentar una, dos, tres o más cámaras de recepción. Estas cámaras de recepción pueden estar dispuestas en la pieza de embutición profunda de modo adosado y/o superpuesto. Las distintas cámaras de recepción de los artículos de embutición profunda se rellenan con preferencia con distintos productos. Es preferido en especial rellenar por lo menos una cámara de recepción de un artículo moldeado por embutición profunda con un líquido, mientras que por lo menos otra cámara de recepción de este mismo artículo moldeado por embutición profunda se rellenará con un sólido.

25 En otra forma preferida de ejecución, las unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza envasadas según la invención son recipientes inyectados rellenos. Se entiende por inyección el moldeo de una masa, en el que la masa contenida en un cilindro, suficiente para varios procesos de inyección, se reblandece plásticamente por aportación de calor y se obliga con presión a pasar a través de una boquilla y a penetrar en una cavidad hueca de un molde cerrado previamente. Este procedimiento se aplica principalmente a masas de moldeo no reticulables (no termoendurecibles), que solidifican al enfriarse dentro del molde. La inyección es un procedimiento moderno, muy económico, para la fabricación de objetos moldeados sin tensiones y es apropiado en especial para la fabricación automatizada de grandes series de un mismo objeto. En la producción práctica se calientan las masas termoplásticas a moldear (en forma de polvo, de gránulos, de cubos, de pastas, etc.) hasta que se licúan (hasta 180°C) y se inyectan con una presión elevada (hasta 140 MPa) dentro de moldes huecos, cerrados, formados por dos mitades, es decir, mitad inferior (antes matriz) y la mitad superior o noyo (antes macho), con preferencia enfriadas con agua, en cuyo interior se enfrían y solidifican. Pueden utilizarse máquinas de inyección de émbolo y de husillo. Como masas moldeables (masas inyectables) son apropiados los polímeros solubles en agua, por ejemplo los éteres de celulosa mencionados antes, las pectinas, los polietilenglicoles, los alcoholes polivinílicos, las polivinilpirrolidonas, los alginatos, las gelatinas y el almidón.

40 Los sistemas de envase preferidos de la invención están caracterizados porque sus unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza son recipientes solubles o dispersables en agua, rellenos, con preferencia son recipientes inyectados o termoconformados, rellenos.

45 Los artículos de la invención descritos previamente contienen sustancias detergentes y limpiadoras activas, con preferencia sustancias detergentes y limpiadoras activas elegidas entre el grupo de las sustancias soporte (builder), tensioactivos, polímeros, blanqueantes, activadores de blanqueo, enzimas, inhibidores de corrosión del vidrio, inhibidores de corrosión, auxiliares desintegrantes, aromas y fragancias. Estos y otros contenidos preferidos de los artículos de la invención se describen a continuación con mayor detalle.

50 Se emplean con preferencia especial los silicatos laminares cristalinos de la fórmula general  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 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 detergentes y productos de limpieza contienen con preferencia una porción ponderal del silicato laminar cristalino de la fórmula  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$  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.

55 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.

60 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.

65 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 máxima 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).

5 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 ( $\text{HPO}_3$ )<sub>n</sub> y el ácido ortofosfórico  $\text{H}_3\text{PO}_4$  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.

10 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.

15 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.

20 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.

35 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.

45 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.

50 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.

60 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.

65 Los pesos moleculares indicados de los policarboxilatos poliméricos son en el sentido de este documento pesos moleculares ponderales medios  $M_w$  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.

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.

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.

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

Se emplean como tensioactivos preferidos los tensioactivos no iónicos de espumación débil. Los detergentes y productos de limpieza, en especial los productos de limpieza para máquinas lavavajillas, contienen con preferencia especial tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados. Como tensioactivos no iónicos se emplean con preferencia los alcoholes alcoxilados, con ventaja etoxilados y/o propoxilados, 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 cada mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede ser lineal o con preferencia ramificado con metilo en posición 2, o bien puede contener una mezcla de restos lineales y ramificados con metilo, tal como se presentan normalmente en los restos oxoalcohol. Sin embargo son especialmente preferidos los etoxilatos de alcoholes que tienen restos lineales, obtenidos a partir de alcoholes de origen natural que tienen de 12 a 18 átomos de C, p.ej. a partir de alcoholes de grasas de coco, de palma, de de sebo o el alcohol oleílico y en promedio de 2 a 8 moles de EO por cada mol de alcohol. Entre los alcoholes etoxilados preferidos se encuentran por ejemplo los alcoholes C<sub>12-14</sub> que llevan 3 EO o 4 EO, los alcoholes C<sub>9-11</sub> con 7 EO, los alcoholes C<sub>13-15</sub> con 3 EO, 5 EO, 7 EO u 8 EO, los alcoholes C<sub>12-18</sub> con 3 EO, 5 EO o 7 EO y mezclas de los mismos, así como las mezclas de alcoholes C<sub>12-14</sub> con 3 EO y alcoholes C<sub>12-18</sub> con 5 EO. Los grados de etoxilación indicados constituyen valores promedio estadísticos, que, para un producto concreto, pueden ser un número entero o fraccionario. Los etoxilatos de alcoholes preferidos tienen una distribución estrecha de homólogos (narrow range ethoxylates, NRE). Además de estos tensioactivos no iónicos pueden utilizarse también alcoholes grasos que tengan más de 12 moles de EO. Son ejemplos de ello los alcoholes grasos de sebo que llevan 14 EO, 25 EO, 30 EO o 40 EO.

Con preferencia especial se emplean, pues, los niotensioactivos etoxilados, que se obtienen a partir de monohidroxialcanoles C<sub>6-20</sub> o de (alquil C<sub>6-20</sub>)-fenoles o de alcoholes grasos C<sub>16-20</sub> 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 niotensioactivo especialmente preferido se obtiene a partir de un alcohol graso de cadena lineal de 16 a 20 átomos de carbono (alcohol C<sub>16-20</sub>), con preferencia un alcohol C<sub>18</sub> 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 ethoxylates".

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.

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.

5 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 niotensioactivos, 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 niotensioactivos, que tienen una consistencia  
10 cerosa a temperatura ambiente.

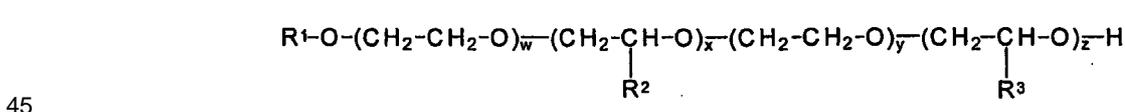
Se emplean también con preferencia especial los niotensioactivos del grupo de los alcoholes alcoxilados, con preferencia especial del grupo los alcoholes alcoxilados mixtos y en especial del grupo de los niotensioactivos EO-AO-  
15 EO.

El niotensioactivo 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 monohidroxicanolos o alquifenoles etoxilados, que poseen además unidades de  
20 polímeros de bloques de polioxietileno-polioxipropileno. La porción alcohol o alquifenol de estas moléculas de niotensioactivo 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 niotensioactivo. Los productos preferidos se caracterizan porque contienen niotensioactivos 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  
25 % del peso molecular total del tensioactivo no iónico.

Los tensioactivos que se emplean con preferencia proceden de los grupos de los niotensioactivos 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  
30 (PO/EO/PO)). Estos niotensioactivos (PO/EO/PO) se caracterizan además por un buen control de la espuma.

Otros niotensioactivos, 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  
35 óxido de etileno y 99 moles de óxido de propileno por mol de trimetilolpropano.

Como niotensioactivos especialmente preferidos se han mostrado en el marco de la presente invención los niotensioactivos de espumación débil, que poseen unidades alternadas de óxido de etileno y óxido de alquileo. 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



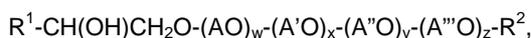
en la que R<sup>1</sup> significa un resto alquilo o alqueniilo C<sub>6-24</sub>, lineal o ramificado, saturado o insaturado una o varias veces; cada grupo R<sup>2</sup> o R<sup>3</sup> se elige con independencia entre sí entre -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y los subíndices w, x, y, z con independencia entre sí indican números enteros de 1 a 6.

50 Los niotensioactivos preferidos de la fórmula anterior pueden obtenerse por método conocidos a partir de los correspondientes alcoholes R<sup>1</sup>-OH y óxido de etileno o de alquileo. El resto R<sup>1</sup> de la fórmula anterior puede variar según sea el origen del alcohol. Si se emplean fuentes naturales, el resto R<sup>1</sup> 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  
55 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 niotensioactivos contenidos en los artículos, son preferidos los niotensioactivos de la fórmula anterior, en la que R<sup>1</sup> 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  
60 9 a 11.

Como unidad de óxido de alquileo, que alterna con la unidad de óxido de etileno dentro los notensioactivos preferidos, además del óxido de propileno se toma en consideración en especial el óxido de butileno. Pero también son apropiados otros óxidos de alquileo, en los que R<sup>2</sup> o R<sup>3</sup> se eligen con independencia entre sí entre -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> y -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Se emplean con preferencia los notensioactivos de la fórmula anterior, en los que R<sup>2</sup> o R<sup>3</sup> significan un resto -CH<sub>3</sub>, 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 C<sub>9-15</sub> 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



en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> con independencia entre sí significan un resto alquilo o alqueno C<sub>2-40</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado una o varias veces; A, A', A'' y A''' con independencia entre sí significan un resto del grupo -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>), -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 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 notensioactivos poli(oxialquilados) cerrados con grupos terminales, que se ajustan a la fórmula



y que además del resto R<sup>1</sup>, 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 R<sup>2</sup> 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 60.

Son especialmente preferidos los tensioactivos de la fórmula



en la que R<sup>1</sup> significa un resto hidrocarburo alifático, lineal o ramificado, de 4 a 18 átomos de carbono o mezclas de ellos, R<sup>2</sup> significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado, de 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos, x es un número de 0,5 a 1,5 e "y" tiene un valor por lo menos de 15.

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



en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> con independencia entre sí significan un resto hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado, de 2 a 26 átomos de carbono; R<sup>3</sup> con independencia de su aparición se elige entre -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, pero significa con preferencia -CH<sub>3</sub> y x e "y" con independencia entre sí adoptan valores entre 1 y 32, siendo muy especialmente preferidos los notensioactivos, en los que R<sup>3</sup> = -CH<sub>3</sub> y x tiene valores de 15 a 32 e "y" tiene valores de 0,5 y 1,5.

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

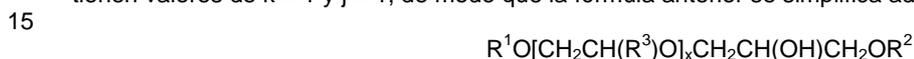


en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> significan restos hidrocarburo alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados, lineales o ramificados de 1 a 30 átomos de carbono, R<sup>3</sup> significa H o un resto metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x significa valores entre 1 y 30, k y j adoptan valores entre 1 y 12, con preferencia entre 1 y 5. Si el valor de x es ≥ 2, entonces cada R<sup>3</sup> de la anterior fórmula R<sup>1</sup>O[CH<sub>2</sub>CH(R<sup>3</sup>)O]<sub>x</sub>[CH<sub>2</sub>]<sub>k</sub>CH(OH)[CH<sub>2</sub>]<sub>j</sub>OR<sup>2</sup> podrá ser diferente. R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> 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.

5 Tal como se ha descrito previamente, cada  $R^3$  de la fórmula anterior puede ser diferente, si x es  $\geq 2$ . De este modo puede variar la unidad óxido de alquileo 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  
10 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.

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:



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  
20 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 15.

Las longitudes de cadenas de C y los grados de etoxilación o los grados de alcoxilación indicados de los niotensioactivos 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  
25 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.

Obviamente, los tensioactivos no iónicos mencionados antes pueden utilizarse no solo como sustancias individuales,  
30 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.

35 Si los tensioactivos aniónicos forman parte de los detergentes para máquinas lavavajillas, entonces su contenido se situará con preferencia en un valor inferior al 4 % en peso, con preferencia inferior al 2 % en peso y con preferencia muy especial inferior al 1 % en peso, porcentajes referidos al peso total del producto. Son preferidos los detergentes para lavavajillas que no contienen tensioactivos aniónicos.

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

Pertencen al grupo de los polímeros en especial los polímeros activos detergentes y limpiadores, por ejemplo los polímeros para lavavajillas y/o los polímeros activos como descalcificadores. En general, en los detergentes y productos de limpieza además de los polímeros no iónicos pueden utilizarse también los polímeros catiónicos, aniónicos  
45 y anfóteros.

Se entiende por "polímeros catiónicos" en el sentido de la presente invención los polímeros que llevan una carga positiva en la molécula. Esta carga puede realizarse por ejemplo con los grupos (alquil)amonio existente en la cadena del polímero o con otros grupos cargados positivamente. Los polímeros catiónicos especialmente preferidos se derivan de grupos de derivados de celulosa cuaternizados, de polisiloxanos con grupos cuaternarios, de derivados de goma guar catiónicos, de sales de dimetildialilamonio polímeras, de sus copolímeros con ésteres y amidas de ácidos acrílico y metacrílico, de copolímeros de la vinilpirrolidona con derivados cuaternizados de dialquilaminoacrilatos y -metacrilatos, de copolímeros de vinilpirrolidona y cloruro de metoimidazolínio, de alcoholes polivinílicos cuaternizados o de los polímeros que tienen las denominaciones INCI policuaternio 2, policuaternio 17, policuaternio  
55 18 y policuaternio 27.

Son "polímeros anfóteros" en el sentido de la presente invención los que además de presentar un grupo cargado positivamente en su cadena tienen también grupos o unidades de monómeros cargados negativamente. Estos grupos pueden ser, por ejemplo, ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos o ácidos fosfónicos.  
60

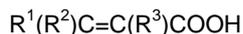
En el contexto de la presente solicitud son preferidos los detergentes y productos de limpieza, cuya porción ponderal de polímeros catiónicos y/o anfóteros se sitúa entre el 0,01 y el 8 % en peso, con preferencia entre el 0,01 y el 6 % en peso, con preferencia entre el 0,01 y el 4 % en peso, con preferencia especial entre el 0,01 y el 2 % en peso y en especial entre el 0,01 y el 1 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto para máquinas  
65

lavavajillas.

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

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

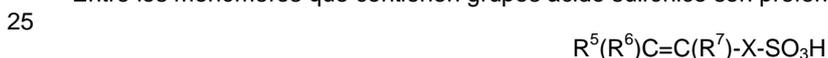
10 En el marco de la presente invención son preferidos como monómeros los ácidos carboxílicos de la fórmula:



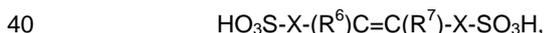
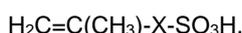
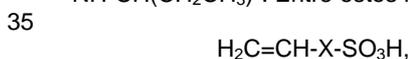
15 en la que de  $R^1$  a  $R^3$  con independencia entre sí significan -H, -CH<sub>3</sub>, un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificada, de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno de cadena lineal o ramificada, mono- o poliinsaturado, de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos por -NH<sub>2</sub>, -OH o -COOH o significan -COOH o -COOR<sup>4</sup>, dicho  $R^4$  significa un resto hidrocarburo de cadena lineal o ramificada, saturado o insaturado, de 1 a 12 átomos de carbono.

20 Entre los ácidos carboxílicos insaturados, que se ajustan a la fórmula anterior, son preferidos en especial 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 contienen grupos ácido sulfónico son preferidos los de la fórmula:



30 en la que de  $R^5$  a  $R^7$  con independencia entre sí significan -H, -CH<sub>3</sub>, un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificada, de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno de cadena lineal o ramificada, mono- o poliinsaturado, de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos por -NH<sub>2</sub>, -OH o -COOH o significan -COOH o -COOR<sup>4</sup>, dicho  $R^4$  significa un resto hidrocarburo de cadena lineal o ramificada, saturado o insaturado, de 1 a 12 átomos de carbono y X significa un grupo espaciador (spacer) opcionalmente presente, que se elige entre -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, en el que n es un número de 0 a 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>, en el que k es un número de 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- y -C(O)-NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-. Entre estos monómeros son preferidos los de las fórmulas:



45 en las que  $R^6$  y  $R^7$  con independencia entre sí se eligen entre -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y X significa un grupo espaciador (spacer) opcionalmente presente, que se elige entre -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, en el que n es un número de 0 a 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>, en el que k es un número de 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- y -C(O)-NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-.

Los monómeros provistos de grupos ácido sulfónico especialmente preferidos 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 metalilsulfónico, el ácido aliloxibencenosulfónico, el ácido metaliloxibencenosulfónico, el ácido 2-hidroxi-3-(2-propenilo)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, la sulfometacrilamida, la sulfometilmetacrilamida y las sales solubles en agua de los ácidos mencionados.

55 Se toman también en consideración como monómeros iónicos o no iónicos en especial los compuestos que llevan insaturaciones etilénicas. El contenido de estos monómeros iónicos o iónicos adicionales dentro de los polímeros utilizados se sitúa en menos del 20 % en peso, porcentaje referido al polímero. Los polímeros que pueden utilizarse con preferencia especial están formados solamente por monómeros de la fórmula  $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$  y monómeros de la fórmula  $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$ .

60 En los polímeros, los grupos ácido sulfónico pueden estar presentes, en una parte o en su totalidad, en forma neutralizada, es decir, que el átomo de hidrógeno ácido del grupo ácido sulfónico se ha reemplazado en algunos o en todos los grupos ácido sulfónico por iones metálicos, con preferencia iones de metales alcalinos y en especial por iones sodio. Es preferido según la invención el uso de copolímeros provistos de grupos ácido sulfónico parcial o totalmente neutralizados.

65

El peso molecular de los sulfocopolímeros utilizados con preferencia según la invención puede variarse para adaptar las propiedades de los polímeros a las finalidades de uso deseadas. Los detergentes y productos de limpieza preferidos se caracterizan porque contienen copolímeros de pesos moleculares comprendidos entre 2000 y 200.000  $\text{g mol}^{-1}$ , con preferencia entre 4000 y 25.000  $\text{g mol}^{-1}$  y en especial de 5000 a 15.000  $\text{g mol}^{-1}$ .

Los blanqueantes son sustancias detergentes o limpiadoras activas que se emplean con preferencia especial. Entre las sustancias que actúan como blanqueantes porque entregan  $\text{H}_2\text{O}_2$  al agua tienen una importancia especial el percarbonato sódico, el perborato sódico tetrahidratado y el perborato sódico monohidratado. Otros blanqueantes que pueden utilizarse son por ejemplo los peroxipirofosfatos, los citratos perhidratados, por ejemplo las sales perácido que liberan  $\text{H}_2\text{O}_2$  o los perácidos, por ejemplo los perbenzoatos, los peroxoftalatos, el ácido perazelaico, el ftaliminoperácido o el ácido diperdodecanodioico.

Pueden utilizarse también blanqueantes del grupo de los blanqueantes orgánicos. Los blanqueantes orgánicos típicos son los peróxidos de diacilo, p.ej. el peróxido de dibenzoilo.

Otros blanqueantes orgánicos típicos son los peroxiácidos, entre los que cabe mencionar como ejemplos en especial a los alquilperoxiácidos y los arilperoxiácidos. Los representantes preferidos son (a) el ácido peroxibenzoico y sus derivados sustituidos en el anillo, por ejemplo los ácidos alquilperoxibenzoicos, también el ácido peroxi- $\alpha$ -naftoico y el monoperftalato magnésico, (b) los peroxiácidos alifáticos o alifáticos sustituidos, por ejemplo el ácido peroxiláurico, el ácido peroxiesteárico, el ácido  $\epsilon$ -ftalimidoperoxycaproico [ácido ftaliminoperoxihexanoico (PAP)], el ácido o-carboxibenzamidoperoxycaproico, el ácido N-nonenilamidoperadípico y los N-nonenilamidopersuccinatos y (c) los ácidos peroxidicarboxílicos alifáticos y aralifáticos, por ejemplo el ácido 1,12-diperoxycarboxílico, el ácido 1,9-diperoxiazelaico, el ácido diperoxisebácico, el ácido diperoxibrasílico, los ácidos diperoxiftálicos, el ácido 2-decildiperoxibutano-1,4-dioico, el ácido N,N-tereftaloil-di(6-aminopercaproico).

Como blanqueantes pueden utilizarse también sustancias que liberen cloro o bromo. Entre los materiales apropiados que liberan cloro o bromo se toman en consideración por ejemplo las N-bromo- y N-cloroamidas heterocíclicas, por ejemplo las amidas de los ácidos tricloroisocianúrico, del ácido tribromoisocianúrico, del ácido dibromoisocianúrico y/o del ácido dicloroisocianúrico (DICA) y/o sus sales con cationes de tipo potasio y sodio. Son también apropiados 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.

El contenido de oxígeno activo en los detergentes y productos de limpieza, en especial de los detergentes para máquinas lavavajillas, se sitúa con preferencia 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 opcionalmente sustituidos. Son idóneas las sustancias del número de átomos de C indicado que llevan grupos O-acilo y/o N-acilo y/o grupos benzoilo opcionalmente sustituidos. Son preferidas las alquilenodiaminas poliacyladas, en especial la tetraacetililenodiamina (TAED), los derivados acilados de la triazina, en especial la 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), los glicolurilos acilados, en especial el tetraacetilglicolurilo (TAGU), las N-acilimidias, en especial la N-nonanoilsuccinimida (NOSI), los fenolsulfonatos acilados, en especial el n-nonanoil- o el isononanoiloxibencenosulfonato (n- o iso-NOBS), los anhídridos de ácidos carboxílicos, en especial el anhídrido ftálico, los alcoholes polihídricos acilados, en especial la triacetina, el diacetato del etilenglicol y el 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano.

Además de los activadores de blanqueo convencionales o en su lugar pueden utilizarse también los llamados catalizadores de blanqueo. Estos compuestos son sales de metales de transición o complejos de metales de transición que intensifican el blanqueo, por ejemplo los complejos saleno o los complejos carbonilo de los metales Mn, Fe, Co, Ru o Mo. Pueden utilizarse también como catalizadores de blanqueo los complejos de Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V y Cu con ligandos trípode que contienen N así como los complejos de Co, Fe, Cu y Ru con amoníaco.

Los complejos de metales de transición que intensifican el blanqueo, en especial los que llevan átomos centrales de Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti y/o Ru, elegidos con preferencia entre el grupo formado por sales y/o los complejos de manganeso y/o cobalto, con preferencia especial los complejos de cobalto(amoniaco), los complejos de cobalto(acetato), los complejos de cobalto (carbonilo), los cloruros de cobalto o del manganeso, el sulfato de manganeso,

se utilizan en las cantidades habituales, con preferencia en una cantidad como máximo del 5 % en peso, en especial del 0,0025 % en peso al 1 % en peso y con preferencia especial de 0,01 % en peso bis 0,25 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto que contiene el activador de blanqueo. Pero, en casos especiales puede utilizarse también más cantidad del activador de blanqueo.

- 5 Para intensificar la eficacia de lavado o de limpieza de los detergentes y productos de limpieza pueden utilizarse enzimas. Pertenecen a este grupo en especial las proteasas, otras amilasas, las lipasas, las hemicelulasas, las celulasas y las oxidorreductasas, por ejemplo las peroxidasas y/o las perhidrolasas, así como, con preferencia, sus mezclas. Estas enzimas son en principio de origen natural; partiendo de las moléculas naturales se dispone de
- 10 variantes mejoradas para el uso en detergentes y productos de limpieza, que por lo tanto se utilizan con preferencia. Los productos provistos de los granulados de la invención contienen las enzimas en cantidades totales comprendidas entre  $1 \times 10^{-6}$  y el 5 por ciento en peso, referido a la proteína activa. La concentración de proteínas puede determinarse por métodos ya conocidos, por ejemplo el procedimiento BCA o por el procedimiento del biuret.
- 15 Se utilizan con preferencia una o varias enzimas y/o preparaciones enzimáticas, con preferencia preparaciones de proteasas sólidas y/o preparaciones de amilasas, en cantidades comprendidas entre el 0,1 y el 5 % en peso, con preferencia entre el 0,2 y el 4,5 % en peso y en especial entre el 0,4 y el 4 % en peso, porcentaje referido en cada caso al peso total del producto enzimático.
- 20 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.
- 25 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.
- 30 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.
- 35 Para facilitar la desintegración de los artículos moldeados prefabricados es posible incorporar por mezclado como desintegrantes a los llamados "explosivos" de tabletas, con el fin de acortar el tiempo de desintegración. Se entiende por "explosivos" de tabletas o acelerantes de desintegración los auxiliares que facilitan una rápida desintegración de las tabletas en el agua o en jugo gástrico y la liberación de los fármacos en una forma resorbible.
- 40 Estos materiales, que por su acción se llaman también "explosivos", aumentan de volumen cuando el agua penetra en ellos, con lo cual aumenta su volumen intrínseco (hinchamiento), por otro lado gracias a la liberación de gases puede generarse también una presión que provoca la desintegración de las partículas de granulado en partículas más pequeñas. Los desintegrantes ya conocidos desde antiguo son por ejemplo los sistemas carbonato/ácido cítrico, aunque pueden utilizarse también otros ácidos orgánicos. Los desintegrantes hinchantes son por ejemplo los
- 45 polímeros sintéticos, por ejemplo la polivinilpirrolidona (PVP) o los polímeros naturales o sustancias naturales modificadas, por ejemplo la celulosa, el almidón y sus derivados, los alginatos y los derivados de caseína.
- Los auxiliares desintegrantes se emplean con preferencia en cantidades comprendidas entre el 0,5 y el 10 % en peso, con preferencia entre el 3 y el 7 % en peso y en especial entre el 4 y el 6 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto que contiene al desintegrante en cuestión.
- 50
- Por otro lado como desintegrantes de tabletas pueden utilizarse también con preferencia según la invención sistemas efervescentes que generen gases. El sistema efervescente generador de gases puede estar formado por una
- 55 sola sustancia, que en contacto con el agua libere un gas. Entre estas sustancias cabe mencionar en especial el peróxido magnésico, que en contacto con el agua libera oxígeno. Pero normalmente el sistema efervescente que libera gases consta por lo menos de dos ingredientes, que reaccionan entre sí formando un gas. En este contexto cabe imaginar o realizar un gran número de sistemas, que liberen por ejemplo nitrógeno, oxígeno o hidrógeno, por lo tanto el sistema efervescente empleado en los detergentes y productos de limpieza podrá elegirse atendiendo a
- 60 puntos de vista no solo económicos, sino también ecológicos. Los sistemas efervescentes preferidos constan de carbonatos y/o de hidrogenocarbonatos de metales alcalinos y de un compuesto acidificante, apropiado para liberar dióxido de carbono de las sales de metales alcalinos en solución acuosa.
- Como acidificantes, que liberan dióxido de carbono de las sales alcalinas en solución acuosa, pueden utilizarse por
- 65 ejemplo el ácido bórico y los hidrogenosulfatos de metales alcalinos, los hidrogenofosfatos de metales alcalinos y

otras sales inorgánicas. En cualquier caso se emplean con preferencia acidificantes orgánicos, siendo un acidificante especialmente preferido el ácido cítrico. Son preferidos los agentes acidificantes para los sistemas efervescentes elegidos entre el grupo de los ácidos di-, tri- y oligocarboxílicos orgánicos o sus mezclas.

5 Como aceites esenciales o fragancias pueden utilizarse en el marco de la presente invención diversos compuestos aromáticos, p.ej. los productos sintéticos del tipo éster, éter, aldehído, cetona, alcohol o hidrocarburo. Se emplean con preferencia las mezclas de distintas fragancias, que combinados generan una nota aromática atractiva. Estas esencias pueden contener también mezclas de fragancias naturales, por ejemplo las derivadas de fuentes vegetales, p.ej. las esencias de pino, de limón, de jazmín, de pachulí, de rosas o de ilang-ilang.

10 Además de los componentes descritos previamente con detalle, los detergentes y productos de limpieza pueden contener otros ingredientes, que mejoran las propiedades técnicas y/o estéticas del producto. Los productos preferidos contienen una o varias sustancias elegidas entre el grupo de los electrolitos, sustancias para ajustar el pH, agentes fluorescentes, hidrotopos, inhibidores de espumación, aceites de silicona, agentes que impiden la redeposición, blanqueantes ópticos, inhibidores de agrisado, inhibidores de encogido, agentes anti-arrugas, inhibidores de transferencia de color, ingredientes activos antimicrobianos, germicidas, fungicidas, antioxidantes, antistáticos, auxiliares de planchado, hidrofugantes e impregnantes, hinchantes y antideslizantes así como absorbentes UV.

**REIVINDICACIONES**

1. Sistema de envase para unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza, que consta de:
  - 5 a) un sistema de envase primario en forma de un número (n) > 2 de bolsas insolubles en agua, cada una de estas bolsas contiene un número (x) > 2 de unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza; y
  - b) un sistema de envase secundario en forma de una bolsa insoluble en agua, que contiene las (n) bolsas insolubles en agua del sistema de envases primario,
- 10 caracterizado porque
  - las bolsas insolubles en agua del sistema primario de envase y/o de las bolsas insolubles en agua del sistema secundario de envase está(n) sopladas o
  - las bolsas insolubles en agua del sistema primario de envase y/o de las bolsas insolubles en agua del sistema secundario de envase se ha(n) sellado con vacío.
- 15 2. Sistema de envase según la reivindicación 1, caracterizado porque las unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza son bolsas rellenas, solubles o dispersables en agua.
- 20 3. Sistema de envase según la reivindicación 1, caracterizado porque las unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza constan de un artículo moldeado prensado y una lámina soluble en agua, pegada sobre este artículo moldeado.
- 25 4. Sistema de envase según una de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizado porque las unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza contienen más del 4 % en peso, con preferencia más del 6 % en peso y en especial más del 8 % en peso de percarbonato sódico, porcentajes referidos al peso total de las sustancias activas detergentes y limpiadoras presentes.
- 30 5. Sistema de envase según una de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizado porque las unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza contienen del 0,5 al 8 % en peso, con preferencia del 1 al 7 y en especial del 2 al 6 % en peso de tensioactivos no iónicos, porcentajes referidos al peso total de las sustancias activas detergentes y limpiadoras presentes.
- 35 6. Sistema de envase según una de las reivindicaciones de 1 a 5, caracterizado porque las bolsas insolubles en agua del sistema primario de envase contienen en cada caso un número (x) > 3, con preferencia (x) > 4, con preferencia especial (x) > 5 de unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza.
- 40 7. Sistema de envase según una de las reivindicaciones de 1 a 6, caracterizado porque el sistema de envase primario consta de un número (n) > 3, con preferencia (n) > 4, con preferencia especial (n) > 5 de bolsas insolubles en agua.
- 45 8. Sistema de envase según una de las reivindicaciones de 1 a 7, caracterizado porque el número (n) de las bolsas insolubles en agua del sistema primario de envase y el número (x) de las unidades de dosificación de detergentes y productos de limpieza contenidas en cada una de estas bolsas no se diferencian en más de 3, con preferencia no se diferencian en más de 2 y en especial no se diferencian en más de 1.
- 50 9. Sistema de envase según una de las reivindicaciones de 1 a 8, caracterizado porque el sistema primario de envase y/o el secundario tiene(n) una velocidad de penetración del vapor de agua comprendido entre 0,1 g/m<sup>2</sup>/día y menos de 20 g/m<sup>2</sup>/día, cuando el sistema de envase se almacena a 23°C con una humedad relativa en equilibrio del 85%.
- 55 10. Sistema de envase según una de las reivindicaciones de 1 a 9, caracterizado porque por lo menos una de bolsas insolubles en agua del sistema primario de envase y/o de las bolsas insolubles en agua del sistema secundario de envase se rellena con un gas, que tiene una composición distinta del aire ambiental.
- 60 11. Sistema de envase según una de las reivindicaciones de 1 a 9, caracterizado porque por lo menos una de las bolsas insolubles en agua del sistema primario de envases y/o la bolsa insoluble en agua del sistema secundario de envase es una bolsa de fondo de apoyo, bolsa con fondo reforzado, bolsa con pliegues laterales o un envase flexible del tipo "flowpack".
12. Sistema de envase según una de las reivindicaciones de 1 a 10, caracterizado porque por lo menos una de las bolsas insolubles en agua del sistema primario de envase y/o la bolsa insoluble en agua del sistema secundario de envase tiene una abertura que puede cerrarse de nuevo, cuando las bolsas insolubles en agua del sistema primario de envase y/o la bolsa insoluble en agua del sistema secundario de envase se ha(n) soplado.