

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 374**

51 Int. Cl.:
B65D 47/06 (2006.01)
B65D 47/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07802638 .2**
96 Fecha de presentación: **16.08.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2091833**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.08.2009**

54 Título: **Cierre de chapaleta de abertura automática**

30 Prioridad:
22.11.2006 DE 102006055434

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.12.2012

73 Titular/es:
HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE

72 Inventor/es:
NACHTSHEIM, MARKUS

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 393 374 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

Cierre con chapaleta de abertura automática

5 La invención se refiere a un cierre con chapaleta (tapa de cierre) de abertura automática, la abertura automática se realiza por acción de un tubo flexible (manguera) elástico, que transporta producto.

Estado de la técnica

10 Por el estado de la técnica se conoce un gran número de los más diversos cierres para dispensar distintos productos. Hay demanda de de cierres de este tipo que tengan un diseño más fácil y conveniente para el usuario.

15 En especial en el sector de los detergentes y productos de limpieza existe la tendencia a emplear formulaciones de buena fluidez, porque a menudo tienen ventajas decisivas de eficacia limpiadora con respecto a las alternativas sólidas comparables: pulverulentas, granuladas o en forma de tabletas, pero en las fechas más recientes se está concediendo mayor importancia a la eficacia limpiadora cuando el proceso se realiza a una temperatura baja o cuando el proceso se realiza con poco consumo de agua.

20 Un cierre de este tipo según la definición de la reivindicación 1 ya es conocido, por ejemplo por la patente EP-1427647-B1. En la EP-1427647-B1 se describe cierre diseñado para dispensar bebidas que tiene un tubo flexible elástico, que transporta producto; el extremo del tubo flexible está fijado en el cierre. El cierre tiene por lo demás una tapa de cierre (capuchón) acoplada mediante articulación sobre el conjunto del cierre, que, en posición de cierre, aplasta el tubo flexible contra un elemento de estanqueidad, de modo que se impide que el producto siga dispensándose, porque la sección del tubo flexible se estrecha en consonancia. Para abrir el cierre, el capuchón tiene que desbloquearse (destrincarse) y girar hasta el punto que el tubo flexible quede recto y en su posición de entrega de producto. Para ello, el usuario tiene que sujetar con una mano el recipiente que contiene el producto, mientras que con la otra mano actuará sobre el cierre para abrirlo del modo antes descrito.

30 Por lo demás, el cierre conocido por la patente EP-1427647-B1 es inadecuado, para cerrar herméticamente y evitar el vertido involuntario, en especial en la posición por encima de la cabeza, de productos que contienen tensioactivos, por ejemplo un detergente o producto de limpieza para materiales textiles, objetos de menaje, superficies domésticas, para la piel o el pelo de las personas.

Objeto de la invención

35 Es, pues, objeto de la invención superar los inconvenientes conocidos del estado de la técnica y desarrollar un cierre que pueda fabricarse de modo económico y que permita abrir el cierre con una mano de manera sencilla y conveniente.

40 Este objeto se consigue con un cierre de las características descritas en la reivindicación 1 y un envase que tiene las características definidas en la reivindicación 19.

45 La ventaja del cierre de la invención consiste en que no necesita un elemento de resorte separado para formar el mecanismo de abertura automática, porque el tubo flexible elástico que transporta el producto actúa no solo como conducto de producto desde el depósito, sino también como elemento de resorte. De este modo puede realizarse la función de abertura automática del cierre de un modo muy económico.

Chapaleta

50 Una chapaleta en el sentido de esta solicitud es un dispositivo de cierre dispuesto en el cierre, que solo o en combinación con el cierre sirve para cerrar la boca dispensadora de producto.

55 En el término chapaleta se incluyen todas las coberteras, tapas de cierre (tapones), espitas, obturadores (tapones) y similares.

La chapaleta puede diseñarse en especial como chapaleta exterior, chapaleta interior o chapaleta de cierre, cobertera de chapaleta, cobertera de levas, cobertera de bisagra, cobertera corredera, cobertera de encaje elástico, cobertera de abrazadera (mordaza), cobertera roscada, cobertera de tipo capuchón, cobertera solapada y similares.

60 Es especialmente ventajoso diseñar la chapaleta firmemente unida al cierre, pero de modo movable, de modo que cuando se abra el cierre la chapaleta se suelte de modo involuntario del cierre.

65 En lo que respecta a la fabricación económica del cierre de la invención es ventajoso que la chapaleta se diseñe forman una sola pieza con el cierre, siendo especialmente ventajoso que la chapaleta se diseñe unida de forma articulada con el cierre. Aun que de este modo se puede lograr una solución sencilla y económica, puede ocurrir

que, según sea el diseño, se produzca una fatiga de material en la línea de la articulación, que puede traducirse en el agrietamiento y separación total o un comportamiento alterado de la articulación.

5 Por consiguiente es preferido que la chapaleta esté unida con el cierre de modo móvil mediante una bisagra. Por el soporte (apoyo), el movimiento de la chapaleta no produce un desgaste importante para la vida útil del cierre.

10 Para fijar el tubo flexible, que transporta y dispensa el producto, con respecto a la chapaleta y para asegurar que, cuando se abra la chapaleta de forma automática, habrá una guía para el extremo suelto del tubo flexible, dicha chapaleta está provista de medios para fijar el tubo flexible. Por lo demás de este modo se asegura que el punto de entrega de producto sea reproducible y definido cuando la chapaleta está en posición dispensadora.

Los medios de fijación del tubo flexible sobre la chapaleta comprenden todos los medios de fijación que los expertos como idóneos, tanto los accionados por materiales, por resortes y/o por forma (arrastre de forma, = unión positiva).

15 El tubo flexible puede estar en especial pegado a la chapaleta. Para permitir el movimiento del tubo flexible cuando la chapaleta se abre o se cierra, el medio de fijación puede diseñarse también en forma de vaina dispuesta sobre la chapaleta, a través de la cual puede pasarse el tubo flexible y dicha vaina envuelve por lo menos en parte al tubo flexible.

20 Para configurar las cantidades de producto dispensadas por el cierre, la chapaleta puede tener medios para estrechar la sección del tubo flexible. En el especial en el caso de dispensar dos productos de diferentes reologías, por ejemplo un recipiente de dos cámaras, se podrá ajustar o adaptar la proporción de dosificación mediante la adaptación de las correspondientes secciones del tubo flexible.

25 Tubo flexible

En el cierre de la invención, el tubo flexible elástico, que transporte el producto, realiza la entrega del producto y la fuerza necesaria para la abertura automática del cierre.

30 Con la deformación del tubo flexible elástico durante el cierre, dicho tubo flexible elástico genera la fuerza necesaria que contrarresta la deformación y produce la recuperación del tubo flexible que adopta de nuevo su posición original, una vez que se ha retirado la fuerza que ha provocado la deformación del tubo flexible.

35 Es especialmente preferido provocar una deformación del tubo flexible con un esfuerzo de flexión, estando el extremo del tubo flexible fijado en el cierre, mientras una fuerza dirigida al extremo libre del tubo flexible produce una flexión total, que puede llegar al doblado del tubo flexible. De este modo se pueden conseguir recorridos de resorte suficientemente grandes entre la posición de cierre y la posición de dispensado de la chapaleta.

40 Para asegurar una abertura automática total del cierre hasta su posición de entrega de producto es ventajoso que el tubo flexible tenga una cierta tensión elástica en su posición de entrega de producto. Esto puede conseguirse haciendo que entre el eje longitudinal del tubo flexible en la posición de dispensar producto de la chapaleta y el eje longitudinal del tubo flexible en la posición no tensionada del tubo flexible exista un ángulo superior a 5°.

45 El tubo flexible se fabrica con preferencia de un material plástico elástico. El tubo flexible se fabrica en especial de un material de silicona.

Auxiliar de abertura

50 El cierre incluye un auxiliar de abertura para soltar el encaje de presión elástica entre chapaleta y cierre, de modo que, accionando el auxiliar de abertura, el cierre, por la acción de resorte del tubo flexible, se mueve automáticamente de la posición de cierre a la posición de dispensar producto.

55 En una forma de ejecución, el auxiliar de cierre puede estar configurado como cavidad donde se introduce el dedo, dicha cavidad de alojamiento del dedo constituye una depresión dentro del elemento de encaje por presión elástica, en ella se puede meter el dedo de modo que pueda moverse por debajo o por detrás de la chapaleta, para soltar el trinquete de presión elástica.

Elemento estabilizador

60 Un elemento estabilizador en el sentido de esta solicitud es un componente diseñado para que sea móvil sobre y con respecto al cierre, que desde una primera posición, en la que el cierre sobre una superficie fundamentalmente horizontal puede posicionarse de modo no estable por encima de la cabeza, puede desplazarse a una segunda posición de tal manera que en esta segunda posición del elemento estabilizador el cierre en una superficie fundamentalmente horizontal puede posicionarse por encima de la cabeza de una manera estable de tal manera que en la posición de descanso por encima de la cabeza del recipiente (depósito) una parte del cierre, en especial la cabeza

del cierre, y por lo menos una parte del elemento estabilizador que se halla en la segunda posición formen la superficie ocupada (superficie de apoyo).

5 En una forma de ejecución, el elemento estabilizador está configurado en forma de estribo (horquilla). La forma de estribo tiene la ventaja de proporcionar un canto de apoyo lineal, relativamente alargado en sentido longitudinal, que sirve de apoyo al cierre en la posición por encima de la cabeza.

10 El elemento estabilizador deberá poder realizar movimientos de giro, lineales o una combinación de ambos, con respecto al cierre.

15 El elemento estabilizador puede disponerse para que sea giratoria, extensible (telescópico, retráctil), abatible, estirable, desenroscable, montable (posicionable) con respecto al cierre.

El elemento estabilizador puede diseñarse como cobertera, estribo, émbolo (punzón), cilindro o similares.

20 En su segunda posición, el elemento estabilizador despliega un levantamiento poligonal, que envuelve la superficie de apoyo del cierre en una superficie plana horizontal en la posición por encima de la cabeza.

La posición de apoyo del cierre sobre el plano horizontal forman las superficies de apoyo del levantamiento poligonal, cuando la posición de apoyo es esencialmente puntual o los lados del levantamiento poligonal, cuando la posición de apoyo es esencialmente lineal.

25 El levantamiento poligonal puede tener en especial una configuración de triángulo, cono truncado, cuadrado, rectángulo, trapecio, paralelogramo.

Para poder posicionar el cierre y el depósito en forma estable en la posición por encima de la cabeza, la proyección del centro de gravedad del depósito existente en el cierre deberá ser perpendicular al plano horizontal y situarse dentro de la superficie de apoyo del cierre incluida dentro del levantamiento poligonal.

30 Es especialmente preferido que el centro de gravedad del depósito se desplace ligeramente con respecto al centro de gravedad de la superficie de apoyo en dirección de la línea de apoyo formada por el estribo, con lo cual la estabilidad del cierre puede seguir aumentándose con el depósito.

35 En otra forma de ejecución especialmente preferida de la invención, la chapaleta se fija en la posición de cierre mediante el elemento estabilizador diseñado en forma de estribo giratorio. Gracias a esta estanqueidad forzada, en la que el propio peso del depósito se emplea para generar una presión sobre la chapaleta que refuerza la estanqueidad, el cierre puede posicionarse de modo estable en la posición por encima de la cabeza durante un período prolongado de tiempo, con el fin de lograr de manera cómoda el vaciado prácticamente total del depósito incluso en el caso de productos de viscosidad elevada, sin que el frasco tenga que sujetarse manualmente en la posición por encima de la cabeza. La generación de una presión que refuerza la estanqueidad tiene por lo demás la ventaja de que se impide la fuga inadvertida de las formulaciones que contienen tensioactivos a través de los elementos de estanqueidad del cierre.

45 En otra forma preferida de ejecución, el estribo y la chapaleta están firmemente unidos entre sí. Esto tiene la ventaja de que el estribo, cuando la chapaleta pasa de la posición dispensadora a la posición de cierre, es arrastrado por ella a esta posición y, en la posición de cierre de la chapaleta, el estribo se halla en su posición por encima de la cabeza. Por lo tanto, cuando la chapaleta está cerrada, el cierre se prepara automáticamente para posicionarse en la posición por encima de la cabeza.

50 Para mejorar la seguridad antideslizante del cierre en el plano horizontal, el elemento estabilizador y/o la zona de apoyo del cierre pueden dotarse de un material antideslizante.

55 Para realizar un movimiento automático del elemento estabilizador desde su primera posición a la segunda, dicho el elemento estabilizador puede acoplarse a elementos de resorte, que, cuando se suelta el elemento estabilizador de la primera posición, pasan automáticamente dicho elemento estabilizador a la segunda posición por acción de los resortes.

Depósito

60 Un depósito (recipiente) en el sentido de esta solicitud es un dispositivo destinado a envolver una formulación de tal manera que esta quede lista para el transporte, almacenaje y/o venta.

65 El depósito tiene normalmente un fondo y una superficie de encamisado, gracias a los cuales se genera un volumen para albergar una formulación. El depósito tiene además normalmente una abertura para dispensar la formulación, dicha abertura puede cerrarse con un cierre, en especial con el cierre de la invención.

El depósito puede elegirse en especial entre el grupo formado por los frascos (botellas), recipientes, botes (latas), cajetillas, bolsas, etc.

5 El depósito se diseña en especial como recipiente de varias cámaras, con preferencia en forma de botella de dos cámaras.

10 El depósito de varias cámaras puede fabricarse con especial ventaja económica si se configura en una sola pieza. Para ello son idóneos en especial los procedimientos de extrusión-soplado, en los que el depósito de varias cámaras puede moldearse con plásticos tales como el PE, PP, poliéster, co-poliéster, PVC, TPE o similares.

15 Para impedir que por compresión (aplastamiento) de una sola cámara se influya en las características dispensadoras de ingredientes activos del depósito de varias cámaras, es depósito se diseña con ventaja en una forma fundamentalmente estable. De este modo se asegura que la entrega de producto del depósito de varias cámaras se produzca esencialmente solo por la fuerza de la gravedad que actúa sobre los líquidos que contienen los ingredientes activos.

20 Las cámaras están diseñadas en cada caso como depósitos (recipientes) completos y están unidas entre sí solamente mediante por lo menos un tabique de unión, con preferencia exactamente por un tabique de unión formado (interpuesto) entre las cámaras. El tabique de unión se moldea con preferencia de modo integral sobre las caras interiores de las cámaras, que son adyacentes entre sí, en especial por ejemplo por el procedimiento de moldeo por soplado, se moldea con preferencia al mismo tiempo que las cámaras. Es especialmente conveniente, el tabique de unión está dispuesto en el centro y se extiende esencialmente a lo largo de toda la longitud de las cámaras, eventualmente con interrupciones.

25 Se recomienda fabricar el depósito de varias cámaras con un solo material. Esto tiene ventajas en lo que respecta a la complejidad de fabricación, el equipo más económico necesario para la fabricación, la exactitud de pesos en la fabricación y la evitación de los costes adicionales de pegado (unión). De manera preferida, el depósito (recipiente) de varias cámaras se fabrica con un solo plástico.

30 En los casos especiales puede ser necesario fabricar las cámaras del depósito con materiales distintos, en especial cuando un líquido que contiene ingredientes activos pudiera atacar el material de una cámara.

35 Los volúmenes totales típicos de los depósitos receptores en el sector de aplicación de los detergentes líquidos se sitúan entre 100 ml y 10.000 ml, con preferencia entre 1.000 ml y 3.000 ml.

40 En el sector doméstico, por ejemplo de los productos de limpieza o de los productos lavavajillas, los volúmenes totales de los recipientes receptores se sitúan normalmente entre 50 ml y 10.000 ml, con preferencia entre 400 ml y 2.000 ml.

Obviamente, el volumen total del depósito de varias cámaras será específico de la aplicación y dependerá de los líquidos que contienen los ingredientes activos, pero los expertos podrán extrapolarlo según convenga.

45 El procedimiento de moldeo por extrusión-soplado es un procedimiento apropiado para la fabricación de los depósitos de varias cámaras de la invención. Con la oportuna modificación en especial del procedimiento de moldeo por soplado puede lograrse que las cámaras diseñadas unidas entre sí formando una sola pieza tengan distintas transparencias a la luz y/o diferentes coloraciones. Puede recomendarse en especial, a pesar del diseño en una sola pieza diseñar un depósito receptor para que sea opaco y los demás depósitos receptores para que sean traslúcidos, o en el caso de que sean varios los depósitos receptores, entonces se pueden diseñar para que tengan coloraciones distintas. Se ha observado que muchos líquidos que contienen ingredientes activos son sensibles a la luz. Otros líquidos que contienen ingredientes activos, que tienen que aplicarse en combinación con el correspondiente líquido provisto de ingrediente activo, son menos sensibles a la luz. En tal caso los problemas se solucionan dando una coloración opaca al depósito receptor del líquido provisto de ingrediente activo que sea más sensible a la luz.

55 Al igual que otros procedimientos de fabricación, el procedimiento de extrusión permite fabricar por separado las cámaras individuales y el posterior pegado de dichas cámaras para formar un depósito (recipiente) de varias cámaras.

60 Composición de los fluidos que llevan ingredientes activos

En lo que respecta a los productos de limpieza de dos o más fases se remite a los siguientes documentos, cuyas publicaciones se incorporan a la presente solicitud como referencias: DE 198 11 387 A, WO 99/47634 A, DE 198 11 386 A, WO 99/47635 A, DE 198 59 774 A, WO 00/39270 A, DE 100 62 045 A, WO 02/48308 A, DE 100 60 096 A, WO 02/44314 A, DE 198 59 799 A, WO 00/39268 A, DE 198 59 808 A, WO 00/39267 A, DE 198 59 778 A, WO 00/39269 A, DE 199 36 727 A, WO 01/10996 A, DE 199 45 506 A, WO 01/21753 A, DE 199 45 503 A, WO 01/21755

A, DE 199 45 505 A, WO 01/21754 A y DE 10137047 A. Para la aplicación en especial de detergentes, el recipiente de varias cámaras puede contener formulaciones en dichas cámaras, por ejemplo como las que se han descrito en DE 102 15 602 A1 y DE 101 49 719 A1, cuyos contenidos se incorporan a la presente como referencias.

5 Además de los líquidos se toman también en consideración como sustancias/mezclas de sustancias de buena fluidez en el contexto de la presente solicitud los sólidos de buena fluidez, por ejemplo en forma de polvos, granu-
 10 dos o materiales microcompactados. Los sólidos mencionados pueden estar presentes en forma amorfa y/o cristalina y/o semicristalina. El tamaño de partícula de estos sólidos de buena fluidez se sitúa con preferencia entre 10 y 2000 μm , con preferencia especial entre 20 y 1000 μm y en especial entre 50 y 500 μm . Son especialmente preferi-
 15 dos los sólidos de buena fluidez, en los que por lo menos el 70 % en peso de las partículas, con preferencia por lo menos el 90 % en peso de las partículas tiene un tamaño de partícula inferior a 1000 μm , con preferencia inferior a 800 μm , con preferencia especial inferior a 400 μm .

15 En las sustancias de buena fluidez, que pueden contener uno o varios de los disolventes no acuosos mencionados previamente, pueden contener además otras sustancias activas elegidas con preferencia entre el grupo de los blanqueantes, activadores de blanqueo, polímeros, sustancias soporte (builder), tensioactivos, enzimas, electrolitos, tampones o sustancias para ajustar el pH, aromas, fragancias, colorantes, sustancias hidrotópicas, inhibidores de espuma, conservantes, sustancias activas antimicrobianas, germicidas, fungicidas, antioxidantes, inhibidores de corrosión del vidrio e inhibidores de corrosión.

20 La formulación está constituida con preferencia especial por dos productos de limpieza A y B líquidos, separados entre sí.

Sustancias soporte (builder)

25 Pertencen a las sustancias soporte en especial las zeolitas, los silicatos, los carbonatos, las sustancias soporte adicionales (co-builder) orgánicas y, cuando no haya objeciones ecológicas contra su utilización, también los fosfa-
 tos.

30 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, pero los valores espe-
 cialmente preferidos de x son el 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 el nombre comercial de Na-SKS. Son ejemplos de estos silicatos el Na-SKS-1 ($\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x\text{H}_2\text{O}$,
 35 kenaiita), 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).

40 Para los fines de la presente invención son especialmente indicados 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 los disilicatos sódicos $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ no solo β sino también δ 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 ($\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).

45 Los productos de limpieza líquidos A y/o B contienen con preferencia una porción ponderal del 0,1 al 20 % en peso, del 0,2 al 15 % en peso y en especial del 0,4 al 10 % en peso del silicato laminar cristalino de la fórmula $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, porcentajes referidos en cada caso al peso del producto de limpieza A o B en cuestión.

50 Pueden utilizarse también los silicatos sódicos amorfos, que tienen una proporción molar $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 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 tienen un comportamiento de disolución con prefe-
 rencia retardado y poseen propiedades detergentes secundarias. El comportamiento de disolución frente a los silicatos sódicos amorfos convencionales puede generarse de distintas maneras, por ejemplo con un tratamiento superficial, con la formulación, con la compactación/compresión o con un secado extremo. En el contexto de esta invención se entiende por el término "amorfo" que los silicatos sometidos a análisis por rayos X no muestran reflejos radiológicos nítidos, típicos de las sustancias cristalinas, sino que en cualquier caso presentan uno o varios máximos
 55 de los rayos X dispersados, que tienen una amplitud de varios grados del ángulo de difracción.

60 Como alternativa o en combinación con los silicatos sódicos amorfos recién nombrados pueden utilizarse silicatos amorfos según los rayos X, cuyas partículas de silicato pueden proporcionar máximos difusos o incluso nítidos en los ensayos de difracción electrónica. Esto se puede interpretar en el sentido de que los productos tienen regiones microcristalinas de un tamaño comprendido entre decenas y centenas de nm, siendo preferidos los valores como máximo de 50 nm y en especial como máximo de 20 nm. Estos silicatos radiológicamente amorfos tienen también una disolución retardada con respecto a los vidrios solubles convencionales. Son especialmente preferidos los silicatos amorfos compactados, los silicatos amorfos formulados y los silicatos radiológicamente amorfos secados de forma extrema.

65

Es preferido que este o estos silicatos, con preferencia silicatos alcalinos, con preferencia los disilicatos alcalinos cristalinos o amorfos, estén presentes en los productos de limpieza líquidos A y/o B en cantidades del 2 al 40 % en peso, con preferencia del 3 al 30 % en peso y en especial del 5 al 25 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso del correspondiente producto de limpieza A o B.

Obviamente es también posible la utilización de los fosfatos ya conocidos en general como sustancias soporte (builder), en el supuesto de que tal utilización no tenga que evitarse por razones de tipo ecológico. Entre el gran número de fosfatos que son productos comerciales, los más importantes para la industria de los detergentes y productos de limpieza son los fosfatos de metales alcalinos, con preferencia especial el trifosfato pentasódico o pentapotásico (tripolifosfato sódico o potásico).

Los fosfatos de metales alcalinos es la denominación genérica de las sales de metales alcalinos (en especial sódicas y potásicas) de los distintos ácidos fosfóricos, entre los que cabe distinguir entre el ácido metafosfórico (HPO_3)_n y el ácido ortofosfórico H_3PO_4 aparte de otros compuestos de peso molecular más elevado. Los fosfatos reúnen en sí varias ventajas: actúan como portadores alcalinos, evitan las deposiciones de cal sobre las partes (piezas) de las máquinas o las incrustaciones de cal en los tejidos y contribuyen además a aumentar la eficacia limpiadora.

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.

Si en el contexto de la presente solicitud se emplean fosfatos como sustancias detergentes y limpiadoras activas en los productos de limpieza líquidos A y/o B, 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 60 % en peso, con preferencia del 15 al 45 % en peso y en especial del 20 al 40 % en peso, porcentaje referido en cada caso al peso del producto de limpieza A o B.

Sustancias soporte complementarias (co-builder)

Como sustancias soporte complementarias orgánicas cabe mencionar en especial los policarboxilatos / ácidos policarboxílicos, policarboxilatos polímeros, ácido aspártico, poliacetales, dextrinas, otras sustancias soporte complementarias orgánicas y los fosfonatos. Estos grupos de productos se describen a continuación.

Como sustancias soporte o portadoras (builder) orgánicas solubles en agua se toman en consideración por ejemplo los ácidos policarboxílicos, que pueden utilizarse en forma de ácidos libres y/o en forma de sus sales sódicas, entendiéndose por ácidos policarboxílicos aquellos ácidos carboxílicos que tienen más de un grupo funcional ácido. Son ejemplos de ello el ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos de azúcar, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitrilotriacético (NTA), en el supuesto de que su utilización no sea objeto de objeciones ecológicas, así como las mezclas de los mismos.

Aparte de su acción soporte o portadora, los ácidos libres tienen también normalmente las propiedades de los componentes acidificadores y, por ello, sirven también para ajustar el pH de los detergentes o productos de limpieza a un valor mas bajo y moderado. En este apartado cabe mencionar en especial al ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico y cualquier mezcla de los mismos.

Como sustancia portadora (builder) se emplea con preferencia especial el ácido cítrico o las sales del ácido cítrico. Son preferidos según la invención los productos de combinación, caracterizados porque por lo menos uno de los productos de limpieza A o B contiene ácido cítrico o una sal de ácido cítrico y la porción del ácido cítrico o sal de ácido cítrico se sitúa entre el 0,2 y el 12 % en peso, con preferencia entre el 0,2 y el 8 % en peso y en especial entre el 0,2 y el 6 % en peso, porcentajes referidos al peso total del producto de limpieza.

Otra sustancia portadora (builder) especialmente preferida es el ácido metilglicinadiacético (MGDA). Es preferido según la invención que el producto de limpieza contenga el ácido metilglicinadiacético o una sal del ácido metilglicinadiacético y que el porcentaje en peso del ácido metilglicinadiacético o de la sal del ácido metilglicinadiacético se sitúe con preferencia entre el 0,2 y el 8 % en peso y en especial entre el 0,2 y el 6 % en peso.

Como sustancias soporte son también apropiados los policarboxilatos polímeros, tales son por ejemplo las sales de metales alcalinos del ácido poliacrílico o del ácido polimetacrílico, por ejemplo las que tienen pesos moleculares relativos comprendido entre 500 y 70000 g/mol.

Los pesos moleculares indicados de los policarboxilatos polímeros 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 penetración a través de gel (GPC), empleando para ello un detector UV. La medición se realiza empleando como patrón externo un ácido poliacrílico, que por su afinidad estructural con los polímeros analizados proporciona valores realistas de los pesos moleculares. Estos datos difieren notablemente de los datos de pesos

moleculares, en los que se emplean los ácidos poliestirenosulfónicos como patrón. Los pesos moleculares determinados frente a los ácidos poliestirenosulfónicos suelen ser por lo general mucho más elevados que los pesos moleculares indicados en este documento.

5 Son polímeros apropiados en especial los poliacrilatos, que tienen con preferencia un peso molecular comprendido entre 2000 y 20000 g/mol. Debido a su mejor solubilidad pueden ser preferidos dentro de este grupo los poliacrilatos de cadena corta, que tienen pesos moleculares comprendidos entre 2000 y 10000 g/mol y con preferencia especial entre 3000 y 5000 g/mol.

10 Son también apropiados los policarboxilatos copolímeros, en especial los del ácido acrílico con el ácido metacrílico y los de ácido acrílico o de 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. Sus pesos moleculares relativos, referidos 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.

15 El contenido de los policarboxilatos (co-)polímeros dentro de los detergentes o productos de limpieza se sitúa con preferencia entre el 0,1 y el 10 % en peso, con preferencia entre el 0,2 y el 8 % en peso, con preferencia especial entre el 0,4 y el 6 % en peso y en especial entre el 0,4 y el 4 % en peso.

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

25 Son también especialmente preferidos los polímeros biodegradables que tienen más de dos unidades monoméricas distintas, por ejemplo aquellos que, como monómeros, contienen sales del ácido acrílico y del ácido maleico y el alcohol vinílico o derivados de alcohol vinílico o que, como monómeros, contienen sales del ácido acrílico y del ácido 2-alquilalilsulfónico así como derivados de azúcar.

30 Otros co-polímeros preferidos son los que, como monómeros, contienen con preferencia la acroleína y el ácido acrílico/sales del ácido acrílico o bien acroleína y acetato de vinilo.

Cabe mencionar también como sustancias portadoras (builder) preferidas los ácidos aminodicarboxílicos polímeros, sus sales o sus compuestos previos de síntesis. Son especialmente preferidos el ácido poliaspártico y sus sales.

35 Otras sustancias portadoras (builder) apropiadas son los poliactetales, que pueden obtenerse por reacción de dialdehídos con ácidos policarboxílicos, que tienen de 5 a 7 átomos de C y por lo menos 3 grupos hidroxilo.

Los poliactetales preferidos se obtienen a partir de dialdehídos, por ejemplo glioxal, glutaraldehído, tereftalaldehído y sus mezclas, y de ácidos poliicarboxílicos, como son el ácido glucónico y/o el ácido glucoheptónico.

40 Otras sustancias soporte (builder) orgánicas adecuadas son las dextrinas, por ejemplo los oligómeros y polímeros de hidratos de carbono, que se pueden obtener por hidrólisis parcial de almidones. La hidrólisis puede realizarse por procesos habituales, por ejemplo, procesos catalizados por ácidos o por enzimas. Los productos de hidrólisis tienen con preferencia masas moleculares promedio comprendidas entre 400 y 500 000 g/mol. Es preferido un polisacárido que tenga un equivalente de dextrosa (DE) comprendido entre 0,5 y 40, en particular entre 2 y 30, siendo DE el índice habitual del efecto reductor de un polisacárido en comparación con la dextrosa, que posee un DE de 100. Es posible emplear no solo las maltodextrinas que tienen un DE entre 3 y 20 y jarabes de glucosa seca que tienen un DE entre 20 y 37, sino también las llamadas dextrinas amarillas y dextrinas blancas que tienen masas moleculares mayores, en el intervalo de 2 000 hasta 30 000 g/mol.

50 Los derivados oxidados de tales dextrinas son productos de reacción con oxidantes, que son capaces de oxidar por lo menos un grupo funcional alcohol del anillo de sacárido y convertirlo en un grupo funcional ácido carboxílico.

55 Los oxidisuccinatos y otros derivados de los disuccinatos, con preferencia los disuccinatos de etilendiamina, son también sustancias soporte complementarias adecuadas (co-builder). El N,N'-disuccinato de etilendiamina (EDDS), con preferencia en forma de sus sales sódicas o magnésicas. En este contexto son también preferidos los disuccinatos de glicerina y a los trisuccinatos de glicerina.

60 Otras sustancias soporte complementarias (co-builder) orgánicas utilizables son los ácidos hidroxicarboxílicos acetilados y sus sales, que pueden estar presentes en forma de lactona y que contienen al menos 4 átomos de carbono, por lo menos un grupo hidroxilo y como máximo dos grupos ácidos.

Por otro lado pueden utilizarse como sustancias portadoras (builder) todos los compuestos capaces de generar complejos con iones alcalinotérreos.

65 Enzimas

- Otro componente de la composición empleada como producto de limpieza son las enzimas. Pertenecen a ellas en especial las proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas, perhidrolasas u oxidorreductasas, así como con preferencia sus mezclas. Estas enzimas en principio son de origen natural; partiendo de las moléculas naturales se dispone de variantes mejoradas para el uso en productos de limpieza y detergentes, que por lo tanto se emplean de modo preferido. Los productos de limpieza o detergentes 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 mediante métodos ya conocidos, por ejemplo el procedimiento BCA o el procedimiento del biuret.
- Entre las proteasas son preferidas las del tipo subtilisina. Son ejemplos de ello las subtilisinas BPN' y Carlsberg y las formas de su evolución posterior, la proteasa PB92, las subtilisinas 147 y 309, la proteasa alcalina del *Bacillus lentus*, la subtilisina DY y las enzimas termitasa, proteinasa K y las proteasas TW3 y TW7 que pertenecen al grupo de las subtilasas, pero que en sentido estricto no pertenecen al grupo de las subtilisinas.
- Los ejemplos de amilasas que pueden utilizarse según la invención son las α -amilasas del *Bacillus licheniformis*, del *B. amyloliquefaciens*, del *B. stearothermophilus*, del *Aspergillus niger* y de *A. oryzae* así como los desarrollos ulteriores mejorados de las amilasas mencionadas previamente para el uso en productos de limpieza y detergentes. Por lo demás cabe destacar para esta finalidad la α -amilasa del *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) y la ciclodextrina-glucanotransferasa (CGTasa) del *B. agaradherens* (DSM 9948).
- Otros ejemplos de enzimas que pueden utilizarse según la invención son las lipasas o cutinasas, en especial por sus actividades de descomposición de triglicéridos, pero también por generar perácidos "in situ" a partir de sus compuestos previos de síntesis. Pertenecen a ellas, por ejemplo, las lipasas derivadas inicialmente de la *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) o sometidas a un desarrollo ulterior, en especial las que tienen la sustitución de aminoácidos D96L. Pueden utilizarse también, por ejemplo, las cutinasas que inicialmente se aislaron del *Fusarium solani pisi* y de la *Humicola insolens*. Pueden utilizarse también lipasas o cutinasas, cuyas enzimas de partida se aislaron inicialmente del *Pseudomonas mendocina* y del *Fusarium solani*.
- Pueden utilizarse también enzimas comprendidas dentro del término hemicelulasas. Pertenecen a ellas por ejemplo las mananasas, xantanoliasas, pectinaliasas (= pectinasas), pectinaesterasas, pectatoliasas, xiloglucanasas (= xilanasas), pululanasa y β -glucanasas.
- Para incrementar el efecto blanqueante pueden utilizarse según la invención las oxidorreductasas, por ejemplo oxidasas, oxigenasas, catalasas, peroxidasas, como son las halo-, cloro-, bromo-, lignina-, glucosa- o manganeso-peroxidasas, dioxigenasas o laccasas (fenoloxidasas, polifenoloxidasas). De modo más ventajoso pueden añadirse también con preferencia compuestos orgánicos, con especial aromáticos, que interaccionan con las enzimas, para intensificar la actividad de las oxidorreductasas en cuestión (intensificadores) o para garantizar el flujo de electrones en el caso de darse potenciales redox muy distintos entre las enzimas oxidantes y las suciedades (mediadores).
- Las enzimas pueden utilizarse en cualquier forma ya reconocida en el estado de la técnica. Entre ellas se encuentran por ejemplo las preparaciones sólidas que se obtienen por granulación, extrusión o liofilización o, en especial, los detergentes líquidos o en forma de geles, las soluciones de las enzimas, con mayor ventaja presentadas en la forma más concentrada posible, con bajo contenido de agua y/o provistas de estabilizadores.
- Como alternativa, las enzimas pueden encapsularse para la forma de presentación sólida o líquida, por ejemplo por secado de atomización o por extrusión de la solución enzimática junto con un polímero con preferencia natural o bien incorporarse a una forma de presentación de tipo cápsula, por ejemplo aquellas, en las que las enzimas están ocluidas dentro de un gel solidificado, o en las cápsulas de tipo núcleo-cáscara, en las que el núcleo enzimático está forrado con una capa protectora de recubrimiento que es impermeable al agua, al aire y/o a los productos químicos.
- En las capas de recubrimiento pueden alojarse también los ingredientes activos adicionales, por ejemplo estabilizadores, emulsionantes, pigmentos, blanqueantes o colorantes. Este tipo de cápsulas se fabrican por métodos de por sí conocidos, por ejemplo por granulación de agitación o en tambor o por procesos de lecho fluidizado. De modo más ventajoso, estos granulados soltarán poco polvillo, por ejemplo gracias a la aplicación de filmógenos poliméricos, y serán estables al almacenaje gracias al recubrimiento.
- También es posible confeccionar dos o más enzimas a la vez, de modo que un solo granulado posea varias actividades enzimáticas.
- Una proteína y/o enzima puede protegerse en especial durante el almacenaje contra el deterioro causado por ejemplo por la inactivación, la desnaturalización o la descomposición debidas por ejemplo a factores físicos, a la oxidación o la descomposición proteolítica. En la obtención microbiana de las proteínas y/o las enzimas es preferida en especial la inhibición de la proteólisis, sobre todo cuando los productos también contienen proteasas. Los detergentes o productos de limpieza pueden contener estabilizadores para esta finalidad; la aportación de tales agentes constituye una forma de ejecución preferida de la presente invención.

Un grupo de estabilizadores es el formado por los inhibidores reversibles de proteasas. A menudo se emplean para ello el clorhidrato de la benzamidina, el bórax, los ácidos bóricos, los ácidos borónicos o sus sales o ésteres, entre ellos sobre todo los derivados provistos de grupos aromáticos, por ejemplo los ácidos fenilborónicos sustituidos en posición orto, meta o para, en especial el ácido 4-formilfenil-borónico, o bien las sales y ésteres de los compuestos mencionados. Para este fin se emplean también aldehídos peptídicos, es decir, oligopéptidos que tienen un extremo C reducido, en especial los que obtienen a partir de 2-50 monómeros. Entre los inhibidores peptídicos reversibles de proteasas cabe mencionar entre otros el ovomucoide y la leupeptina. Son también apropiados para ello los inhibidores peptídicos específicos reversibles de la proteasa subtilisina así como las proteínas de fusión de proteasas e inhibidores peptídicos específicos.

Otros estabilizadores enzimáticos son los aminoalcoholes, por ejemplo la mono-, di- trietanol- y -propanol-amina y sus mezclas, los ácidos carboxílicos alifáticos de hasta C₁₂, por ejemplo el ácido succínico, otros ácidos dicarboxílicos o sales de dichos ácidos. Son también indicados para este fin los alcoxilatos de amidas de ácidos grasos con grupos terminales cerrados. También algunos ácidos orgánicos empleados como sustancias soporte (builder), como los descritos en el documento WO 97/18287, pueden utilizarse adicionalmente para estabilizar enzimas presentes en la formulación.

Los alcoholes alifáticos de bajo peso molecular, sobre todo los polioles, por ejemplo la glicerina, el etilenglicol, propilenglicol, sorbita o difosfato de glicerina son otros estabilizadores enzimáticos empleados con frecuencia para contrarrestar los factores físicos. Se emplean también sales cálcicas y/o magnésicas, por ejemplo el acetato cálcico o el formiato cálcico.

Los oligómeros de poliamidas o los compuestos poliméricos, como la lignina, los copolímeros vinílicos solubles en agua o los éteres de celulosa, los polímeros acrílicos y/o las poliamidas estabilizan las preparaciones enzimáticas entre otros contra los factores físicos o las oscilaciones del pH. Los polímeros que contienen N-óxidos de poliaminas actúan al mismo tiempo como estabilizadores enzimáticos y como inhibidores de la transferencia de color. Otros estabilizadores poliméricos son los polioxialquilenos C₈-C₁₈ lineales. También los alquilpoliglicósidos pueden estabilizar a los componentes enzimáticos de los productos de la invención y pueden intensificar adicionalmente su acción. Los compuestos nitrogenados reticulados cumplen con preferencia una doble función: como agentes de liberación de suciedad (soil-release) y como estabilizadores enzimáticos. Un polímero hidrófobo no iónico estabilizará en especial una celulosa que también esté presente.

Los reductores y antioxidantes aumentan la estabilidad de las enzimas contra la descomposición oxidante; para ello son habituales por ejemplo los reductores azufrados, por ejemplo el sulfito sódico y el azúcar reductor.

Se utilizan con preferencia especial combinaciones de estabilizadores, por ejemplo de polioles, ácido bórico y/o bórax, combinaciones de ácido bórico o borato con sales reductoras y ácido succínico u otros ácidos dicarboxílicos o la combinación de ácido bórico o borato con polioles o compuestos poliamino y con sales reductoras. La acción de los estabilizadores péptido-aldehído se intensifica de modo favorable por la combinación con ácido bórico y/o derivados de ácido bórico y polioles y todavía más con la acción adicional de cationes bivalentes, por ejemplo de iones calcio.

Otro compuesto que se utiliza con preferencia especial para estabilizar las formulaciones enzimáticas es el sulfato potásico (K₂SO₄).

Tal como se ha mencionado en la introducción, la porción ponderal de las enzimas dentro del peso total del producto de limpieza líquido A se sitúa entre el 0,1 y el 10 % en peso. En los productos especialmente preferidos de combinación, la porción ponderal de la enzima dentro del peso total del producto de limpieza A se sitúa entre el 0,2 y el 9 % en peso y en especial entre el 0,5 y el 8 % en peso.

Aunque el producto de limpieza líquido B puede contener también, obviamente, enzimas, es preferido que el contenido de enzimas del producto de limpieza B se sitúe en un valor inferior al 2 % en peso, con preferencia inferior al 1 % en peso, con preferencia especial inferior al 0,5 % en peso y en especial inferior al 0,1 % en peso. Los procedimientos especialmente preferidos de la invención están caracterizados porque el producto de limpieza líquido B no contiene enzimas.

Se emplean con preferencia una o varias enzimas y/o formulaciones de enzimas, con preferencia formulaciones sólidas o líquidas de proteasas y/o de amilasas. En una forma de ejecución especialmente preferida, el producto de limpieza líquido A contiene una combinación de formulaciones de proteasas y amilasas.

Disolventes

Como componente adicional, los productos de limpieza A y/o B contienen un disolvente. En la forma más simple de ejecución, este disolvente es exclusivamente agua.

Los disolventes orgánicos preferidos proceden por ejemplo de los grupos de los monoalcoholes, dioles, trioles o polioles, de los éteres, ésteres y/o amidas. Son especialmente preferidos los disolventes orgánicos solubles en agua, dichos disolventes "solubles en agua" en el sentido de la presente solicitud son aquellos disolventes que a temperatura ambiente son totalmente solubles en agua, es decir, sin lagunas de mezcla.

5 Los disolventes orgánicos preferidos proceden con preferencia del grupo de los alcoholes mono- o polivalentes, alcanolaminas o glicoléteres, en el supuesto de que sean miscibles con agua en el intervalo de concentraciones indicado. Los disolventes se eligen con preferencia entre el etanol, n- o i-propanol, butanoles, glicol, propano- o
10 butanodiol, glicerina, diglicol, propil- o butildiglicol, hexilenglicol, metiléter del etilenglicol, etiléter del etilenglicol, propiléter del etilenglicol, mono-n-butiléter del etilenglicol, metiléter del dietilenglicol, etiléter del dietilenglicol, metil-,
-etil- o -propiléter del propilenglicol, metil-, o -etiléter del dipropilenglicol, Metoxi-, etoxi- o butoxitriglicol, 1-butoxi-etoxi-
2-propanol, 3-metil-3-metoxibutanol, t-butiléter del propilenglicol y las mezclas de estos disolventes.

15 Han demostrado ser especialmente eficaces en lo que respecta a la eficacia limpiadora y, a su vez, en lo que respecta a la eficacia limpiadora de suciedades blanqueables, en especial de las manchas de té, los disolventes orgánicos del grupo de las aminas y/o alcanolaminas orgánicas.

20 Como aminas orgánicas son preferidas en especial las alquilaminas primarias y secundarias, las alquilenaminas y las mezclas de estas aminas orgánicas. Pertenecen al grupo de las alquilaminas primarias preferidas la monometilamina, monoetilamina, monopropilamina, monobutilamina, monopentilamina y ciclohexilamina. Pertenecen al grupo de las alquilaminas secundarias preferidas en especial la dimetilamina.

25 Son alcanolaminas preferidas en especial las alcanolaminas primarias, secundarias y terciarias y sus mezclas. Las alcanolaminas primarias especialmente preferidas son la monoetanolamina (2-aminoetanol, MEA), monoisopropanolamina, dietiletanolamina (2-(dietilamino)-etanol). Son alcanolaminas secundarias especialmente preferidas la dietanolamina (2,2'-iminodietanol, DEA, bis(2-hidroxi-etil)amina), N-metil-dietanolamina, N-etil-dietanolamina, la diisopropanolamina y la morfolina. Las alcanolaminas terciarias especialmente preferidas son la trietanolamina y la triisopropanolamina.

30 Las variantes del procedimiento especialmente eficaces se caracterizan porque el producto de limpieza líquido A y/o el producto de limpieza líquido B contiene un disolvente del grupo de los disolventes orgánicos, dicho disolvente orgánico será con preferencia una amina orgánica y/o una alcanolamina orgánica, con preferencia la etanolamina.

35 Si los productos de limpieza A y/o B aparte de la amina orgánica contienen también agua, entonces serán preferidos los procedimientos de la invención, en los que la proporción ponderal entre el agua y la amina orgánica y/o la alcanolamina dentro del producto de limpieza A o B se sitúa en un valor superior a 1:1, con preferencia un valor superior a 2:1 y en especial superior a 5:1.

40 Los productos de limpieza A y/o B especialmente preferidos contienen entre el 0,1 y el 10 % en peso, con preferencia entre el 0,5 y el 8 % en peso y en especial entre el 1,5 y el 6 % en peso de un disolvente orgánico del grupo de las aminas y de las alcanolaminas orgánicas, porcentajes referidos al peso total del producto de limpieza en cuestión. Son especialmente preferidos los procedimientos de la invención, en los que el producto de limpieza líquido B tiene una porción ponderal de un disolvente orgánico del grupo de las aminas y de las alcanolaminas orgánicas comprendida entre el 0,1 y el 10 % en peso, con preferencia entre el 0,5 y el 8 % en peso y en especial entre el 1,5 y
45 6 % en peso, porcentajes referidos al peso total del producto de limpieza B, mientras que la porción ponderal de disolvente orgánico del grupo de las aminas y alcanolaminas orgánicas dentro del producto de limpieza A se sitúa con preferencia en un valor inferior al 5 % en peso, con preferencia inferior al 3 % en peso, con preferencia especial inferior al 1 % en peso y con preferencia muy especial inferior al 0,1 % en peso, porcentajes referidos al peso total del producto de limpieza A, y en especial el producto de limpieza A no contendrá ningún disolvente orgánico del
50 grupo de las aminas y alcanolaminas orgánicas.

Viscosidad

55 En lo tocante a la facilidad de dosificación han demostrado ser ventajosos aquellos productos de limpieza que tienen una viscosidad superior a 10000 mPas, con preferencia con preferencia superior a 50000 mPas y en especial superior a 100000 mPas. Según la invención son, pues, preferidas aquellas formulaciones, en las que la viscosidad (medida en un viscosímetro Brookfield LVT-II, a 20°C, con la varilla 3 girando a 20 rpm) de por lo menos uno de los productos de limpieza A o B se sitúa entre 200 y 10000 mPas, con preferencia entre 500 y 7000 mPas y en especial entre 1000 y 4000 mPas. La viscosidad de los detergentes o productos de limpieza especialmente preferidos (medida en un viscosímetro Brookfield LVT-II, a 20°C, con la varilla 3 girando a 20 rpm) se sitúa por encima de 500 mPas, con preferencia por encima de 1000 mPas y en especial por encima de 2000 mPas.

65 Para alcanzar la viscosidad deseada en los productos de limpieza se añade a estos productos con preferencia espesantes, en especial espesante elegidos entre el grupo del agar-agar, carragenano, tragacanto, goma arábiga, alginatos, pectinas, poliosas, harina de guar, harina de algarroba, almidones, dextrinas, gelatinas, caseína, carboxi-

5 metilcelulosa, éter de flor de harina, compuestos poliacrílicos y polimetacrílicos, polímeros vinílicos, ácidos policarboxílicos, poliéteres, poliiminas, poliamidas, ácidos polisilícicos, minerales de arcilla, como la montmorillonita, zeolitas y ácidos silícicos, obteniéndose resultados especialmente buenos cuando los productos de limpieza contienen el espesante en cantidad comprendidas entre el 0,1 y el 8 % en peso, con preferencia entre el 0,2 y el 6 % en peso y con preferencia especial entre el 0,4 y el 4 % en peso, porcentajes referidos al peso total del producto de limpieza.

10 Los polímeros de origen natural, que se emplean como espesantes en el contexto de la presente invención, son por ejemplo, tal como se acaba de mencionar, el agar-agar, carragenano, tragacanto, goma arábiga, alginatos, pectinas, poliosas, harina de guar, harina de algarroba, almidones, dextrinas, gelatinas y caseína.

15 Los materiales naturales modificados proceden sobre todo del grupo de los almidones y celulosas modificados, por ejemplo cabe mencionar aquí la carboximetilcelulosa y otros éteres de celulosa, la hidroxietil- y -propilcelulosa y el éter de flor de harina.

20 Un gran grupo de espesantes, que se emplean ampliamente en los más diversos sectores, son los polímeros totalmente sintéticos, por ejemplo los compuestos poliacrílicos y polimetacrílicos, los polímeros vinílicos, los ácidos policarboxílicos, los poliéteres, las poliiminas, poliamidas y poliuretanos. Los espesantes de estos grupos de sustancias son productos comerciales fácilmente asequibles y se comercializan por ejemplo con los nombres comerciales de Acusol[®] 820 (copolímero de ácido acrílico y éster de ácido metacrílico con (alcohol estearílico-20-EO), al 30% en agua, Rohm & Haas), Dapral[®] GT-282-S (alquilpoliglicoléter, Akzo), Deuterol[®] Polymer-11 (copolímero de ácido dicarboxílico, Schöner GmbH), Deuteron[®] XG (heteropolisacárido aniónico basado en la β-D-glucosa, D-manosa, ácido D-glucurónico, Schöner GmbH), Deuteron[®] XN (polisacárido no iónico, Schöner GmbH), Dicylan[®] Verdicker-O (aducto de óxido de etileno, al 50% en agua/isopropanol, Pfersse Chemie), EMA[®] 81 y EMA[®] 91 (copolímeros de etileno-anhídrido maleico, Monsanto), Verdicker-QR-1001 (emulsión de poliuretano, al 19-21 % en agua/diglicoléter, 25 Rohm & Haas), Mirox[®] AM (dispersión de copolímeros de ácido acrílico-éster acrilato aniónico, al 25% en agua, Stockhausen), SER-AD-FX-1100 (polímero de uretano hidrófobo, Servo Delden), Shellflo[®]-S (polisacárido de peso molecular elevado, estabilizado con formaldehído, Shell) y el Shellflo[®]-XA (biopolímero de xantano, estabilizado con formaldehído, Shell).

30 **Blanqueantes**

Los productos de limpieza pueden contener además blanqueantes, pero en lo que respecta al contenido de blanqueante del producto de limpieza A y B cabe distinguir entre dos variantes preferidas.

35 En una primera forma preferida de ejecución, el contenido de blanqueante de los productos de limpieza líquidos A y B se elige bajo y se sitúa con preferencia por debajo del 2 % en peso. De modo sorprendente, con la ejecución del procedimiento se consigue una eficacia limpiadora incluso cuando se emplean productos de limpieza de bajo contenido de blanqueante que es comparable con la eficacia limpiadora de productos de limpieza que tienen un contenido elevado de blanqueante. Pero, prescindiendo de los blanqueantes se consigue reducir los costes de fabricación y al mismo tiempo disponer de mayor libertad en el momento de componer la formulación.

40 Es especialmente preferido que el contenido de blanqueante de los productos de limpieza A y B se sitúe en cada caso por debajo del 2 % en peso, con preferencia por debajo del 1 % en peso, con mayor preferencia por debajo del 0,5 % en peso y en especial por debajo del 0,1 % en peso. Son preferidos en especial los procedimientos, en los que los productos de limpieza A y B no contienen blanqueantes.

45 En una segunda forma preferida de ejecución, los productos de limpieza A y/o B contienen blanqueantes, en los que el producto de limpieza B tiene un contenido de blanqueante entre el 0,1 y el 15 % en peso. Por lo demás es preferido que el contenido de blanqueante del producto de limpieza B se sitúe entre el 0,5 y el 15 % en peso, con preferencia entre el 2,0 y el 15 % en peso, con preferencia especial entre el 3 y el 12 % en peso y en especial entre el 5 y el 10 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto de limpieza B. El contenido de blanqueante del producto de limpieza A de esta forma de ejecución se sitúa con preferencia por debajo del 2 % en peso, con preferencia por debajo del 1 % en peso, con mayor preferencia por debajo del 0,5 % en peso y en especial por debajo del 0,1 % en peso. Es especialmente preferido que el producto de limpieza A no contenga blanqueantes.

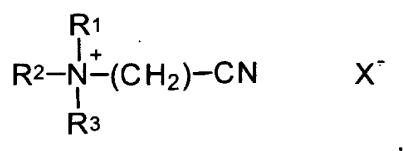
50 Aparte del H₂O₂ pertenecen al grupo de los blanqueantes, por ejemplo, las sustancias que que en agua desprenden H₂O₂: el percarbonato sódico, el perborato sódico tetrahidratado y el perborato sódico monohidratado. Otros blanqueantes son por ejemplo los peroxipirofosfatos, los citratos perhidratados y las sales perácido que liberan H₂O₂ o los perácidos, por ejemplo el ácido perbenzoico, el ácido peroxoftálico, el ácido diperazelaico, el ftaliminoperácido o el ácido diperdodecanodioico.

60 Los blanqueantes orgánicos típicos son los peróxidos de diacilo, por ejemplo el peróxido de dibenzoílo. Otros blan-

queantes 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- α -naftoico y el monoperftalato magnésico, (b) los peroxiácidos alifáticos o alifáticos sustituidos, por ejemplo el ácido peroxiláurico, el ácido peroxiesteárico, el ácido ϵ -ftalimidoperoxicaprico [ácido ftaliminoperoxihexanoico (PAP)], el ácido o-carboxibenzamidoperoxicaprico, el ácido N-nonenilamidoperadípico y los N-nonenilamidopersuccinatos y (c) los ácidos peroxidicarboxílicos alifáticos y aralifáticos, por ejemplo el ácido 1,12-diperoxicarboxílico, 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).

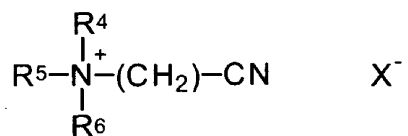
Si los productos de limpieza A y/o B contienen blanqueantes, entonces se emplearán además con preferencia activadores de blanqueo. Como activadores de blanqueo pueden utilizarse compuestos, que en las condiciones de perhidrólisis generan ácidos peroxocarboxílicos alifáticos, que tienen con preferencia 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 tetraacetil-etilenodiamina (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-acilimididas, en especial la N-nonanoilsuccinimida (NOSI), los fenol-sulfonatos 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.

Otros activadores de blanqueo que se emplean con preferencia en el marco de la presente solicitud son los compuestos del grupo de los nitrilos catiónicos, en especial los nitrilos catiónicos de la fórmula



en la que R^1 significa -H, - CH_3 , un resto alquilo o alqueno C_{2-24} , un resto alquilo o alqueno C_{2-24} sustituido por lo menos por un sustituyente del grupo -Cl, -Br, -OH, - NH_2 , -CN; un resto alquil- o alquenoil-arilo que tiene un resto alquilo C_{1-24} , o un resto alquil- o alquenoil-arilo sustituido por un resto alquilo C_{1-24} y por lo menos otro sustituyente sobre el anillo aromático; R^2 y R^3 con independencia entre sí se eligen entre - $\text{CH}_2\text{-CN}$, - CH_3 , - $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, - $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$, - $\text{CH}_2\text{-OH}$, - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, - $\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$, - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, - $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$, - $\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ y $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O})_n\text{H}$ en el que n es el número 1, 2, 3, 4, 5 ó 6 y X es un anión.

Es especialmente preferido un nitrilo catiónico de la fórmula



en la que R^4 , R^5 y R^6 con independencia entre sí se eligen entre - CH_3 , - $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, - $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$, además R^4 puede ser también -H y X es un anión, pero se aplica con preferencia que $\text{R}^5 = \text{R}^6 = -\text{CH}_3$ y en especial $\text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = -\text{CH}_3$ y son especialmente preferidos los compuestos de las fórmulas $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2\text{-CN})\text{X}^-$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_2\text{-CN})\text{X}^-$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_2\text{-CN})\text{X}^-$, $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3))_3\text{N}^+(\text{CH}_2\text{-CN})\text{X}^-$ o $(\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_2\text{-CN})\text{X}^-$ siendo especialmente preferido a su vez entre el grupo de estas sustancias el nitrilo catiónico de la fórmula $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2\text{-CN})\text{X}^-$ en la que X^- significa un anión elegido entre el grupo formado por el cloruro, bromuro, yoduro, hidrogenosulfato, metosulfato, p-toluenosulfonato (tosilato) y xilenosulfonato.

Como activadores de blanqueo pueden utilizarse también compuestos que, en condiciones de perhidrólisis, libran ácidos peroxocarboxílicos alifáticos con preferencia de 1 a 10 átomos de C, en especial de 2 a 4 átomos de C y/o eventualmente ácidos perbenzoicos sustituidos. Son apropiadas 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 tetraacetil-etilenodiamina (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-acilimididas, en especial la N-nonanoilsuccinimida (NOSI), los fenol-sulfonatos 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, metilsulfato de N-cetil-morfolinio-acetonitrilo (MMA) y la sorbita y la manita

5 acetiladas o bien sus mezclas (SORMAN), los derivados de azúcar acetilados, en especial la pentaacetilglucosa (PAG), la pentaacetilfructosa, la tetraacetilxilosa y la octaacetil-lactosa así como la glucamina y la gluconolactona acetiladas y eventualmente alquiladas sobre N, y/o las lactamas aciladas sobre N, por ejemplo la N-benzoilcaprolactama. Se emplean también eventualmente con preferencia los acilacetatos y las acil-lactamas sustituidos hidrófilos. Pueden utilizarse también combinaciones de varios activadores de blanqueo.

10 En el supuesto de que además de los nitrilquats se empleen otros activadores de blanqueo, entonces se emplearán con preferencia los activadores de blanqueo del grupo de las alquilenodiaminas aciladas varias veces, en especial la tetraacetiletlenodiamina (TAED), las N-acilimidadas, en especial la N-nonanoilsuccinimida (NOSI), los fenolsulfonatos acilados, en especial el n-nonanoil- o el isononanoiloxibencenosulfonato (n- o iso-NOBS), el metilsulfato de N-metil-morfolinio-acetonitrilo (MMA).

15 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 complejos saleno o complejos carbonilo de Mn, Fe, Co, Ru o Mo. Como catalizadores de blanqueo pueden utilizarse también complejos de Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V y Cu con ligandos trípede que contienen N así como los complejos amínicos de Co, Fe, Cu y Ru.

20 Se emplean complejos de metales de transición que intensifican el blanqueo, en especial los que tienen átomos centrales de Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti y/o Ru, elegidos con preferencia entre el grupo de las sales y/o complejos de manganeso y/o de cobalto, con preferencia especial los complejos de cobalto(amino), los complejos de cobalto(acetato), los complejos de cobalto(carbonilo), los cloruros de cobalto o de manganeso, el sulfato de manganeso.

25 Han demostrado ser especialmente eficaces para el uso en el procedimiento los blanqueantes clorados. Pertenecen al grupo de estos blanqueantes por ejemplo las N-bromo- y N-cloroamidas heterocíclicas, 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. Pertenecen también a este grupo de blanqueantes los compuestos de hidantoína, por ejemplo la 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína.

30 Son preferidas las formulaciones, en las que el producto de limpieza B contiene del 0,1 al 20 % en peso de un blanqueante clorado.

Tensioactivos

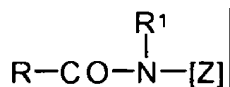
35 Se cuentan en el grupo de los tensioactivos los tensioactivos no iónicos, los aniónicos, los catiónicos y los anfóteros.

40 Como tensioactivos no iónicos pueden utilizarse todos los tensioactivos no iónicos que los expertos ya conocen. Como tensioactivos no iónicos son apropiados por ejemplo los alquilglicósidos de la fórmula general RO(G)_x, en la que R significa un resto alifático primario de 8 a 22 átomos de C, con preferencia de 12 a 18 átomos de C, lineal o ramificado con metilo, en especial ramificado con metilo en posición 2, y G es el símbolo de una unidad de glicosa de 5 ó 6 átomos de C, es con preferencia el símbolo de la glucosa. El grado de oligomerización x, que indica la distribución de los monoglicósidos y los oligoglicósidos, es un número discrecional entre 1 y 10; x se sitúa con preferencia entre 1,2 y 1,4.

45 Otro grupo de tensioactivos no iónicos empleados con preferencia, que pueden utilizarse como tensioactivos no iónicos únicos o como combinación de varios tensioactivos no iónicos, son los ésteres de alquilo (que tienen con preferencia de 1 a 4 átomos de carbono en la cadena alquilo) de ácidos grasos alcoxilados, con preferencia etoxilados o etoxilados y propoxilados.

50 Pueden ser también apropiados los tensioactivos no iónicos del tipo óxido de amina, por ejemplo el óxido de N-cocoalquil-N,N-di-metilamina y el óxido de N-seboalquil-N,N-dihidroxietilamina y del tipo alcanolamidas de ácidos grasos. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos se sitúa con preferencia en un valor no superior a la de los alcoholes grasos etoxilados, en especial no superior a la mitad de estos últimos.

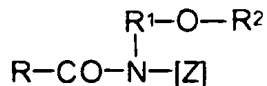
55 Otros tensioactivos apropiados son las amidas de los ácidos polihidrograsos de la fórmula



60 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 polihidroalquilo lineal o ramificado, de 3 a 10 átomos de carbono y de 3 a 10 grupos hidroxilo. Las amidas de ácidos polihidrograsos son compuestos conocidos, que normalmente se obtiene por aminación reductora de un azúcar reductor con amoníaco, una alquilamina o una

alcanolamina y posterior acilación con un ácido graso, un éster de alquilo de ácido graso o un cloruro de ácido graso.

Pertencen también al grupo de las amidas de ácidos polihidroxi grasos los compuestos de la fórmula



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 arileno 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 polihidroxi alquilo lineal, cuya cadena alquilo está sustituida por lo menos por dos grupos hidroxilo, o derivados alcoxilados, con preferencia etoxilados o propoxilados, de este resto.

[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 polihidroxi grasos deseadas.

Como tensioactivos preferidos se emplean los tensioactivos no iónicos de espumación débil. Los detergentes y productos de limpieza, sobre todo los detergentes para máquinas lavavajillas, contienen con preferencia especial tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes etoxilados. En calidad de 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 cada mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede ser lineal o, con preferencia, estar ramificado con un metilo en posición 2 o bien puede contener una mezcla de restos lineales o ramificados con metilo, como ocurre normalmente en los restos oxoalcohol. Pero son preferidos en especial los etoxilatos de alcoholes que tienen restos lineales de alcoholes de origen natural, que tienen de 12 a 18 átomos de C, p.ej. de los alcoholes de coco, de palma, los alcoholes grasos de sebo o el alcohol oleílico y que en promedio tienen de 2 a 8 moles de EO por cada mol de alcohol. Entre los alcoholes etoxilados preferidos se encuentran por ejemplo los alcoholes C₁₂₋₁₄ que tienen 3 EO ó 4 EO, los alcoholes C₉₋₁₁ que tienen 7 EO, los alcoholes C₁₃₋₁₅ que tienen 3 EO, 5 EO, 7 EO u 8 EO, los alcoholes C₁₂₋₁₈ que tienen 3 EO, 5 EO ó 7 EO y las mezclas de los mismos, por ejemplo las mezclas de alcoholes C₁₂₋₁₄ que tienen 3 EO y alcoholes C₁₂₋₁₈ que tienen 5 EO. Los grados de etoxilación indicados son valores promedio estadístico que, para un producto especial, pueden adoptar un valor entero o fraccionario. Los etoxilatos de alcoholes preferidos presentan 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 EO. Son ejemplos de ello los alcoholes sebo que tienen 14 EO, 25 EO, 30 EO ó 40 EO.

Con preferencia especial se emplean, pues, los tensioactivos no iónicos etoxilados, que se obtienen a partir de monohidroxi alcanoles C₆₋₂₀ o (alquil C₆₋₂₀)-fenoles o alcoholes grasos C₁₆₋₂₀ y más de 12 moles de óxido de etileno, con preferencia más de 15 moles y en especial más de 20 moles de óxido de etileno por cada mol de alcohol. Un tensioactivo no iónico especialmente preferido se obtiene a partir de un alcohol graso de cadena lineal que tiene de 16 a 20 átomos de carbono (alcohol C₁₆₋₂₀), con preferencia un alcohol C₁₈ y por lo menos 12 moles de óxido de etileno, con preferencia por lo menos 15 moles y en especial por lo menos 20 moles. Entre ellos son especialmente preferidos los llamados etoxilatos de distribución estrecha ("narrow range ethoxylates").

Con preferencia especial se utilizan también combinaciones de uno o varios alcoholes grasos de sebo con 20 - 30 moles de EO y antiespumantes 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.

Son tensioactivos no iónicos adecuados, que tienen un punto de fusión o de reblandecimiento dentro del intervalo de temperaturas mencionado, por ejemplo los tensioactivos no iónicos de espumación débil, que a temperatura ambiente pueden ser sólidos o muy viscosos. Si se emplean tensioactivos no iónicos, que son muy viscosos a temperatura ambiente, entonces es preferido que tengan una viscosidad superior a 20 Pa·s, con preferencia superior a 35 Pa·s y en especial superior a 40 Pa·s. Son preferidos también los tensioactivos no iónicos, que tienen una consistencia cerosa a temperatura ambiente.

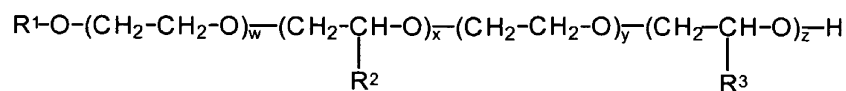
Se emplean también con preferencia especial los tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados, con preferencia especial del grupo de los alcoholes alcoxilados mixtos y en especial del grupo de los tensioactivos no iónicos EO-AO-EO.

Los tensioactivos no iónicos sólidos a temperatura ambiente tienen con preferencia unidades de óxido de propileno en su molécula. Estas unidades PO pueden alcanzar una cantidad de hasta el 25 % en peso, con preferencia especial hasta el 20 % en peso y en especial hasta el 15 % del peso total del tensioactivo no iónico. Los tensioactivos no iónicos especialmente preferidos son los monohidroxicanolos o alquifenoles etoxilados, además del polioxietileno-polioxipropileno tienen unidades de copolímeros de bloques. La porción de alcohol o de alquifenol en estas moléculas de tensioactivos no iónicos es una cantidad con preferencia superior al 30 % en peso, con preferencia especial superior 50 % en peso y en especial superior 70 % del peso total de dichos tensioactivos no iónicos. Los detergentes preferidos se caracterizan porque contienen tensioactivos no iónicos etoxilados y propoxilados, en los que las unidades óxido de propileno dentro de la molécula están presentes en una cantidad de hasta el 25 % en peso, con preferencia de hasta el 20 % en peso y en especial de hasta el 15 % del peso total del tensioactivo no iónico.

Los tensioactivos que se emplean con preferencia pertenecen al grupo de los tensioactivos no iónicos alcoxilados, en especial de los alcoholes primarios etoxilados y a las mezclas de dichos tensioactivos con tensioactivos de estructura más compleja, como son los tensioactivos de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (tensioactivos (PO/EO/PO)). Estos tensioactivos no iónicos (PO/EO/PO) se caracterizan además por un buen control de la espuma.

Otros tensioactivos no iónicos de punto de fusión superior a la temperatura ambiente, que pueden utilizarse con preferencia especial, contienen del 40 al 70% de una mezcla de polímeros de bloques de polioxipropileno/polioxietileno/polioxi-propileno, que contiene un 75 % en peso un copolímeros de bloques inversos de polioxietileno y polioxipropileno con 17 moles de óxido de etileno y 44 moles de óxido de propileno y un 25 % en peso 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 por cada mol de trimetilolpropano.

Como tensioactivos no iónicos especialmente preferidos han dado buenos resultados en el marco de la presente invención los tensioactivos no iónicos de espumación débil, que contienen unidades óxido de etileno y óxido de alquileno alternadas. Entre ellos son preferidos a su vez los tensioactivos que tienen bloques EO-AO-EO-AO, en cuyo caso de uno a diez grupos EO o AO están unidos entre sí, antes de que se continúe con un bloque de los grupos restantes. Para ello son preferidos los tensioactivos no iónicos de la fórmula general



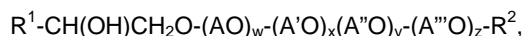
en la que R¹ significa un resto alquilo o alquileno C₆₋₂₄ saturado, monoinsaturado o poliinsaturado, lineal o ramificado; cada grupo R² o R³ se elige con independencia entre -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, CH(CH₃)₂ y los subíndices w, x, y, z significan con independencia entre sí números enteros de 1 a 6.

Los tensioactivos no iónicos preferidos de la fórmula anterior pueden obtenerse por métodos ya conocidos a partir de los correspondientes alcoholes R¹-OH y óxidos de etileno o de alquileno. El resto R¹ de la fórmula anterior puede variar en función del origen del alcohol. Si se recurre a fuentes naturales, entonces 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. los alcoholes de coco, de palma, los alcoholes grasos de sebo o el alcohol oleílico. Los alcoholes procedentes de fuentes sintéticas mezclas, por ejemplo los alcoholes de Guerbet o los restos ramificados con metilo en posición 2 o los restos lineales y ramificados con metilo, como suele ocurrir en los restos de los oxoalcoholes. Con independencia del tipo de alcohol empleado para la fabricación de los tensioactivos no iónicos que están presentes en los detergentes, son preferidos los tensioactivos no iónicos en los que R¹ en la fórmula anterior 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 óxido de alquileno, que está presente en los tensioactivos no iónicos preferidos alternando con la unidad óxido de etileno, aparte del óxido de propileno se toma en consideración en especial el óxido de butileno. Pero son también apropiados otros óxidos de alquileno, en los que R² o R³ con independencia entre sí se eligen entre -CH₂CH₂-CH₃ y -CH(CH₃)₂. Se utilizan con preferencia los tensioactivos no iónicos de la fórmula anterior, en los que R² o R³ significan un resto -CH₃, w y x con independencia entre sí adoptan valores de 3 ó 4 e "y" y z con independencia entre sí adoptan valores de 1 ó 2.

Resumiendo, son tensioactivos no iónicos especialmente preferidos aquellos que tienen un resto alquilo C₉₋₁₅ con 1 - 4 unidades de óxido de etileno, después de las cuales se colocan 1 - 4 unidades de óxido de propileno, después de las cuales se colocan 1 - 4 unidades de óxido de etileno, después de las cuales se colocan 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



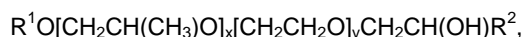
en la que R^1 y R^2 con independencia entre sí significan un resto alquilo o alqueniilo C_{2-40} saturado, mono- o poliinsaturado, de cadena lineal o ramificada; A, A', A'' y A''' con independencia entre sí significan un resto elegido entre el grupo formado por $-\text{CH}_2\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3)$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3)\text{-CH}_2$ y $-\text{CH}_2\text{-CH(CH}_2\text{-CH}_3)$; y w, x, "y" y z adoptan valores entre 0,5 y 90, pudiendo x, "y" y/o z ser incluso el número 0.

Son especialmente preferidos los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) de grupos terminales cerrados, que se ajustan a la fórmula



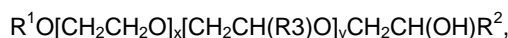
y además de un resto R^1 , que significa un resto hidrocarburo alifático o aromático, saturado o insaturado, lineal o ramificado, que tiene de 2 a 30 átomos de carbono, con preferencia de 4 a 22 átomos de carbono, poseen también un resto hidrocarburo R^2 alifático o aromático, saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 30 átomos de carbono, adoptando x valores entre 1 y 90, con preferencia valores entre 30 y 80 y en especial valores entre 30 y 60.

Son especialmente preferidos los tensioactivos de la fórmula



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 lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y x adopta valores entre 0,5 y 1,5 mientras que "y" adopta un valor por lo menos de 15.

Son también especialmente preferidos los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) de grupos terminales cerrados de la fórmula



en la que R^1 y R^2 con independencia entre sí significan un resto hidrocarburo saturado, mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado, de 2 a 26 átomos de carbono, R^3 con independencia de su aparición se elige entre $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_3$, $-\text{CH(CH}_3)_2$, pero significan con preferencia $-\text{CH}_3$, y x e "y" con independencia entre sí adoptan valores entre 1 y 32, siendo especialmente preferidos los tensioactivos no iónicos en los que $R^3 = -\text{CH}_3$ y x adopta valores de 15 a 32 mientras que "y" adopta valores de 0,5 a 1,5.

Otros tensioactivos no iónicos que pueden utilizarse con preferencia son los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) de grupos terminales cerrados de la fórmula



en la que R^1 y R^2 significan restos hidrocarburo alifático o aromáticos, saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen 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 adopta 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 resto R^3 de la anterior fórmula $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH(R}^3)\text{O}]_x[\text{CH}_2]_k\text{CH(OH)[CH}_2\text{]}_j\text{OR}^2$ podrá ser distinto. R^1 y R^2 son con preferencia restos hidrocarburo alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen de 6 a 22 átomos de carbono, siendo especialmente preferidos los restos que tienen de 8 a 18 átomos de C. El resto R^3 puede significar con preferencia especial H, $-\text{CH}_3$ o $-\text{CH}_2\text{CH}_3$. Los valores especialmente preferidos de x se sitúan en el intervalo de 1 a 20, en especial de 6 a 15.

Tal como se ha descrito previamente, cada R^3 de la fórmula anterior puede tener un significado distinto, cuando el valor de x es ≥ 2 . De este modo puede variar la unidad óxido de alquileo indicada entre corchetes. Si x significa por ejemplo 3, entonces el resto R^3 puede elegirse de manera que se formen unidades óxido de etileno ($R^3 = \text{H}$) u óxido de propileno ($R^3 = \text{CH}_3$), que pueden colocarse una detrás de otra 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 un valor de 3 para x, pero podría ser perfectamente mayor, con lo cual el abanico de variantes aumentaría a medida que aumentan los valores de x y por ejemplo se incluiría un número grande de grupos (EO) combinado con un número pequeño de grupos (PO), o viceversa.

Los alcoholes poli(oxialquilados) de grupos terminales cerrados especialmente preferidos de la fórmula anterior tienen valores de k = 1 y de j = 1, de modo que la fórmula anterior se simplifica para convertirse en



En la fórmula citada en último lugar, R^1 , R^2 y R^3 tienen los significados definidos previamente y x significa un número de 1 a 30, con preferencia de 1 a 20 y en especial de 6 a 18. Son especialmente preferidos los tensioactivos, en los que los restos R^1 y R^2 tienen de 9 a 14 átomos de C, R^3 significa H y x adopta valores de 6 a 15.

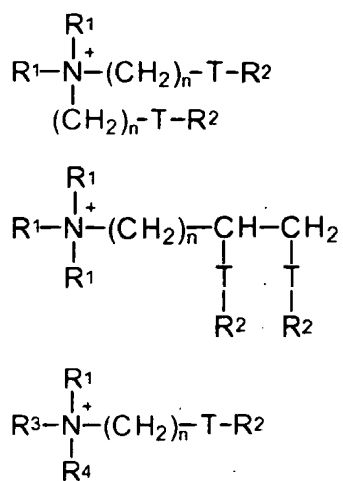
Las longitudes de cadena C y los grados de etoxilación o los grados de alcoxilación de los tensioactivos no iónicos mencionados son promedios estadísticos, que para un producto especial pueden adoptar un valor entero o fraccionario. Debido a los procesos de fabricación, los productos comerciales de las fórmulas mencionadas suelen estar formados no por un compuesto único, sino por mezclas, con lo cual tanto para las longitudes de cadena C como también para los grados de etoxilación o de alcoxilación pueden indicarse valores promedios, que por consiguiente pueden ser números fraccionarios.

Obviamente, los tensioactivos no iónicos mencionados anteriormente pueden utilizarse no solo como sustancias individuales, sino también como mezclas de dos, tres, cuatro o más tensioactivos. Como mezclas de tensioactivos no se entienden las mezclas de tensioactivos no iónicos, que en su totalidad se ajustan a una de las fórmulas generales mencionadas previamente, sino que suelen ser mezclas que contienen dos, tres, cuatro o más tensioactivos no iónicos, que se ajustan a varias de las fórmulas generales descritas anteriormente.

Son preferidos los procedimientos, en los que el producto de limpieza A contiene del 0,1 al 10 % en peso, con preferencia del 0,4 al 7 % en peso y en especial del 0,6 al 5 % en peso de tensioactivos no iónicos.

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:



en las que cada grupo R^1 se elige con independencia entre los grupos alquilo, alquenoilo o hidroxialquilo C_{1-6} ; cada grupo R^2 se elige con independencia entre los grupos alquilo o alquenoilo C_{8-28} ; $R^3 = R^1$ o $(CH_2)_n-T-R^2$; $R^4 = R^1$ o R^2 o $(CH_2)_n-T-R^2$; T = $-CH_2-$, $-O-CO-$ o $-CO-O-$ y n significa un número entero de 0 a 5.

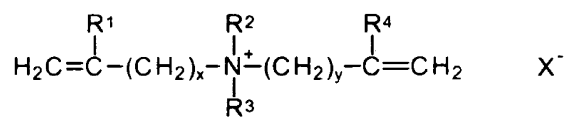
Se cuenta en el grupo de los polímeros en especial los polímeros activos detergentes o limpiadores, por ejemplo los polímeros abrillantadores y/o los polímeros descalcificadores. En los detergentes o productos de limpieza pueden utilizarse en general polímeros no iónicos y además polímeros catiónicos, aniónicos y anfóteros.

Son "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 de Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 y Polyquaternium 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.

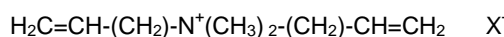
5 Los detergentes o productos de limpieza preferidos, en especial los productos preferidos para máquinas lavavajillas, se caracterizan porque contienen un polímero a), que tiene unidades monoméricas de la fórmula $R^1R^2C=CR^3R^4$, en la que cada resto R^1 , R^2 , R^3 , R^4 con independencia entre sí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

15 Los polímeros catiónicos o anfóteros especialmente preferidos en el contexto de la presente solicitud contienen como unidad monomérica un compuesto de la fórmula general



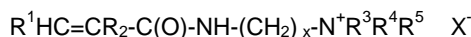
20 en la que R^1 y R^4 con independencia entre sí significan H o un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 1 a 6 átomos de carbono; R^2 y R^3 con independencia entre sí significan un grupo alquilo, hidroxialquilo o aminoalquilo, dichos restos alquilo pueden ser lineales o ramificados y tener de 1 a 6 átomos de carbono, siendo preferido el grupo metilo; x y y con independencia entre sí significan números enteros entre 1 y 3. X representa 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

30 Los restos R^1 y R^4 preferidos de la fórmula anterior se eligen entre $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)-CH_3$, $-CH_2-OH$, $-CH_2-CH_2-OH$, $-CH(OH)-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_2-OH$, $-CH_2-CH(OH)-CH_3$, $-CH(OH)-CH_2-CH_3$ y $-(CH_2CH_2-O)_nH$. Son especialmente preferidos los polímeros que contienen una unidad monomérica catiónica de la fórmula general anterior, en la que R^1 y R^4 significan H, R^2 y R^3 significan metilo y x e "y" son en cada caso el número 1. La unidad monomérica en cuestión de la fórmula



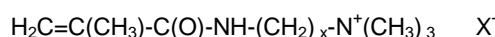
se denomina DADMAC (cloruro de dialildimetilamonio), en el caso de que X^- = cloruro.

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



45 en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 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 $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)-CH_3$, $-CH_2-OH$, $-CH_2-CH_2-OH$, $-CH(OH)-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_2-OH$, $-CH_2-CH(OH)-CH_3$, $-CH(OH)-CH_2-CH_3$ y $-(CH_2CH_2-O)_nH$ y x significa un número entero entre 1 y 6.

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 R^1 significa H y R^2 , R^3 , R^4 y R^5 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.

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

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 carboxilatos 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.

5 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. 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.

35 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:

- el recubrimiento, 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, fusibles, 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;
- 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 productos de limpieza preferidos contienen los polímeros catiónicos y/o anfóteros mencionados previamente en cantidades comprendidas entre el 0,01 y el 8 % en peso, porcentaje referido en cada caso al peso del producto de combinación. Pero en el marco de la presente solicitud se emplean con preferencia aquellos productos de combinación, cuya porción ponderal de polímeros catiónicos y/o anfóteros se sitúa 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, en especial entre el 0,01 y el 1 % en peso, porcentaje referido en cada caso al peso total del producto de limpieza.

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

55 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.

Son preferidos los ácidos carboxílicos insaturados monómeros de la fórmula



en la que de R¹ a R³ 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 alquenoil 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.

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 ($R^1 = COOH$; $R^2 = R^3 = H$).

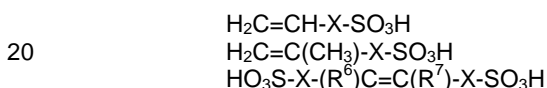
5

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



10 en la que de R^5 a R^7 con independencia entre sí significan -H, $-CH_3$, 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 alqueno sustituidos por $-NH_2$, $-OH$ o $-COOH$ o significan $-COOH$ o $-COOR^4$, dicho R^4 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 $-(CH_2)_n-$ en el que n es un número de 0 a 4, $-COO-$ 15 $(CH_2)_k-$ en el que k es un número de 1 a 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ y $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$.

Entre estos monómeros son preferidos los de las fórmulas:



20

en las que R^6 y R^7 con independencia entre sí se eligen entre -H, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$, $-CH(CH_3)_2$ y X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre $-(CH_2)_n-$ en el que n es un número de 0 a 4, $-COO-$ 25 $(CH_2)_k-$, en el que k es un número de 1 a 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ y $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$.

25

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 aliilsulfónico, 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, metacrilato, la sulfometilmetacrilamida y las sales solubles en agua de dichos ácidos.

30

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 $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ y monómeros de la fórmula $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$.

40

Resumiendo son especialmente preferidos los copolímeros de:

i) carboxílicos insaturados de la fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, $-CH_3$, 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 alqueno sustituidos por $-NH_2$, $-OH$ o $-COOH$ o significan $-COOH$ o $-COOR^4$, dicho R^4 significa un resto alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado de 1 a 12 átomos de carbono;

45

ii) monómeros que llevan grupos ácido sulfónico de la fórmula $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$, en la que de R^5 a R^7 con independencia entre sí significan -H, $-CH_3$, 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 alqueno sustituidos por $-NH_2$, $-OH$ o $-COOH$ o significan $-COOH$ o $-COOR^4$, dicho R^4 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 $-(CH_2)_n-$ en el que n es un número de 0 a 4, $-COO-$ 50 $(CH_2)_k-$ en el que k es un número de 1 a 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ y $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$;

50

55

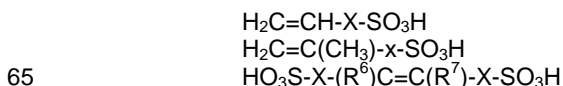
iii) eventualmente otros monómeros iónicos o no iónicos.

Otros copolímeros especialmente preferidos están formados por:

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

60

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

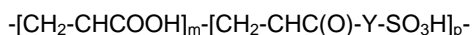


65

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),
 5 -iii) eventualmente monómeros iónicos o no iónicos adicionales.

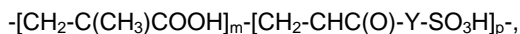
Los copolímeros pueden contener monómeros de los grupos i) y ii) y eventualmente del iii) en cantidades variables, pudiendo combinarse entre sí los componentes del grupo i) con los componentes del grupo ii) y con los componentes del grupo iii). Los polímeros especialmente preferidos poseen determinadas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

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



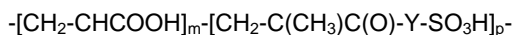
en la que m y p significan en cada caso un número entero comprendido entre 1 y 2000 e Y significa un grupo espaciador, que se elige entre restos hidrocarburo alifáticos sustituidos o sin sustituir, aromáticos o aromáticos sustituidos, que tienen de 1 a 24 átomos de carbono, siendo preferidos los grupos espaciadores, en los que Y significa -O-(CH₂)_n siendo n un número de 0 a 4, -O-(C₆H₄)-, -NH-C(CH₃)₂- o -NH-CH(CH₂CH₃)-.
 20

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

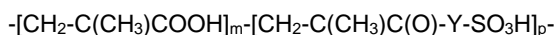


en la que m y p significan en cada caso un número entero comprendido entre 1 y 2000 e Y significa un grupo espaciador que se elige entre restos hidrocarburo alifáticos sustituidos o sin sustituir, restos aromáticos y aromáticos sustituidos, que tienen de 1 a 24 átomos de carbono, siendo preferidos los grupos espaciadores, en los que Y significa -O-(CH₂)_n- en el que n es un número de 0 a 4, -O-(C₆H₄)-, -NH-C(CH₃)₂- o -NH-CH(CH₂CH₃)-.
 30

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

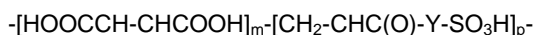


en la que m y p significan en cada caso un número entero comprendido entre 1 y 2000 e Y significa un grupo espaciador que se elige entre restos hidrocarburo alifáticos sustituidos o sin sustituir, restos aromáticos y aromáticos sustituidos, que tienen de 1 a 24 átomos de carbono, siendo preferidos los grupos espaciadores, en los que Y significa -O-(CH₂)_n- en el que n es un número de 0 a 4, -O-(C₆H₄)-, -NH-C(CH₃)₂- o -NH-CH(CH₂CH₃)-, al igual que los copolímeros que contienen unidades estructurales de la fórmula
 40

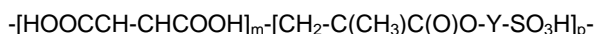


en la que m y p significan en cada caso un número entero comprendido entre 1 y 2000 e Y significa un grupo espaciador que se elige entre restos hidrocarburo alifáticos sustituidos o sin sustituir, restos aromáticos y aromáticos sustituidos, que tienen de 1 a 24 átomos de carbono, siendo preferidos los grupos espaciadores, en los que Y significa -O-(CH₂)_n- en el que n es un número de 0 a 4, -O-(C₆H₄)-, -NH-C(CH₃)₂- o -NH-CH(CH₂CH₃)-.
 50

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



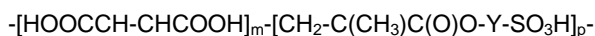
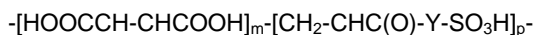
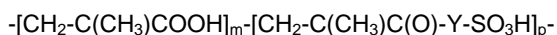
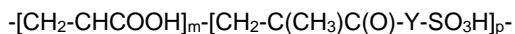
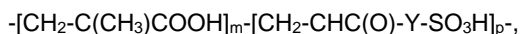
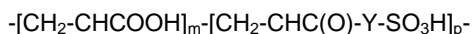
en la que m y p significan en cada caso un número entero comprendido entre 1 y 2000 e Y significa un grupo espaciador que se elige entre restos hidrocarburo alifáticos sustituidos o sin sustituir, restos aromáticos y aralifáticos, que tienen de 1 a 24 átomos de carbono, siendo preferidos los grupos espaciadores, en los que Y significa -O-(CH₂)_n- en el que n es un número de 0 a 4, -O-(C₆H₄)-, -NH-C(CH₃)₂- o -NH-CH(CH₂CH₃)-. Son también preferidos según la invención los copolímeros que contienen unidades estructurales de la fórmula
 60



65

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, 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 $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$.

Resumiendo, son preferidos los copolímeros que llevan unidades estructurales de las fórmulas:



en las que m y p significan en cada caso un número natural entero entre 1 y 2000 e Y significa un grupo espaciador, elegido entre restos hidrocarburo alifáticos sustituidos o sin sustituir, restos aromáticos y aromáticos sustituidos, que tienen de 1 a 24 átomos de carbono, siendo preferidos los grupos espaciadores, en los que Y significa $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ 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 los polímeros, los grupos ácido sulfónico pueden estar presentes en forma total o parcialmente neutralizada, es decir, que el átomo de hidrógeno ácido del grupo ácido sulfónico puede haberse sustituido en algunos o en todos los grupos ácido sulfónico por iones metálicos, con preferencia por iones de metales alcalinos y en especial por iones sodio. Es preferida la utilización de copolímeros que llevan grupos ácido sulfónico total o parcialmente neutralizados.

La distribución de monómeros de los copolímeros empleados con preferencia se sitúa, en el caso de los copolímeros que solamente contienen monómeros de los grupos i) e ii), en cada caso con preferencia entre el 5 y el 95 % en peso de i) o de 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. En el caso de los terpolímeros, son especialmente preferidos aquellos que contienen del 20 al 85 % en peso de monómero del grupo i), del 10 al 60 % en peso de monómero del grupo ii) y del 5 al 30 % en peso de monómero del grupo iii).

El peso molecular de los copolímeros sulfo empleados con preferencia puede variar para adaptar las propiedades de los polímeros a la finalidad de uso deseada. Los detergentes o productos de limpieza preferidos se caracterizan porque los copolímeros tienen pesos moleculares de 2000 a 200.000 gmol^{-1} , con preferencia de 4000 a 25.000 gmol^{-1} y en especial de 5000 a 15.000 gmol^{-1} .

Son preferidos los productos de combinación caracterizados porque el producto de limpieza A y/o el producto de limpieza B contiene además del 0,01 al 15 % en peso, con preferencia del 0,02 al 12 % en peso y en especial 0,1 al 8 % en peso de uno o varios polímeros detergentes o limpiadores, porcentajes referidos al peso total del producto de limpieza A o B.

Inhibidores de corrosión del vidrio

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 de cinc preferidas, en particular de ácidos orgánicos, con preferencia especial de ácidos carboxílicos orgánicos, abarca desde las sales, que son difícilmente solubles o insolubles en agua, 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 las 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 del 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 de cinc solubles 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.

5 Para proteger el vidrio de la corrosión son también idóneas las sales de cinc inorgánicas solubles, en especial el sulfato de cinc, el nitrato de cinc y el cloruro de cinc.

Inhibidores de corrosión

10 Los inhibidores de corrosión sirven para proteger la vajilla o incluso la máquina lavadora, teniendo una importancia especial para el sector de las máquinas lavavajillas los productos de protección de la plata. Pueden utilizarse todos los compuestos ya conocidos por el estado de la técnica. En general pueden utilizarse agentes de protección de la plata elegidos sobre todo entre el grupo de los triazoles, los benzotriazoles, los bisbenzotriazoles, los aminotriazoles, los alquilaminotriazoles y las sales y complejos de metales de transición. Se emplearán con preferencia especial el benzotriazol y/o los alquilaminotriazoles. Se emplean con preferencia los 3-amino-5-alquil-1,2,4-triazoles o sus sales fisiológicamente compatibles, estos compuestos se emplean con preferencia especial en una concentración del 0,001 al 10 % en peso, con preferencia del 0,0025 al 2 % en peso, con preferencia especial del 0,01 al 0,04 % en peso. Los ácidos preferidos para la formación de sales son el ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido carbónico, ácido sulfuroso, los ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo los ácidos acético, glicólico, cítrico, succínico. Son muy especialmente eficaces los 5-pentil-, 5-heptil-, 5-nonil-, 5-undecil-, 5-isononil-, 5-versatíco-10-ácido-15 alquil-3-amino-1,2,4-triazoles y las mezclas de estos compuestos.

20 Además, en las formulaciones de los productos de limpieza se incluyen a menudo agentes que contienen cloro activo, que evitan notablemente la corrosión de la superficie de la plata. En los productos de limpieza sin cloro se emplean en especial compuestos redox activos orgánicos que contienen oxígeno y nitrógeno, por ejemplo los fenoles di- o trivalentes, p.ej. la hidroquinona, pirocatequina, hidroxihidroquinona, ácido gálico, floroglucina, pirogalol, etc. y los derivados de estos grupos de compuestos. A menudo se emplean también compuestos inorgánicos de tipo sal o de tipo complejo, por ejemplo las sales de los metales Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co y Ce. Son preferidas en este contexto las sales de metales de transición, elegidas entre el grupo de las sales y/o los complejos de manganeso y/o cobalto, con preferencia especial los complejos de cobalto y amonio, los complejos de (acetato de) cobalto, los complejos de cobalto-carbonilo, los cloruros de cobalto o del manganeso y el sulfato de manganeso. Pueden utilizarse igualmente los compuestos de cinc para evitar la corrosión de los objetos de la vajilla.

25 En lugar de o además de los productos de protección de la plata descritos previamente, por ejemplo los benzotriazoles, pueden utilizarse sustancias activas redox. Estas sustancias son con preferencia compuestos inorgánicos activos redox elegidos entre el grupo de las sales y/o complejos de manganeso, titanio, circonio, hafnio, vanadio, cobalto y cerio, estando los metales con preferencia en un grado de oxidación II, III, IV, V o VI.

30 Las sales metálicas o los complejos metálicos empleados deberán ser por lo menos parcialmente solubles en agua. Los contraiones idóneos para la formación de las sales abarcan todos los aniones inorgánicos habituales que llevan una, dos o tres cargas negativas, p.ej. óxido, sulfato, nitrato, fluoruro, pero también los aniones orgánicos, p.ej. el estearato.

35 Las sales y/o complejos metálicos especialmente preferidos se eligen entre el grupo del $MnSO_4$, citrato de Mn (II), estearato de Mn (II), acetilacetato de Mn (II), [1-hidroxietano-1,1-difosfonato] de Mn (II), V_2O_5 , V_2O_4 , VO_2 , $TiOSO_4$, K_2TiF_6 , K_2ZrF_6 , $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$ y sus mezclas, de modo que se emplean con preferencia especial las sales y/o complejos metálicos elegidos entre el grupo formado por el $MnSO_4$, citrato de Mn (II), estearato de Mn (II), acetilacetato de Mn (II), [1-hidroxietano-1,1-difosfonato] de Mn (II), V_2O_5 , V_2O_4 , VO_2 , $TiOSO_4$, K_2TiF_6 , K_2ZrF_6 , $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$.

40 Las sustancias activas redox inorgánicas, en especial las sales o complejos metálicos, están con preferencia recubiertos, es decir, están completamente revestidos con una material impermeable al agua pero fácilmente soluble a las temperaturas de lavado, con el fin de impedir su descomposición u oxidación prematuras durante el almacenado. Los materiales preferidos de recubrimiento, que se aplican por procedimientos ya conocidos, por ejemplo por el procedimiento de recubrimiento con masa fundida de Sandwik practicado en la industria alimentaria, son las parafinas, las microceras, las ceras de origen natural, como la cera de carnauba, la cera de candelilla, la cera de abejas, los alcoholes de punto de fusión elevado, por ejemplo el hexadecanol, los jabones y los ácidos grasos.

Fragancias

45 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.

65

Para ser perceptible, una fragancia tendrá que ser volátil, para ello aparte de la naturaleza de los grupos funcionales y de la estructura del compuesto desempeña también un papel importante su peso molecular. La mayoría de fragancias tienen por ejemplo pesos moleculares de hasta 200 daltones, mientras que los pesos moleculares de 300 daltones o más constituyen más bien una excepción. Debido a las diferentes volatilidades de las fragancias, el olor de un perfume o aroma formado por varias fragancias puede ir cambiando a medida que se van evaporando dichas fragancias, dividiéndose las impresiones aromáticas en "nota inicial" (top note), "nota central (middle note, body) y "nota final o nota base" (end note o dry out). La percepción del olor depende también en gran manera de la intensidad de dicho olor, por consiguiente la nota inicial de un perfume o aroma está formada no solo por los compuestos más volátiles, mientras que la nota base está formada en su mayor parte por las fragancias menos volátiles, es decir, semifijas. Para la composición de un perfume pueden fijarse por ejemplo las fragancias más volátiles sobre determinados fijadores, de este modo se impide que se evaporen rápidamente. En la siguiente división de las fragancias en "muy volátiles" y "semifijas" no se afirma nada de la impresión de olor ni de si percibe la fragancia en cuestión como nota inicial o como nota central.

Las fragancias pueden procesarse directamente, pero puede ser también ventajoso aplicar las fragancias sobre sustratos, que permiten una liberación más lenta y, por tanto, un aroma de mayor duración. Como materiales de sustrato de este tipo han dado buenos resultados por ejemplo las ciclodextrinas, además los complejos de ciclodextrina-perfume pueden recubrirse con otros auxiliares.

Colorantes

Los colorantes preferidos, cuya elección no plantea problema alguno a los expertos, poseen una gran estabilidad al almacenaje y son inertes frente a los ingredientes habituales del producto de limpieza y frente a luz, no tienen además una sustantividad acusada frente a los sustratos tratados con productos que contienen colorantes, como son los materiales textiles, el vidrio, la cerámica o la vajilla de plástico, de modo que no tiñen estos materiales.

En el momento de elegir el colorante deberá tenerse en cuenta que el colorante posea una gran estabilidad al almacenaje, que sea insensible frente a la luz y que no tenga afinidad fuerte para con el vidrio, la cerámica ni la vajilla de plástico. Deberá tomarse también en consideración en el momento de elegir el colorante adecuado que los colorantes tienen diferentes estabilidades frente a la oxidación. En general se sabe que los colorantes insolubles en agua son más estables a la oxidación que los colorantes solubles en agua. En función de su solubilidad y, por tanto, también de la sensibilidad a la oxidación, variará la concentración del colorante en los detergentes o productos de limpieza. En el caso de colorantes fácilmente solubles en agua se eligen normalmente concentraciones de colorante comprendidas entre algunos 10^{-2} y 10^{-3} % en peso. Pero en el caso de algunos colorantes pigmentarios, especialmente preferidos por su brillo, pero menos solubles en agua, la concentración apropiada del colorante en los detergentes o productos de limpieza se situará normalmente entre algunos 10^{-3} y 10^{-4} % en peso.

Son preferidos los colorantes, que durante el proceso de lavado se destruyen por oxidación o las mezclas de los mismos con colorantes azules apropiados, también llamados tonalizadores azules. Ha demostrado ser ventajoso el uso de colorantes que son solubles en agua o son solubles a temperatura ambiente en compuestos orgánicos líquidos. Son idóneos por ejemplo los colorantes aniónicos, p.ej. los colorantes nitroso aniónicos.

Conservantes

Los productos de limpieza pueden contener además conservantes. Son idóneos por ejemplo los conservantes de los grupos de los alcoholes, aldehídos, ácidos antimicrobianos o sus sales, carboxilatos, amidas de ácidos, fenoles, derivados de fenol, difenilos, difenilalcanos, derivados de urea, acetales y formales oxigenados o nitrogenados, benzamidinas, isotiazoles y sus derivados como las isotiazolinas e isotiazolinonas, derivados de ftalimida, derivados de piridina, compuestos tensioactivos antimicrobianos, guanidinas, compuestos anfóteros antimicrobianos, quinolinas, 1,2-dibromo-2,4-dicianobutano, carbamato de yodo-2-propil-butilo, yodo, yodóforos y peróxidos. Los ingredientes activos antimicrobianos preferidos se eligen con preferencia entre el grupo formado por el etanol, n-propanol, i-propanol, 1,3-butanodiol, fenoxietanol, 1,2-propilenglicol, glicerina, ácido undecilénico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido benzoico, ácido salicílico, timol, 2-bencil-4-clorofenol, 2,2'-metileno-bis-(6-bromo-4-clorofenol), 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifeniléter, N-(4-clorofenil)-N-(3,4-diclorofenil)-urea, diclorhidrato de la N,N'-(1,10-decanodiiildi-1-piridinil-4-ilideno)-bis-(1-octanoamina), N,N'-bis-(4-clorofenil)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraazatetradecanodiimidamida, compuestos tensioactivos cuaternarios antimicrobianos, guanidinas. Sin embargo, los conservantes especialmente preferidos se eligen entre el grupo formado por el ácido salicílico, los tensioactivos cuaternarios, en especial el cloruro de benzalconio, los isotiazoles y sus derivados, por ejemplo las isotiazolinas y las isotiazolinonas.

En lo que respecta a su eficacia y a su estabilidad al almacenaje ha demostrado ser especialmente ventajosos una serie de productos de limpieza.

nº	producto de limpieza A, que contiene:	producto de limpieza B, que contiene:
----	---------------------------------------	---------------------------------------

nº	producto de limpieza A, que contiene:	producto de limpieza B, que contiene:
62	del 10 al 74,8 % en peso de sustancia(s) portadora(s); del 0,1 al 10 % en peso de enzima(s); del 24,9 al 89,7 % en peso de agua; del 0,2 al 10,0 % de tensioactivo no iónico	del 10 al 74,9 % en peso de sustancia(s) portadora(s); del 25 al 89,9 % en peso de agua; del 0,1 al 10 % en peso de hidróxido alcalino 0,01 al 8 % en peso de polímeros catiónicos y/o anfóteros
63	del 10 al 74,8 % en peso de sustancia(s) portadora(s); del 0,1 al 10 % en peso de enzima(s); del 24,9 al 89,7 % en peso de agua; del 0,2 al 10,0 % de tensioactivo no iónico	del 10 al 74,8 % en peso de sustancia(s) portadora(s); del 25 al 89,8 % en peso de agua; del 0,1 al 10 % en peso de hidróxido alcalino; del 0,01 al 15 % en peso de polímero que lleva grupos ácido sulfónico; del 0,01 al 8 % en peso de polímeros catiónicos y/o anfóteros
64	del 10 al 74,7 % en peso de sustancia(s) portadora(s); del 0,1 al 10 % en peso de enzima(s); del 24,9 al 89,6 % en peso de agua; del 0,2 al 10,0 % de tensioactivo no iónico; 0,01 al 15 % en peso de polímero que lleva grupos ácido sulfónico	del 10 al 74,8 % en peso de sustancia(s) portadora(s); del 25 al 89,9 % en peso de agua; del 0,1 al 10 % en peso de hidróxido alcalino; del 0,01 al 15 % en peso de polímero que lleva grupos ácido sulfónico; del 0,01 al 8% en peso de polímeros catiónicos y/o anfóteros

Los productos de limpieza A y B, que llevan los números correlativos de 33 a 64 tienen con preferencia un contenido de blanqueante inferior al 2 % en peso, con preferencia inferior al 1 % en peso, con preferencia especial inferior al 0,5 % en peso y con preferencia muy especial no contienen blanqueante alguno.

5 El cierre de la invención puede servir en especial para dispensar detergentes y/o productos de limpieza o productos de aseo corporal, por ejemplo geles de ducha, champús, lociones corporales y similares.

Otros ejemplos de ejecución de la invención se ilustran con las figuras adjuntas. En ellas se representa:

10 en la figura 1: una sección del cierre con la chapaleta cerrada
 en la figura 2: una sección del cierre con la chapaleta abierta
 en la figura 3: una vista en perspectiva del cierre con la chapaleta abierta
 en la figura 4: una vista en perspectiva del cierre con la chapaleta abierta sobre un frasco de dos cámaras

15 Lista de referencias

1. cierre
2. producto
- 20 3. depósito (recipiente)
4. conjunto del cierre
5. mecanismo de sujeción
6. chapaleta
7. tubo flexible
- 25 8. primer extremo del tubo flexible
9. segundo extremo del tubo flexible
10. elemento de estanqueidad
11. elemento de enclavamiento
12. bisagra
- 30 13. zona de presión
14. ranura
15. apoyo (soporte)
16. punto de inserción del tubo flexible
17. elemento de tope
- 35 18. tapón (cono)
19. fijación del tubo flexible
20. estrangulador del tubo flexible
21. escotadura (vaciado de material)
22. depresión semiesférica
- 40 23. eje de giro
24. cúpula semiesférica
25. placa
26. tope
27. desagüe
- 45 28. alojamiento de la chapaleta
29. cámara
30. cámara
31. elemento estabilizador

En la figura 1 se representa una sección del cierre 1 de la invención. El cierre 1 está formado por un conjunto 4, sobre el que se fija la chapaleta 6, que puede girar.

5 La inserción de la chapaleta 6 en el conjunto del cierre 4 se realiza mediante la bisagra 12, tal como se representa en las figuras 3 y 4. El conjunto del cierre 4 tiene una depresión semiesférica 22 alrededor del eje de giro 23 de la bisagra 12. El giro 23 de la bisagra 12 y el eje central de la depresión semiesférica 22 son fundamentalmente de dimensiones iguales. La chapaleta 6 tiene una cúpula semiesférica 24, cuyo eje central tiene las mismas dimensiones que el eje de giro 23 de la bisagra 22. El diámetro exterior de la cúpula 24 es ligeramente menor que el diámetro interior de la depresión 22, de modo que la cúpula 24 puede deslizarse dentro de la depresión 22 esencialmente sin fricción.

10 De la cúpula 24 arrancha una placa 25, en la que están dispuestas una fijación para el tubo flexible 19 y un estrangulador del tubo flexible 20 así como un elemento de trinquete (enclavamiento) 11a. La cúpula 24 y la placa 25 están diseñadas para ser una misma pieza y juntas forman la chapaleta 6.

15 En el conjunto del cierre 4 está dispuesto un segundo elemento de trinquete 11b, sobre el que puede encajar el primer elemento de trinquete 11a configurado en la chapaleta 6, de modo se genere una unión enclavada entre la chapaleta 6 y el conjunto de cierre 4 y la chapaleta 6 queda asegurado en forma soltable en posición de cierre dentro del conjunto de cierre.

20 En la depresión semiesférica 22 está prevista una abertura y un encaje para el primer extremo 8 del tubo flexible 7, de modo que el extremo 8 del tubo flexible esté unido y comunique con el interior de un depósito, sobre el que está fijado el cierre 1 de modo estanco. La abertura se elige para que sea mejor que el diámetro de los extremos del tubo flexible, de modo que el extremo 8 del tubo flexible pueda colocarse en la abertura con arrastre de forma y/o de fuerza. El extremo 8 del tubo flexible puede tener además rebajes, que mejoren la fijación y la estanqueidad entre el extremo 8 del tubo flexible y la abertura.

25 El segundo extremo 9 del tubo flexible 7 está unido con la placa 25 de la chapaleta 6 con una fijación 19. Tal como se observa en las figuras 3 y 4, la fijación del tubo flexible está configurada como brida (abrazadera), en la que se fija el extremo 9 del tubo flexible. Es posible sujetar el extremo 9 del tubo flexible en la placa 5 única o adicionalmente con arrastre material, p.ej. por pegado. El tubo flexible 7 en la posición de cierre representada en la figura 1 forma un ángulo aprox. de 90° con la chapaleta 6 entre el primer extremo 8 y el segundo extremo 9 del tubo flexible. Gracias a la elasticidad del tubo flexible 7 se genera en esta posición de cierre una fuerza de resorte dirigida hacia arriba que actúa sobre la placa 25, dicha fuerza se transmite con el capucho de cierre 6 en forma de par de giro sobre la bisagra 12. Cuando se suelta la unión enclavada 11a, 11b, entonces la chapaleta 6 se mueve para adoptar la posición de entrega de producto.

30 Para soltar la unión enclavada se ha configurado debajo de dicha unión enclavada 11 en el conjunto de cierre 4 una zona de presión 13, que, cuando se aplica una presión, provoca que se suelte la unión enclavada. La zona de presión 13 está definida por una ranura circundante en forma de U. La ranura 14 fundamentalmente en forma de U es cóncava cuando se observa desde el elemento de enclavamiento 11.

35 El usuario puede pulsar fácilmente la lengüeta (anillo) formada de este modo hacia el interior del conjunto de cierre 4, con lo cual la unión enclavada 11b del conjunto de cierre 4 se mueve hacia fuera por el efecto palanca, separándose del conjunto de cierre 4, de modo que se suelta la unión enclavada 11a, 11b, y la chapaleta 6 se mueve automáticamente a su posición de dispensar producto.

40 Para definir con precisión la posición de entrega de producto se dispone un tope 26 en la depresión semiesférica 22, contra el que choca la cúpula 24 de la chapaleta cuando dicha cúpula 24 realiza un movimiento de giro, de este modo se limita el ángulo de abertura de la chapaleta 6.

45 Para asegurar la abertura segura y completa de la chapaleta 6 es ventajoso disponer el tope 26 de tal modo que, en el momento de llegar al tope la chapaleta 6, el tubo flexible 7 todavía no ha alcanzado plenamente su posición original sin tensión. Tal como se representa en la figura 2, el primer extremo 8 del tubo flexible y el segundo extremo 9 del tubo flexible forman un ángulo inferior a 180° en la posición de entrega de producto.

50 El conjunto del cierre 4 tiene una salida 27 por debajo del extremo 9 del tubo flexible fijado con la chapaleta 6. Por la salida 27 puede sacarse del cierre 1 el producto que eventualmente rezume o gotee del extremo 9 del tubo flexible, de modo que se eviten los residuos visibles de producto en el alojamiento 28 de la chapaleta del conjunto de cierre 4.

55 En la zona del conjunto de cierre 4 opuesta a la placa 25 en la posición de cierre de la chapaleta 6 está dispuesto un elemento de estanqueidad 10, de tal manera que en la posición de cierre de la chapaleta 6 actúe sobre el tubo flexible 7, de modo que provoque el estrangulamiento de la sección del tubo flexible 7. El elemento de estanqueidad

10 está configura de tal manera el tubo flexible 7 quede aplastado y hermético, evitando una salida involuntaria del producto. Para mejorar el aplastamiento y aumentar la estanqueidad puede disponerse en la placa 25 un elemento estrangulador 20 del tubo flexible.

5 El elemento estrangulador 20 del tubo flexible puede tener además la función de regular el flujo de producto que sale del cierre, para ello provoca también en la posición de entrega de producto de la chapaleta un estrangulamiento de la sección del tubo flexible y de este modo influye en las características de flujo del producto a través del tubo flexible 7. En especial para dispensar dos productos distintos, que se diferencian por su reología, puede ser ventajoso
10 ajustar las características preferidas de flujo mediante el correspondiente elemento estrangulador 20 del tubo flexible. Esto se aplica en especial para ajustar una relación definida de dosificación.

Tal como se desprende de las figuras 1-2 y 3-4, el cierre 1 de la invención puede diseñarse para dispensar uno o varios productos, en especial dos productos.

15 En la figura 4 se representa el cierre 1 de la invención sobre un depósito 3 que tiene dos cámaras 29 y 30. Es cierre 1 se fija sobre el depósito 3 de modo estanco por compresión en modo de arrastre de forma y de fuerza. Tal como se desprende de la figura 4, el cierre 1 está dotado de una primera abertura 7a dispensadora de producto, que está unida y comunica con la primera cámara 29 del cierre 1, y de una segunda abertura 7b dispensadora de producto,
20 que está unida y comunica con la segunda cámara 30 del cierre 1, de modo que en la posición de entrega de producto del depósito 3 se dispensa el producto desde las cámaras 29 y 30 a través de las aberturas 7a y 7b dispensadoras de producto hacia el exterior.

El cabezal del cierre 1 tiene una inclinación, que desciende desde el elemento estabilizador 31 hacia las aberturas 7a y 7b dispensadoras de producto.

25 En el cierre 1 está dispuesto un elemento estabilizador 31 en forma de estribo, que puede girar desde una primera posición próxima al cierre 1 hacia una segunda posición abatida. En esta segunda posición del elemento estabilizador 31, el cierre 1 con su depósito 3 puede posicionarse sobre una superficie fundamentalmente horizontal de modo estable descansando por encima de la cabeza. En esta posición del depósito 3 descansando por encima de la
30 cabeza, una parte del cierre 1 y el estribo abatido 31 forman la superficie de apoyo del cierre 1.

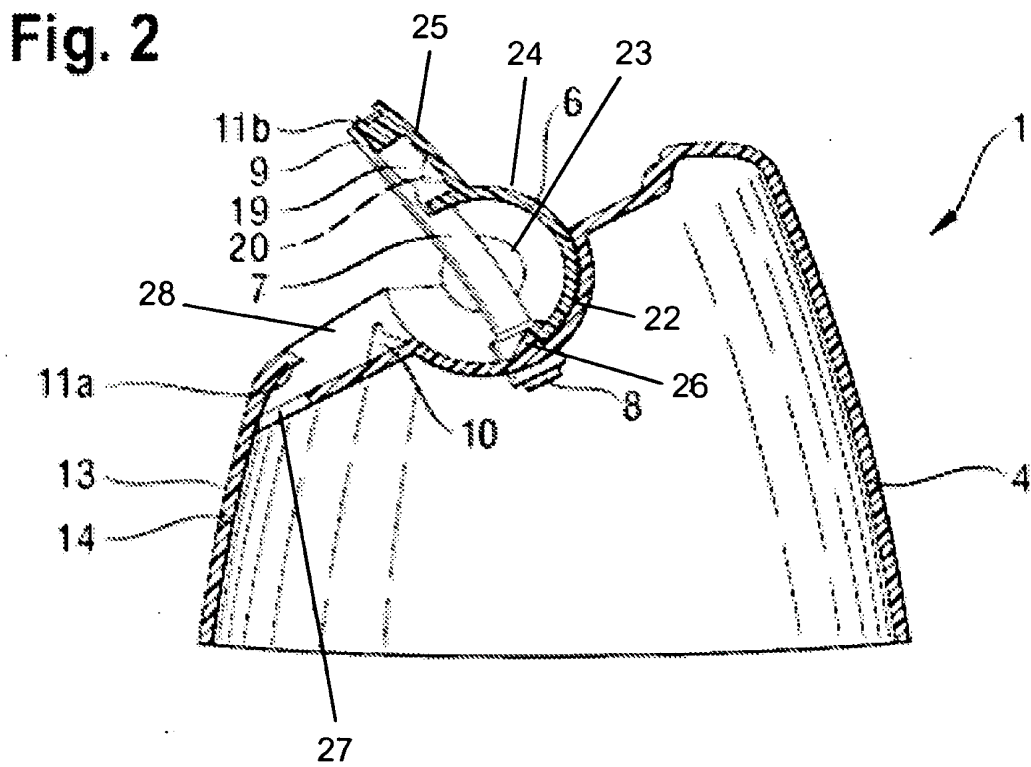
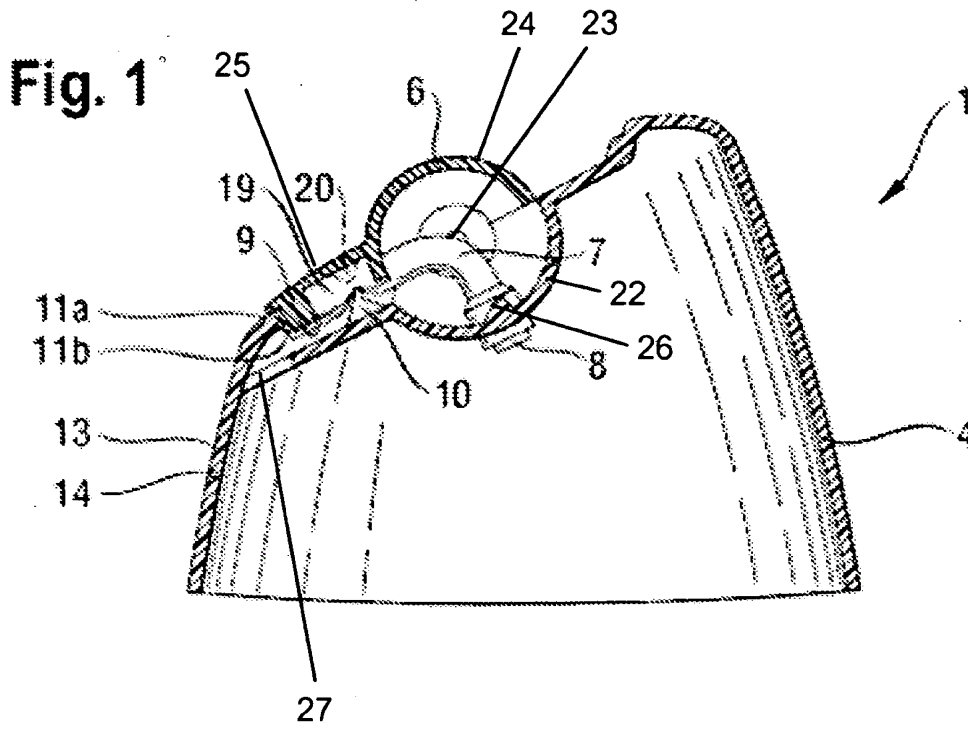
El elemento estabilizador 31 está diseñado para que pueda girar sobre la bisagra 12. En los extremos del estribo, el elemento estabilizador 31 tiene en cada caso aberturas redondas dirigidas unas contra las otras, que con el eje de la bisagra pueden posicionarse en sentido de escape. Los apoyos de la bisagra se diseñan en forma de aberturas
35 redondas, el diámetro interior del apoyo y las aberturas del estribo son aproximadamente iguales. El elemento estabilizador 31 está asegurada en los apoyos de la bisagra en cada caso con un cono, que puede pasar por las aberturas del apoyo de la bisagra y del estribo 31. El elemento estabilizador 31 puede dotarse de un mecanismo de resorte, que cuando se suelta mueve automáticamente al elemento estabilizador 31 de la posición de cierre a la posición por encima de la cabeza.

40 Obviamente, la invención no se limita al ejemplo de ejecución representado. Son posibles otras configuraciones sin salir del alcance definido en las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Cierre para un recipiente (3) que contiene por lo menos un producto (2) fluido o de buena fluidez, que consta de:
- 5 a. un conjunto de cierre (4); y
 b. un elemento de sujeción (5) para fijar el conjunto del cierre (4) sobre el recipiente (3) de modo que el cierre (1) sea estanco con respecto al recipiente (3); y
 c. una chapaleta (6) que puede moverse desde una primera posición de cierre, en la que se impide la entrega de producto (2) desde el cierre (1), hasta una segunda posición de entrega de producto, en la que es posible dispensar
 10 producto (2) desde el cierre (1); y
 d. por lo menos un tubo flexible elástico (7), que transporta el producto, que está unido y comunica con el recipiente que contiene el producto, de modo que pueda entregarse producto del depósito al exterior;
- 15 i. dicho tubo flexible elástico (7) que transporta el producto tiene un primer extremo (8), que está fijado en el cierre (1) y un segundo extremo (9), que es móvil con respecto al cierre (1); y
 ii. dicho cierre (1) tiene por lo menos un elemento de estanqueidad (10) que, en la posición de cierre de la chapaleta (6), actúa sobre el tubo flexible (7) de modo que impide la entrega del producto (2) del tubo flexible (7); y
- 20 e. un elemento de enclavamiento (trinquete) (11), que fija la chapaleta (6) en su posición de cierre, y está caracterizado porque
 f. el extremo libre (9) del tubo flexible elástico (7), que transporta el producto, es adyacente a la chapaleta (6); y
 g. en la posición de cierre de la chapaleta (6), el tubo flexible elástico (7) aporta una fuerza debida a la deformación del tubo flexible (7) y que se aplica sobre la chapaleta (6), que en cuanto a dirección e intensidad está dimensionada
 25 de tal modo que, cuando se suelta la chapaleta (6) del elemento de trinquete (11), la chapaleta (6) se mueve desde la posición de cierre a la posición de entrega de producto.
2. Cierre según la reivindicación 1, caracterizado porque la chapaleta (6) está dispuesta articulada sobre el cierre (1).
- 30 3. Cierre según la reivindicación 2, caracterizado porque la chapaleta (6) está configurada para formar una sola pieza con el cierre (1).
4. Cierre según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la chapaleta (6) está unida con el cierre (1) mediante una bisagra (12).
- 35 5. Cierre según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la chapaleta (6) contiene medios para fijar el tubo flexible (7) a la chapaleta (6).
6. Cierre según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la chapaleta (6) contiene medios (20) para estrangular la sección del tubo flexible.
- 40 7. Cierre según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en dicho cierre (1) está dispuesto un auxiliar de abertura (13) para soltar la unión enclavada entre la chapaleta (6) y el cierre (1).
- 45 8. Cierre según la reivindicación 7, caracterizado porque se ha configurado una cavidad (artesa) para alojar (insertar) el dedo debajo del elemento de enclavamiento (11).
9. Cierre según la reivindicación 7, caracterizado porque el cierre (1) tiene una zona de presión (13) dispuesta debajo del elemento de enclavamiento (11), que cuando se aplica una fuerza de presión predefinida, se provoca la rotura de la unión enclavada entre la chapaleta (6) y el cierre (1).
- 50 10. Cierre según la reivindicación 9, caracterizado porque la zona de presión (13) está limitada por lo menos en alguna sección por una ranura (14).
- 55 11. Cierre según la reivindicación 10, caracterizado porque la ranura (14) está configurada esencialmente en forma de U y, vista desde el elemento de enclavamiento (11), es cóncava.
12. Cierre según una de las reivindicaciones anteriores para un recipiente de varias cámaras, caracterizado porque el cierre (1) prevé un tubo flexible separado (7a, 7b) para cada uno de las cámaras (29, 30), que contienen productos (2a, 2b), dichos tubos flexibles están unidos y comunican con las cámaras correspondientes (29, 30) del recipiente (3).
- 60 13. Cierre según la reivindicación 12, caracterizado porque los tubos flexibles (7a,7b) son contiguos a una chapaleta (6) común.
- 65

14. Cierre según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, en la posición de cierre de la chapaleta (6), el tubo flexible (7) está doblado por encima del extremo (8) del tubo flexible fijado en el cierre (1).
- 5 15. Cierre según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque entre el eje longitudinal del tubo flexible (7) en la posición de entrega de producto de la chapaleta (6) y el eje longitudinal del tubo flexible (7) en un estado sin tensión del tubo flexible se forma un ángulo α superior a 5° .
- 10 16. Cierre según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tubo flexible (7) se fabrica esencialmente de un material plástico elástico.
- 10 17. Cierre según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tubo flexible (7) se fabrica de silicona.
- 15 18. Envase formado por:
- a. un recipiente (3) para alojar el producto,
b. un cierre (1), dispuesto en la boca de salida del recipiente,
- 20 caracterizado porque el cierre se configura para que tenga las características 1-17.
- 20 19. Envase según la reivindicación 18, caracterizado porque el recipiente (3) es un recipiente de varias cámaras, en especial un recipiente de dos cámaras.
- 25 20. Envase según la reivindicación 19, caracterizado porque las cámaras (29,30) contienen formulaciones distintas.
- 25 21. Envase según la reivindicación 20, caracterizado porque las formulaciones tienen viscosidades distintas entre sí.
- 30 22. Envase según una de las reivindicaciones de 18 a 21, caracterizado porque la formulación o las formulaciones contienen una o varias sustancias del grupo de los blanqueantes, activadores de blanqueo, polímeros, sustancias portadoras (builder), tensioactivos, enzimas, electrolitos, tampones o compuestos para ajustar el pH, aromas, fragancias, colorantes, compuestos hidrotropicos, inhibidores de espumación, conservantes, auxiliares de desintegración, agentes antirredeposición, ingredientes activos antimicrobianos, germicidas, fungicidas, antioxidantes, inhibidores de corrosión del vidrio o inhibidores de corrosión.
- 35 23. Envase según la reivindicación 22, caracterizado porque el producto tiene una concentración de tensioactivos por lo menos del 2 % en peso.



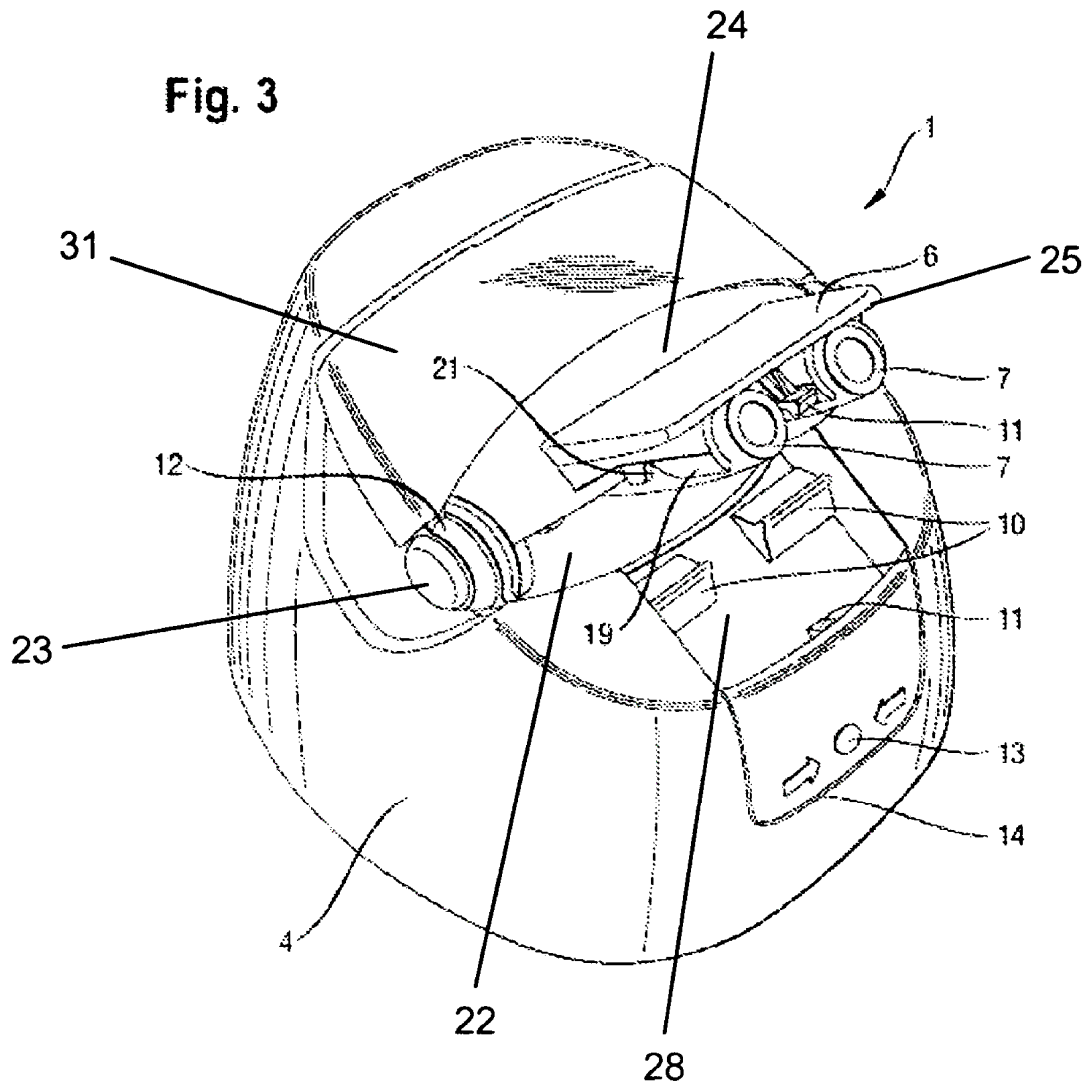


Fig. 4

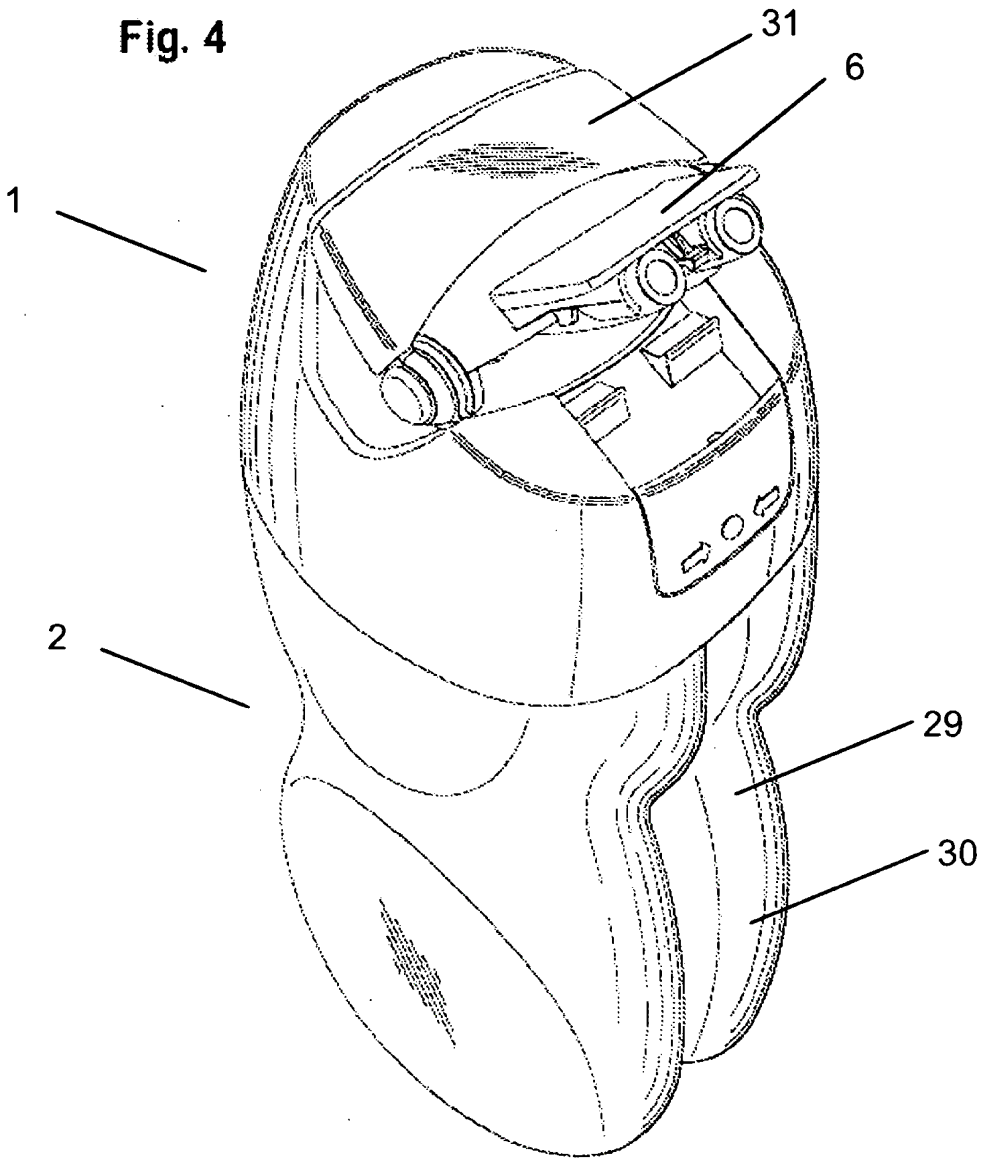


Fig. 5

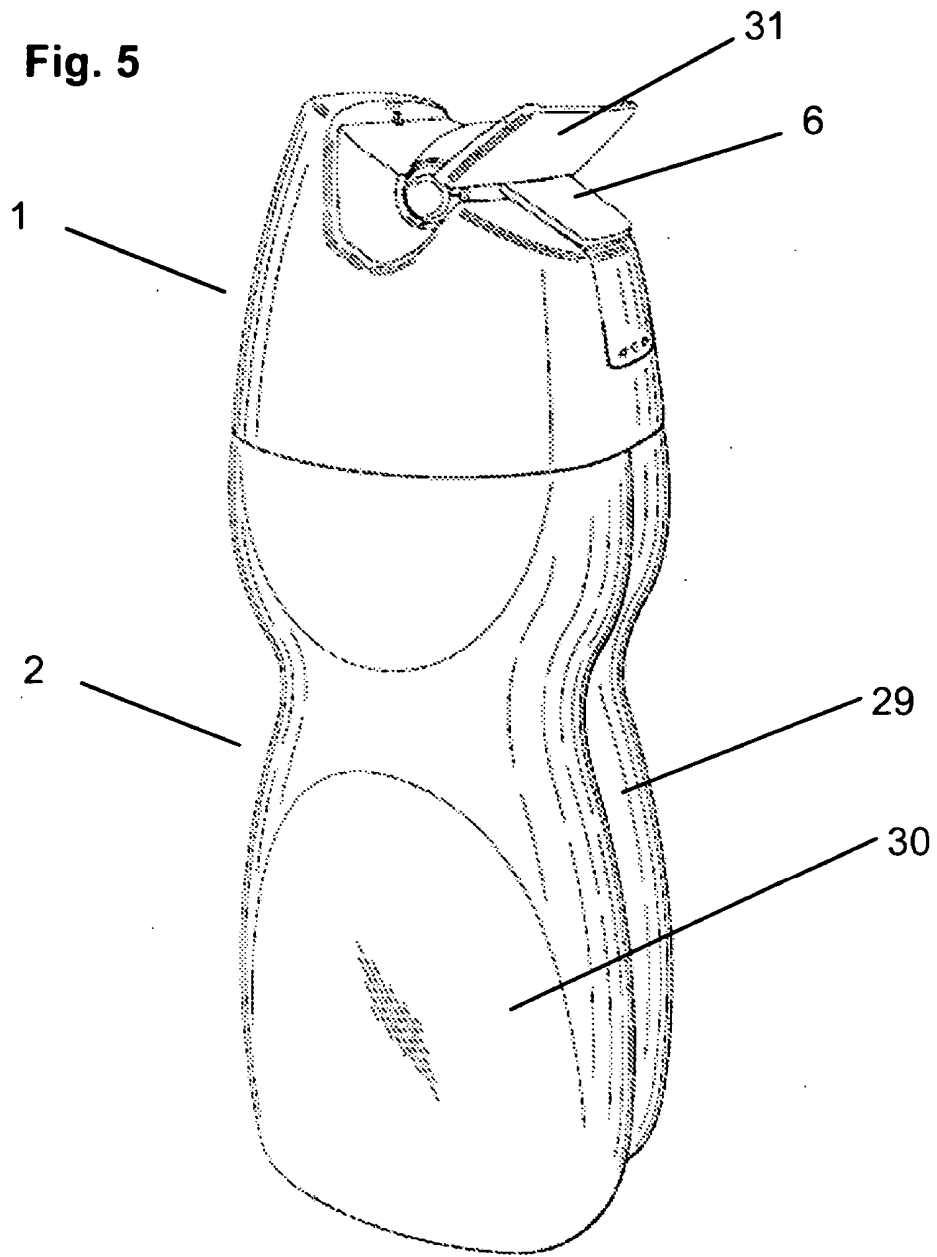


Fig. 6

