

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 405 305**

51 Int. Cl.:

C08J 9/40 (2006.01)

C11D 3/50 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2006 E 06829646 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2013 EP 1981936**

54 Título: **Acumulador de fluidos**

30 Prioridad:

08.02.2006 DE 102006005988

08.05.2006 DE 102006021553

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

30.05.2013

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)

HENKELSTRASSE 67

40589 DÜSSELDORF, DE

72 Inventor/es:

ARTIGA, GONZALEZ, RENE-ANDRES;

HARTH, HUBERT;

STURM, MARIO;

BAUER, ANDREAS y

KORBER, FRANK

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 405 305 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

Acumulador de fluidos.

5 La invención se refiere a un acumulador (depósito) de fluidos basado en un sustrato polimérico, a su utilización así como a un procedimiento para la fabricación de semejante acumulador de fluidos.

Para numerosas aplicaciones existe demanda de soportes divididos en partículas, que sean capaces de absorber (alojar) líquidos y según el tipo de aplicación incluso acumularlos y en caso necesario entregarlos de nuevo.

10 Ya existen múltiples modelos de ello en el estado de la técnica. Por lo general se impregnan para ello determinados materiales de núcleo, p.ej. zeolitas, con líquidos apropiados, p.ej. aceites esenciales. Con frecuencia se recubre además dicho sistema para evitar que el líquido pueda derramarse de modo no deseado.

15 Por la patente WO 02/42364 se conoce por ejemplo un método de fabricación de láminas de plástico de polietileno o de polipropileno para recubrir de pañales y bolsas de basura con un perfume líquido que, como capa barrera aromática, llevan amidas de bis(ácido graso) pulverulentas.

20 De todos modos sigue habiendo demanda de sistemas apropiados, que sean capaces de absorber con preferencia incluso grandes cantidades de líquidos, almacenarlas (acumularlas) con seguridad y liberarlas de nuevo en un momento temporal posterior. Satisfacer semejante demanda es un planteamiento de esta invención.

25 Este planteamiento se resuelve de modo sorprendente con el objeto de la invención, a saber un acumulador de fluidos dividido en partículas, constituido por un sustrato polimérico poroso, dividido en partículas, que está cargado con una cantidad comprendida entre el 5 % en peso y el 95 % en peso de una mezcla huésped (albergada), porcentajes referidos al peso total del sustrato polimérico cargado; dicha mezcla huésped

a) como tal es muy viscosa o sólida a temperaturas $\leq 20^{\circ}\text{C}$,

30 b) contiene fluidos y por lo menos un aditivo susceptible de fluir a temperaturas elevadas, que tiene un punto de fusión o de fluidez comprendido entre 25°C y 120°C ,

c) se convierte ya a un estado fundido-fluido de modo sustancialmente no descompuesto a temperaturas inferiores a 120°C .

35 Se entiende también por acumulador de fluidos dividido en partículas un sustrato polimérico poroso, en el que se inmovilizan de modo seguro y duradero grandes cantidades de líquido, p.ej. de perfume. La liberación del líquido puede conseguirse p.ej. por elevación de la temperatura y/o aplicación de fuerzas mecánicas. De este modo es posible montar una especie de "depósito" de líquido, que puede abrirse cuando sea necesario.

40 El acumulador de fluidos puede incorporarse con ventaja y sin problemas a diversas matrices (estructuras), incluso a matrices líquidas, sin que se produzca una interacción importante y negativa con las matrices en cuestión.

45 Con el término "sustancialmente no descompuesto" se alude al hecho de que algunos materiales, compuestos o sustancias pueden descomponerse cuando se les aporta energía térmica. Es decir que el material en cuestión en tal caso por efecto de la temperatura se altera en su naturaleza de tal manera que se convierte en un estado que ya no es apropiado para el primitivo fin de utilización.

50 A diferencia de ello, las mezclas albergadoras se caracterizan con preferencia porque se convierten a un estado fluido-fundido de modo sustancialmente no descompuesto. Esto significa que con la aportación térmica específica, requerida para pasarlas al estado líquido-fundido, estas mezclas no sufren reacciones de descomposición importantes, de modo que una mezcla huésped de la invención permanece con preferencia prácticamente inalterado incluso después de su conversión al estado fluido y de la posterior conversión de nuevo al estado sólido. Muy diferente de ello es por ejemplo un objeto, que durante su conversión al estado líquido fundido sufra descomposiciones, de modo que, después de convertirse de nuevo al estado sólido, se diferencia claramente de su estado inicial, p.ej. en lo referente a su aspecto visual (óptico), sus propiedades organolépticas (hápticas), su olor o en lo referente a otros

55 aspectos.
Se considera una mezcla huésped con preferencia como muy viscosa, cuando su viscosidad Brookfield determinada a 20°C tiene un valor superior a 2500 mPas, con preferencia a 5000 mPas, en especial a 7500 mPas, con ventaja a 10000 mPas y con preferencia especial a 25000 mPas (la medición de la viscosidad se realiza en un viscosímetro Brookfield modelo DV II con la varilla 3 girando a 20 rpm).

El fluido es con preferencia un líquido (a una $T = 20^{\circ}\text{C}$), que contiene con preferencia

65 a) sustancias aromáticas (aceites esenciales) líquidos y/o

b) ingredientes líquidos de detergentes y productos de limpieza, con preferencia tensioactivos, en especial tensioactivos no iónicos, aceites de silicona, parafinas y/o

- c) ingredientes cosméticos líquidos, con preferencia aceites y/o
- d) aditivos o ingredientes activos no farmacéuticos líquidos y/o
- e) mezclas de los compuestos recién nombrados.

- 5 Los más preferidos son las sustancias aromáticas (fragancias) y los tensioactivos no iónicos, en especial en forma de mezcla. En el sentido de esta invención se emplean como sinónimos los términos “fragancia(s)” y “aceite(s) esencial(es)”. Con estos términos se indican en especial todas aquellas sustancias o sus mezclas, que los humanos o los animales perciben como olores, en especial aquellos que los humanos perciben como olores agradables.
- 10 Pueden emplearse como esencias de perfume o fragancias por ejemplo distintos compuestos aromáticos, p.ej. los productos sintéticos de tipo éster, éter, aldehído, cetona, alcohol o hidrocarburo. Los compuestos aromáticos de tipo éster son p.ej. el acetato de bencilo, isobutirato de fenoxietilo, ciclohexilacetato de p-tert-butilo, acetilacetato de linalilo, carbinilacetato de dimetilbencilo, acetato de feniletilo, benzoato de linalilo, formiato de bencilo, metilfenilglicinato de etilo, ciclohexilpropionato de alilo, propionato de estiralilo y salicilato de bencilo. Pertenecen al grupo de los éteres por ejemplo el éter de etilo y bencilo; pertenecen a los aldehídos p.ej. los alcanales lineales de 8 a 18 átomos de C, el citral, citronelal, citroneliloxiacetaldehído, ciclamenaldehído, hidroxicitronelal, lialil y bourgeonal; pertenecen al grupo de las cetonas p.ej. las yononas, α -isometilyonona y metilcedrilcetona; pertenecen al grupo de los alcoholes el anetol, citronelol, eugenol, geraniol, linalool, alcohol feniletílico y terpineol; pertenecen a los hidrocarburos fundamentalmente los terpenos y los bálsamos. Sin embargo se emplean con preferencia mezclas de diferentes fragancias, que en su conjunto generan una nota aromática atractiva.

- 25 Tales esencias de perfume (aceites esenciales) pueden contener también obviamente mezclas de fragancias naturales, que pueden extraerse de fuentes vegetales, p.ej. esencia de pino, limón, jazmín, pachulí, rosa o ilang-ilang. Son también apropiadas las esencias de moscatel, salvia, manzanilla, clavel, melisa (toronjil), menta, hojas de canela, hojas de tilo, bayas de enebro, vetiver, olíbano, gálibano y láudano.

Según la invención pueden utilizarse en especial fragancias que se eligen entre las fragancias que tienen:

- 30 (a) olor a almendras, por ejemplo con preferencia benzaldehído, pentanal, heptenal, 5-metilfurfural, metilbutanal, furfural y/o acetofenona o
- (b) olor a manzanas, por ejemplo con preferencia (S)-(+)-2-metilbutanoato de etilo, malonato de dietilo, butirato de etilo, butirato de geranilo, isopentanoato de geranilo, acetato de isobutilo, isopentanoato de linalilo, (E)- β -damascona, 2-metilbutirato de heptilo, 3-metilbutanoato de metilo, 2-hexenal-pentil-butirato de metilo, metilbutirato de etilo y/o 2-metilbutanoato de metilo o
- 35 (c) olor a monda de manzana, por ejemplo con preferencia hexanoato de etilo, butanoato de hexilo y/o hexanoato de hexilo o
- (d) olor a albaricoque, por ejemplo preferencia γ -undecalactona o
- (e) olor a plátanos, por ejemplo con preferencia acetato de isobutilo, acetato de isoamilo, acetato de hexenilo y/o butanoato de pentilo o
- 40 (f) olor a almendras amargas, por ejemplo con preferencia 4-acetiltolueno o
- (g) olor a grosella negra, por ejemplo con preferencia mercaptometilpentanona y/o metoximetilbutanol o
- (h) olor a cítrico, por ejemplo con preferencia pentanoato de linalilo, heptanal, isopentanoato de linalilo, dodecanal, formiato de linalilo, α -p-dimetilestireno, p-cimeno, nonanal, β -cubebeno, óxido de (Z)-limoneno, cis-6-eteniltetrahidro-2,2,6-trimetilpiran-3-ol, óxido de cis-piranoildinalool, dihidrolinalool, 6(10)-dihidromircenol, dihidromircenol, β -farneseno, (Z)- β -farneseno, (Z)-ocimeno, óxido de (E)-limoneno, acetato de dihidroterpinilo, (+)-limoneno, (epoximetilbutil)-metilfurano y/o p-cimeno o
- 45 (i) olor a cacao, por ejemplo con preferencia dimetilpirazina, metilbutirato de butilo y/o metilbutanal o
- j) olor a coco, por ejemplo con preferencia γ -octalactona, γ -nonalactona, laurato de metilo, tetradecanol, nonanoato de metilo, (3S,3aS,7aR)-3a,4,5,7a-tetrahidro-3,6-dimetilbenzofuran-2(3H)-ona, 5-butil-dihidro-4-metil-2(3H)-furanona, undecanoato de etilo y/o δ -decalactona o
- 50 (k) olor a crema (nata), por ejemplo con preferencia dietilacetil, 3-hidroxi-2-butanona, 2,3-pentadiona y/o 4-heptenal o
- (l) olor a flores, por ejemplo con preferencia alcohol bencílico, ácido fenilacético, tridecanal, alcohol p-anisílico, hexanol, (E,E)-farnesilacetona, geranato de metilo, trans-crotonaldehído, tetradecilaldehído, antranilato de metilo, óxido de linalool, epoxilinalool, fitol, 10-epi- γ -eudesmol, óxido de nerol, dihidrocinamato de etilo, -dodecalactona, hexadecanol, 4-mercapto-4-metil-2-pentanol, (Z)-ocimeno, alcohol cetílico, nerolidol, (E)-cinamato de etilo, elemicina, pinocarveol, α -bisabolol, (2R,4R)-tetrahidro-4-metil-2-(2-metil-1-propenil)-2H-pirano, (E)-isoelemicina, 2-metilpropanoato de metilo, trimetilfenilbutenona, 2-metilanisol, β -farnesol, (E)-isoeugenol, nitro-feniletano, vanillato de etilo, 6-metoxieugenol, linalool, β -yonona, trimetilfenilbutenona, benzoato de etilo, etilbenzoato de fenilo, isoeugenol y/o acetofenona o
- 60 (m) olor a frescor, por ejemplo con preferencia hexanoato de metilo, undecanona, óxido de (Z)-limoneno, acetato de bencilo, hidroxihexanoato de etilo, hexanoato de isopropilo, pentadecanal, β -elemeno, α -zingibereno, óxido de (E)-limoneno, (E)-p-menta-2,8-dieno-1-ol, mentona, piperitona, (E)-3-hexenol y/o carveol o
- (n) olor a frutas, por ejemplo con preferencia fenilacetato de etilo, valerato de geranilo, γ -heptalactona, propionato de etilo, dietilacetil, butirato de geranilo, heptilato de etilo, octanoato de etilo, hexanoato de metilo, dimetilheptenal, pentanona, 3-metilbutanoato de etilo, isovalerato de geranilo, acetato de isobutilo, etoxipropanol, metil-2-butenal,
- 65

- metilnonanodiona, acetato de linalilo, geranato de metilo, óxido de limoneno, alcohol hidrocínámico, succinato de dietilo, hexanoato de etilo, etilmetilpirazina, acetato de nerilo, butirato de citronelilo, acetato de hexilo, acetato de nonilo, metilbutirato de butilo, pentenal, isopentildimetilpirazina, p-ment-1-en-9-ol, hexadecanona, acetato de octilo, γ -dodecalactona, epoxi- β -yonona, octenoato de etilo, isohexanoato de etilo, propionato de isobornilo, cedrenol, acetato de p-ment-1-en-9-ilo, cadinadieno, (Z)-hexanoato de 3-hexenilo, ciclohexanoato de etilo, 4-metil-2-butanona, 3,5-octadienona, ciclohexanocarboxilato de metilo, 2-pentiltiofeno, α -ocimeno, butanodiol, valerato de etilo, pentanol, isopiperitona, octanoato de butilo, vanillato de etilo, butanoato de metilo, acetato de 2-metilbutilo, hexanoato de propilo, hexanoato de butilo, butanoato de isopropilo, espatulenol, butanol, δ -dodecalactona, metilquinoxalina, sesquifelandreno, 2-hexenol, benzoato de etilo, benzoato de isopropilo, lactato de etilo y/o isobutirato de citronelilo o
- (o) olor a geranio, por ejemplo con preferencia el geraniol, (E,Z)-2,4-nonadienal, octadienona y/u o-xileno o
- (p) olor a uva, por ejemplo con preferencia decanoato de etilo y/o hexanona o
- (q) olor a pomelo, por ejemplo con preferencia (+)-5,6-dimetil-8-isopropenilbicyclo[4.4.0]dec-1-en-3-ona y/o p-mentenol o
- (r) olor a césped, por ejemplo con preferencia 2-etilpiridina, 2,6-dimetilnaftaleno, hexanal y/o (Z)-3-hexenol o
- (s) nota verde, con preferencia 2-etilhexanol, 6-decenal, dimetilheptenal, hexanol, heptanol, metil-2-butenal, octanoato de hexilo, ácido nonanoico, undecanona, geranato de metilo, formiato de isobornilo, butanal, octanal, nonanal, epoxi-2-decenal, cis-linalool, óxido de pirano, nonanol, alcohol alfa, γ -dimetilalílico, (Z)-2-penten-1-ol, (Z)-butanoato de 3-hexenilo, isobutiltiazol, (E)-2-nonenal, 2-dodecenal, (Z)-4-decenal, 2-octenal, 2-hepten-1-ol, biciclogermacreno, 2-octenal, α -tuyeno, (Z)- β -farneseno, (-)- γ -elemeno, 2,4-octadienal, fucosarrateno, acetato de hexenilo, geranilacetona, valenceno, β -eudesmol, 1-hexenol, (E)-2-undecenal, cetona de artemisia, viridiflorol, 2,6-nonadienal, trimetilfenilbutenona, 2,4-nonadienal, isotiocianato de butilo, 2-pentanol, elemol, 2-hexenal, 3-hexenal, óxido de (+)-(E)-limoneno, cis-isocitral, dimetiloctadienal, formiato de bornilo, isovalerato de bornilo, isobutiraldehído, 2,4-hexadienal, trimetilfenilbutenona, nonanona, (E)-2-hexenal, óxido de (+)-cis-roseno, mentona, cumarina, (epoximetilbutil)-metilfurano, 2-hexenol, (E)-2-hexenol y/o acetato de carvilo o
- (t) olor a té verde, con preferencia (-)-cubenol o
- (u) olor a hierbas, con preferencia octanona, octanoato de hexilo, óxido de cariofileno, metilbutenol, safranal, benzoato de bencilo, butirato de bornilo, acetato de hexilo, β -bisabolol, piperitol, β -selineno, α -cubebeno, p-ment-1-en-9-ol, 1,5,9,9-tetrametil-12-oxabicyclododeca-4,7-dieno, t-murolol, (-)-cubenol, levomenol, ocimeno, α -tuyeno, acetato de p-ment-1-en-9-ilo, dehidrocarveol, alcohol de artemisia, γ -muuroleno, hidroxipentanona, (Z)-ocimeno, β -elemeno, δ -cadinol, (E)- β -ocimeno, (Z)-dihidrocarvona, α -cadinol, calameneno, (Z)-piperitol, lavandulol, β -burboneno, (Z)-2-metilbutanoato de 3-hexenilo, 4-(1-metiletil)-bencenometanol, cetona de artemisia, metil-2-butenol, heptanol, (E)-dihidrocarvona, p-2-menten-1-ol, α -curcumeno, espatulenol, sesquifelandreno, valerato de citronelilo, isovalerato de bornilo, 1,5-octadien-3-ol, benzoato de metilo, 2,3,4,5-tetrahidroanisol y/o hidroxi-calameneno o
- (v) olor a miel, con preferencia cinamato de etilo, acetato de β -fenetilo, ácido fenilacético, feniletanal, antranilato de metilo, ácido cinámico, β -damascenona, (E)-cinamato de etilo, alcohol 2-feniletílico, valerato de citronelilo, benzoato de feniletilo y/o eugenol o
- (w) olor a jacinto, con preferencia hotrienol o
- (x) olor a jazmín, con preferencia jazmonato de metilo, dihidroepijazmonato de metilo y/o epijazmonato de metilo o
- (y) olor a espliego (lavanda), con preferencia valerato de linalilo y/o linalool o
- (z) olor a limón, con preferencia neral, octanal, δ -3-careno, limoneno, geranial, 4-mercapto-4-metil-2-pentanol, citral, 2,3-dehidro-1,8-cineol y/o α -terpineno o
- (aa) olor a lirio, con preferencia dodecanal o
- (bb) olor a magnolia, con preferencia geranilacetona o
- (cc) olor a mandarina, con preferencia undecanol o
- (dd) olor a melón, con preferencia dimetilheptenal o
- (ee) olor a menta, con preferencia mentona, salicilato de etilo, p-anisaldehído, 2,4,5,7a-tetrahidro-3,6-dimetilbenzofurano, epoxi-p-menteno, geranial, (metilbutenil)-metilfurano, acetato de dihidrocarvilo, β -ciclocitral, 1,8-cineol, β -felandreno, metilpentanona, (+)-limoneno, dihidrocarveol, (-)-carvona, (E)-p-menta-2,8-dien-1-ol, acetato de isopulegilo, piperitona, 2,3-deshidro-1,8-cineol, α -terpineol, DL-carvona y/o α -felandreno o
- (ff) olor a nuez, con preferencia 5-metil-(E)-2-hepten-4-ona, γ -heptalactona, 2-acetilpirrol, 3-octen-2-ona, dihidrometilciclopentapirazina, acetiltiazol, 2-octenal, 2,4-heptadienal, 3-octenona, hidroxipentanona, octanol, dimetilpirazina, metilquinoxalina y/o acetilpirrolina o
- (gg) olor a naranja, con preferencia octanoato de metilo, undecanona, alcohol decílico, limoneno y/o 2-decenal o
- (hh) olor a monda de naranja, con preferencia decanal y/o β -careno o
- (ii) olor a melocotón, con preferencia γ -nonalactona, (Z)-6-dodeceno- γ -lactona, δ -decalactona, R- δ -decenolactona, hexanoato de hexilo, 5-octanolida, γ -decalactona y/o δ -undecalactona o
- (jj) olor a menta, con preferencia salicilato de metilo y/o i-mentol o
- (kk) olor a pino, con preferencia α -p-dimetilestireno, β -pineno, benzoato de bornilo, δ -terpineno, acetato de dihidroterpinilo y/o α -pineno o
- (ll) olor a piña, con preferencia butirato de propilo, propanoato de propilo y/o acetato de etilo o
- (mm) olor a ciruela, con preferencia butanoato de bencilo, o
- (nn) olor a frambuesa, con preferencia β -yonona o
- (oo) olor a rosas, con preferencia acetato de β -fenetilo, 2-etilhexanol, valerato de geranilo, acetato de geranilo, citronelol, geraniol, butirato de geranilo, isovalerato de geranilo, butirato de citronelilo, acetato de citronelilo, isogera-

- niol, tetrahidro-4-metil-2-(2-metil-1-propenil)-2,5-cis-2H-pirano, isogeraniol, alcohol 2-feniletílico, valerato de citronelilo y/o isobutirato de citronelilo, o
- (pp) olor a menta verde, con preferencia acetato de carvilo y/o carveol, o
- (qq) olor a fresa, con preferencia metilbutirato de hexilo, cinamato de metilo, pentenal, cinamato de metilo o
- 5 (rr) olor dulce, con preferencia alcohol bencílico, acetato de etilfenilo, tridecanal, nerol, hexanoato de metilo, isovaleato de linalilo, undecanaldehído, óxido de cariofileno, acetato de linalilo, safranal, uncineol, feniletanal, p-anisaldehído, eudesmol, etilmetilpirazina, butirato de citronelilo, 4-metil-3-penten-2-ona, acetato de nonilo, 10-epi- γ -eudesmol, β -bisabolol, (Z)-6-dodeceno- γ -lactona, β -farneseno, 2-dodecenal, γ -dodecalactona, epoxi- β -yonona, 2-undecenal, estirenglicol, metilfuraneol, óxido de (-)-cis-roseno, (E)- β -ocimeno, dimetilmetoxifuranona, 1,8-cineol,
- 10 etilbenzaldehído, 2-pentiltiofeno, o-farneseno, metionol, 7-metoxicumarina, (Z)-2-metilbutanoato de 3-hexenilo, o-aminoacetofenona, viridiflorol, isopiperitona, β -sinensal, vanillato de etilo, butanoato de metilo, p-metoxiestireno, 6-metoxi-eugenol, 4-hexanolida, δ -dodecalactona, sesquifelandreno, malato de dietilo, butirato de linalilo, guayacol, cumarina, benzoato de metilo, benzoato de isopropilo, safrol, dureno, γ -butirolactona, isobutirato de etilo y/o furfural o
- 15 (ss) olor a vainilla, con preferencia vanillina, vanillato de metilo, acetovanilona y/o vanillato de etilo o
- (tt) olor a sandía, con preferencia 2,4-nonadienal o
- (uu) olor a madera, con preferencia α -muuroleno, cadina-1,4-dien-3-ol, isocariofileno, eudesmol, α -yonona, butirato de bornilo, (E)- α -bergamotas, óxido de linalool, etilpirazina, 10-epi- γ -eudesmol, Germacrene B, trans-sabineno hidratado, dihidrolinalool, isodihidrocarveol, β -farneseno, β -sesquifelandreno, δ -elemeno, α -calacoreno, epoxi- β -yonona, Germacrene D, bicilogermacreno, aloaromadendreno, α -tuyeno, oxo- β -yonona, (-)- γ -elemeno, γ -muuroleno, sabineno, α -guayeno, α -copaeno, γ -cadineno, nerolidol, β -eudesmol, α -cadinol, δ -cadineno, 4,5-dimetoxi-6-(2-propenil)-1,3-benzodioxol, [1ar-(1aalfa,4aalfa,7alfa,7abeta,7balfa)]-decahidro-1,1,7-trimetil-4-metileno-1H-ciclo-prop
- 20 [E]azuleno, α -guryuneno, guayol, α -farneseno, γ -selineno, 4-(1-metiletil)-bencenometanol, perileno, elemol, α -humuleno, β -cariofileno y/o β -guayeno o
- 25 (vv) mezclas de las sustancias recién mencionadas.

El fluido es con preferencia un líquido esencialmente hidrófobo. Son grupos hidrófobos típicos p.ej. los restos hidrocarburo de cadena larga o los aromáticos. Por lo general los aceites esenciales son líquidos hidrófobos.

- 30 El fluido puede contener con preferencia ingredientes cosméticos líquidos, p.ej. aceites.

Los aceites preferidos pueden abarcar con ventaja a los aceites sintéticos, p.ej. aceites de silicona, a los aceites de grasas vegetales y/o animales (triglicéridos de ácidos grasos medios o insaturados) y/o los aceites etéreos (p.ej. de partes de plantas).

- 35 La mezcla huésped, con ventaja el fluido, puede contener con preferencia una o varias sustancias activas para el cuidado y/o la protección de la piel.

- 40 Las sustancias activas para el cuidado de la piel son todas aquellas sustancias activas, que confieren a la piel una ventaja sensorial y/o cosmética. Las sustancias activas para el cuidado de la piel se eligen con preferencia entre las sustancias siguientes:

- a) ceras, por ejemplo cera de carnauba, de butirospermo, de abejas, lanolina y/o derivados de las mismas y otros;
- b) extractos vegetales hidrófobos;
- 45 c) hidrocarburos, por ejemplo escualeno y/o escualano;
- d) ácidos grasos superiores, con preferencia los que tienen por lo menos 12 átomos de carbono, por ejemplo el ácido láurico, ácido esteárico, ácido behénico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido isoesteárico y/o ácidos grasos poliinsaturados y otros;
- e) alcoholes grasos superiores, con preferencia los que tienen por lo menos 12 átomos de carbono, por ejemplo el alcohol laurílico, alcohol cetílico, alcohol estarílico, alcohol oleílico, alcohol behenílico, el colesterol y/o el 2-hexadecanol y otros;
- 50 f) ésteres, con preferencia el octanoato de cetilo, el lactato de laurilo, lactato de miristilo, lactato de cetilo, miristato de isopropilo, miristato de miristilo, palmitato de isopropilo, adipato de isopropilo, estearato de butilo, oleato de decilo, isoestearato de colesterol, monoestearato de glicerina, diestearato de glicerina, triestearato de glicerina,
- 55 lactatos de alquilo, citratos de alquilo y/o tartratos de alquilo y otros;
- g) lípidos, por ejemplo el colesterol, ceramidas y/o ésteres de sacarosa y otros;
- h) vitaminas, por ejemplo las vitaminas A y E, los ésteres de alquilo de vitaminas, incluidos los ésteres de alquilo de la vitamina C y otros;
- i) filtros solares;
- 60 j) fosfolípidos;
- k) derivados de alfa-hidroxiácidos;
- l) fragancias;
- m) germicidas de uso cosmético, tanto los sintéticos, por ejemplo el ácido salicílico y/u otros así como los naturales, por ejemplo aceite del árbol del paraíso (*Melia azadirachata*) y/u otros;
- 65 n) siliconas;
- y las mezclas de cualesquiera de los componentes recién mencionados.

La mezcla huésped, con ventaja el fluido, puede contener con preferencia un aceite de efecto antiséptico, con preferencia un aceite etéreo, que se elige en especial entre el grupo formado por la angélica arcangélica - *Angelica archangelica*, anís - *Pimpinella anisum*, resina de estoraque (benjuí) - *Styrax tokinensis*, cabreuva (incienso) - *Myrocarpus fastigiatus*, cayeput - *Melaleuca leucadendron*, cisto (jara) - *Cistus ladaniferus*, bálsamo de copaiba - *Copaifera reticulata*, raíz mellada alpina (Costuswurzel) - *Saussurea discolor*, hojas de pinabete - *Abies alba*, árbol a brea - *Canarium luzonicum*, hinojo - *Foeniculum dulce*, hojas de abeto rojo (picea) - *Picea abies*, geranio - *Pelargonium graveolens*, hojas de alcanfor (shiu) - *Cinamonum camphora*, siempreviva - *Helichrysum ang.*, jengibre - *Zingiber off.*, corazoncillo (hipericón) - *Hypericum perforatum*, jojoba, manzanilla alemana - *Matricaria recutita*, manzanilla común - *Matricaria chamomilla*, manzanilla - *Anthemis nobilis*, manzanilla bastarda - *Ormenis multicaulis*, zanahoria - *Daucus carota*, pino negro (p. moro) - *Pinus mugo*, lavandín - *Lavendula hybrida*, laurel - *Litsea cubeba* - (May Chang), árbol de té (manuka) - *Leptospermum scoparium*, melisa (toronjil) - *Melissa officinalis*, pino nedral (p. de Flandes) - *Pinus pinaster*, mirra - *Commiphora molmol*, arrayán (mirto común) - *Myrtus communis*, árbol del paraíso (acederaque) - *Melia azadirachata*, niaouli - (MQV) *Melaleuca quin. viridiflora*, palmarosa - *Cymbopogon martinii*, pachulí (cablán) - *Pogostemon patschuli*, bálsamo de Perú - *Myroxylon balsamum var. pereirae*, Ravensara aromática, palo de rosa - *Aniba rosae odora*, salvia - *Salvia officinalis*, cola de caballo - *Equisetaceae*, milenrama (milhojas) - *Achillea millefolia*, llantén lanceolado (ll. menor) - *Plantago lanceolata*, liquidambar - *Liquidambar orientalis*, clavel de muerto (copetillo, caléndula) - *Tagetes patula*, melaleuca (árbol del té) - *Melaleuca alternifolia*, bálsamo de Tolú (bálsamo de Perú) - *Myroxylon balsamum L.*, enebro de Virginia (sabina colorada) - *Juniperus virginiana*, olíbano (incienso) - *Boswellia carteri*, abeto blanco - *Abies alba*.

La mezcla huésped, con ventaja el fluido, puede contener con preferencia sustancias activas para la protección de la piel, con ventaja un aceite protector de la piel. La sustancia protectora de la piel es con ventaja un aceite, p.ej. incluso un aceite portador (que actúa como vehículo), elegido en especial entre el grupo formado por el aceite de algas *Oleum phaeophyceae*, aceite de aloe vera *Aloe vera brasiliensis*, aceite de pepitas de albaricoque *Prunus armeniaca*, aceite de árnica *Arnica montana*, aceite de aguacate *Persea americana*, aceite de borraja *Borago officinalis*, aceite de caléndula *Calendula officinalis*, aceite de camelia *Camellia oleifera*, aceite de cardo *Carthamus tinctorius*, aceite de cacahuete *Arachis hypogaea*, aceite de cañamones *Cannabis sativa*, aceite de avellana *Corylus avellana*, aceite de hipericón (hierba de San Juan) *Hypericum perforatum*, aceite de jojoba *Simmondsia chinensis*, aceite de zanahoria *Daucus carota*, aceite de coco *Cocos nucifera*, aceite de pepitas de calabaza *Curcubita pepo*, aceite del árbol de la cera *Aleurites moluccana*, aceite de macadamia *Macadamia ternifolia*, aceite de almendras *Prunus dulcis*, aceite de oliva *Olea europaea*, aceite de pepitas de melocotón *Prunus persica*, aceite de colza *Brassica oleifera*, aceite de ricino *Ricinus communis*, aceite de arañuela (neguillón) *Nigella sativa*, aceite de sésamo (ajonjolí) *Sesamium indicum*, aceite de girasol *Helianthus annuus*, aceite de pepita de uva *Vitis vinifera*, aceite de nueces *Juglans regia*, aceite de germen de trigo *Triticum sativum*, pero entre ellos son ventajosos en especial el aceite de borraja, el aceite de cañamones y el aceite de almendra.

La mezcla huésped, con ventaja el fluido, puede contener con preferencia factores que conservan la humedad, por ejemplo los elegidos entre el grupo siguiente: aminoácidos, quitosano o sales/derivados de quitosano, etilenglicol, glucosamina, glicerina, diglicerina, triglicerina, ácido úrico, miel y miel hidrogenada, creatinina, producto de descomposición del colágeno, lactitol, polioles y derivados de polioles (por ejemplo butilenglicol, eritrita, propilenglicol, 1,2,6-hexanotriol, polietilenglicoles, p.ej. PEG-4, PEG-6, PEG-7, PEG-8, PEG-9, PEG-10, PEG-12, PEG-14, PEG-16, PEG-18, PEG-20), ácido pirrolidonacarboxílico, azúcar y derivados de azúcar (por ejemplo fructosa, glucosa, maltosa, maltitol, manita, inosita, sorbita, sorbitilsilanol, sucrosa, trehalosa, xilosa, ácido glucurónico y sus sales), sorbita etoxilada (Sorbeth-6, Sorbeth-20, Sorbeth-30, Sorbeth-40), productos hidrolizados de almidón hidrogenado así como las mezclas con proteínas de trigo hidrogenadas y polímero de PEG-20-acetato, en especial el pantenol.

Según una forma preferida de ejecución, el sustrato polimérico es hidrófobo.

Según otra forma preferida de ejecución, el diámetro longitudinal del acumulador de fluidos, medido en su punto de longitud máxima, se sitúa entre 20 µm y 30 cm. Los límites inferiores pueden ser también 30 µm, 40 µm, 50 µm, 60 µm, 70 µm, 80 µm, 90 µm ó 100 µm o incluso valores mayores, p.ej. 200 µm, 300 µm, 400 µm, 500 µm, 600 µm, etc. Los límites superiores pueden ser 20 cm, 15 cm, 10 cm, 5 cm, 3 cm, 1 cm, 0,5 cm, 0,25 cm, 0,1cm ó 0,01 cm o incluso valores menores, p.ej. 0,005 cm, etc.

Según una forma preferida de ejecución, el sustrato polimérico está formado por lo menos en parte por polímeros elegidos entre las poliolefinas, polímeros fluorados, polímeros estirénicos, copolímeros de estos polímeros y/o mezclas de los polímeros recién mencionados.

Son especialmente preferidos p.ej. los polipropilenos, polietilenos, etc. Se utilizan con preferencia los sustratos poliméricos hidrófobos. Son polietilenos especialmente ventajosos el HDPE, LDPE, LLDPE o UHMW-PE. Son también especialmente preferidos los poli(4-metil-1-penteno), poli(1-buteno) o poliisobuteno y también los copolímeros, p.ej. los copolímeros de etileno-propileno o los copolímeros de etileno-acetato de vinilo. Los polímeros fluorados preferidos son por ejemplo el poli(fluoruro de vinilideno) y el poli(fluoruro de vinilo) así como los copolímeros del tipo poli(tetrafluoroetileno-co-hexafluoropropileno), poli(tetrafluoretiteno-co-alquilviniléter perfluorado) y poli(etileno-co-tetrafluoretileno). Como polímeros estirénicos son preferidos el poliestireno y los copolímeros de estireno y acrilonitrilo, los copolímeros de estireno-butadieno y los copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno. Pero son especial-

mente preferidos los sustratos poliméricos basados en poliolefinas y en especial los basados en de polipropileno o polietileno. Son también especialmente preferidos los (co)polímeros reticulados.

5 Según una forma preferida de ejecución, el sustrato polimérico antes de cargarse con la mezcla huésped tiene una estructura de poro abierto, por lo menos parcialmente, con diámetros medios de poros situados con preferencia entre 1 μm y 300 μm . El límite inferior puede adoptar también en valores tales como 5 μm , 10 μm , 15 μm , 20 μm , 25 μm ó 30 μm , etc. El límite superior puede adoptar también en valores tales como 280 μm , 260 μm , 240 μm ó 220 μm .

10 Un sustrato polimérico dividido en partículas utilizable con una estructura por lo menos parcialmente de poros abiertos puede tener una microestructura celular de tipo esponja o incluso de tipo reticular o coralino. La estructura de los poros debería ser por lo menos parcialmente abierta, es decir, los poros existentes en el sustrato polimérico tienen que estar comunicados (tener una unión fluida) entre sí por lo menos en algunas zonas de la estructura del sustrato y las partículas del sustrato polimérico deberían tener los poros abiertos por lo menos en algunas zonas de su superficie exterior. De este modo se puede lograr una permeabilidad suficiente para los fluidos. La utilización de un sustrato polimérico dividido en partículas que tenga una estructura por lo menos parcialmente de poros abiertos permite la absorción (acumulación) de fluido abundante.

20 En una forma preferida de ejecución, el sustrato polimérico empleado según la invención tiene un diámetro medio de poro comprendido entre 4 y 110 μm . Es especialmente preferido un diámetro medio de poros comprendido entre 5 y 50 μm . Los sustratos poliméricos que tienen estos diámetros preferidos de poros poseen una buena capacidad de absorción de carga.

25 Según una forma preferida de ejecución, la mezcla huésped pasa al estado fundido líquido de modo esencialmente no descompuesto a temperaturas inferiores a 100°C, con ventaja inferiores a 90°C, de modo ventajoso inferiores a 80°C, en especial inferiores a 70°C.

30 Según otra forma preferida de ejecución, la mezcla huésped está formada por lo menos en un 20 % en peso, con preferencia por lo menos en un 30 % en peso, con ventaja por lo menos en un 40 % en peso, de modo muy ventajoso por lo menos en un 50 % en peso, de modo especialmente ventajoso por lo menos en un 60 % en peso, de modo extraordinariamente ventajoso por lo menos en un 70 % en peso, de modo extremadamente ventajoso por lo menos en un 80 % en peso, de modo todavía más ventajoso por lo menos en un 90 % en peso, en especial por lo menos en un 95 % en peso, pero de modo ventajoso hasta en un 100 % en peso por los componentes fluido y aditivo(s) que tienen puntos de fusión o de fluidez comprendidos entre 25°C y 120°C.

35 Según otra forma preferida de ejecución, los aditivos contenidos en la mezcla huésped con puntos de fusión o de fluidez comprendidos entre 25°C y 120°C, son por lo menos parcialmente solubles en el fluido, con preferencia son completamente solubles en el fluido cuando se acercan a su propio punto de fluidez.

40 Según otra forma preferida de ejecución, la mezcla huésped tiene una viscosidad muy elevada o es sólida a una temperatura de $\leq 22^\circ\text{C}$, con ventaja de $\leq 28^\circ\text{C}$, de modo muy ventajoso de $\leq 32^\circ\text{C}$, de modo especialmente ventajoso de $\leq 38^\circ\text{C}$, de modo muy especialmente ventajoso de $\leq 42^\circ\text{C}$, de modo también ventajoso de $\leq 48^\circ\text{C}$, de modo todavía más ventajoso de $\leq 55^\circ\text{C}$, de modo incluso más ventajoso de $\leq 60^\circ\text{C}$.

45 Según otra forma preferida de ejecución, el punto de fluidez de los aditivos fluidos a temperaturas elevadas o de la mezcla de estos aditivos es superior a 25°C, se sitúa con preferencia entre 30 y 90°C, con ventaja entre 35 y 70°C y en especial entre de 40 y 60°C.

50 Según otra forma preferida de ejecución, la mezcla huésped contiene aditivos en una cantidad de hasta el 90 % en peso, con preferencia del 10 al 80 % en peso, pero con preferencia especial menos del 70 % en peso, a saber con ventaja del 15 al 65 % en peso, de modo muy ventajoso hasta el 55 % en peso, de modo todavía más ventajoso del 28 al 50 % en peso, dichos aditivos son fluidos a temperaturas elevadas (es decir, aditivos que tienen punto de fusión o de fluidez comprendido entre 25°C y 120°C), porcentajes referidos al peso total de la mezcla huésped, que se ha cargado (incorporado) en el sustrato polimérico.

55 Según otra forma preferida de ejecución, la mezcla huésped contiene más del 5 % en peso de fluido(s), con preferencia más del 10 % en peso, con ventaja del 15 al 90 % en peso, de modo muy ventajoso del 20 al 80 % en peso, de modo todavía más ventajoso del 25 al 75 % en peso, en especial del 30 al 72 % en peso de fluido(s), porcentajes referidos al peso total de la mezcla huésped, que se ha cargado en el sustrato polimérico.

60 Según otra forma preferida de ejecución, el acumulador de fluidos contiene menos del 25 % en peso, con preferencia menos del 15 % en peso, con ventaja menos del 10 % en peso, de modo todavía más ventajoso menos del 5 % en peso de agua, porcentajes referidos al peso total del acumulador de fluidos, pero en especial es completamente anhidro.

65 Según otra forma preferida de ejecución, los aditivos contenidos en la mezcla huésped, cuyos puntos de fluidez

(fusión) están comprendidos entre 25°C y 120°C, se eligen entre el grupo de los alcoholes grasos, ácidos grasos, siliconas (aceites de silicona), parafinas, tensioactivos no iónicos, esterquats, glicéridos de ácidos grasos (aceites naturales), ceras, mono-, di- o triglicéridos, hidratos de carbono y/o polialquilenglicoles.

5 Como hidratos de carbono pueden utilizarse con ventaja p.ej. los azúcares, p.ej. alfa-D-glucosa monohidratada (punto de fusión comprendido entre 83 y 86°C), alfa-D-galactosa monohidratada (punto de fusión comprendido entre 118 y 120°C) o p.ej. maltosa monohidratada (punto de fusión comprendido entre 102 y 103°C), para mencionar solo unos ejemplos. Son también apropiados los derivados, por ejemplo aminoazúcares, p.ej. D-glucosamina (punto de fusión de la forma X: 88°C), o por ejemplo los desoxiazúcares, p.ej. la ramnosa monohidratada (punto de fusión comprendido entre 92 y 94°C).

15 Las parafinas apropiadas pueden ser p.ej. el octadecano, nonadecano, eicosano, docosano,tricosano, tetracosano, pentacosano, hexacosano, heptacosano, octacosano, nonacosano o triacosano, para mencionar solo algunos ejemplos.

20 Los alcoholes grasos apropiados pueden ser p.ej. el 1-tridecanol, 1-tetradecanol, 1-pentadecanol, 1-hexadecanol, 1-heptadecanol, 1-octadecanol, 9-trans-octadecen-1-ol, 1-nonadecanol, 1-eicosanol, 1-heneicosanol, 1-docosanol, 13-cisdocosén-1-ol, 3-trans-docosén-1-ol, para mencionar solo algunos ejemplos. Se cuentan también entre ellos los llamados alcoholes de cera, es decir, alcoholes grasos que tienen aprox. de 24 a 36 átomos de carbono, p.ej. el triacontanol-1 o el alcohol melísico. Se cuentan también entre ellos los alcoholes grasos insaturados, p.ej. el alcohol elaidico, alcohol erúxico o alcohol brasidílico. Se cuentan también entre ellos los alcoholes de Guerbet, p.ej. C₃₂H₆₆O o C₃₆H₇₄O. Se cuentan también entre ellos los alcanodiolos, p.ej. el undecanodiol-1,11 o el dodecanodiol-1,12.

25 Los tensioactivos no iónicos adecuados pueden ser p.ej. poliglicoléteres de alcoholes grasos, p.ej. C₁₄H₂₉-O-(CH₂CH₂O)₂H, C₁₀H₂₁-O-(CH₂CH₂O)₈H, C₁₂H₂₅-O-(CH₂CH₂O)₆H, C₁₄H₂₉-O-(CH₂CH₂O)₄H, C₁₆H₃₃-O-(CH₂CH₂O)₁₂H, C₁₈H₃₇-O-(CH₂CH₂O)₄H, para mencionar solo algunos ejemplos.

30 Los ácidos grasos apropiados pueden ser p.ej. el ácido cáprico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido tetradecanoico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido aráquico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerotínico, ácido crotónico, ácido erúxico, ácido elaeoesteárico o el ácido melísico, para mencionar solo algunos ejemplos.

35 Pueden ser también apropiados los ésteres de ácidos grasos, p.ej. los ésteres metílico o etílico del ácido behénico o del ácido aráquico, para mencionar solo algunos ejemplos.

Son también apropiados los mono-, di- o triglicéridos, p.ej. los glicéridos correspondientes a los ácidos láurico, palmítico o cáprico, para mencionar solo algunos ejemplos.

40 Las ceras apropiadas pueden ser ceras naturales, p.ej. la cera de carnauba, cera de candelilla, cera de esparto, cera de guaruma, cera japonesa, cera suberosa o cera de Montana, también las ceras de origen animal, p.ej. la cera de abejas, lanolina, cera de goma laca o cetina (cera de espermaceti), también las ceras sintéticas, p.ej. las ceras de polialquilenglicol o ceras de polietilenglicol, también las ceras modificadas químicamente, p.ej. las ceras de jojoba hidrogenada o las ceras éster de Montana.

45 La mezcla huésped puede contener además otras sustancias, que tengan un punto de fusión superior a 120°C, p.ej. los correspondientes hidratos de carbono, con ventaja los azúcares, p.ej. la sacarosa (punto de fusión = 185-186°C).

50 Si la mezcla huésped contiene otros sólidos, con preferencia sólidos habituales en los detergentes, entonces esta es también una forma preferida de ejecución.

55 Si la cantidad de sólidos en la mezcla huésped es inferior al 50%, con preferencia inferior al 30%, con ventaja inferior al 25%, en especial inferior al 15%, de modo especialmente preferido inferior al 10%, porcentajes referidos al peso total de la mezcla huésped, que se ha incorporado al sustrato polimérico, entonces esta es otra forma preferida de ejecución.

Según una forma preferida de ejecución, los sólidos contenidos en la mezcla huésped tienen un valor d₅₀ inferior a 0,2 mm, con preferencia inferior a 0,1 mm, en especial inferior a 0,05 mm.

60 Si la mezcla huésped contiene sólidos elegidos entre el grupo de las zeolitas, bentonitas, silicatos, fosfatos, urea y/o sus derivados, sulfatos, carbonatos, citratos, ácido cítrico, acetatos y/o sales de tensioactivos aniónicos, entonces esta es otra forma preferida de ejecución.

65 Según otra forma preferida de ejecución, el acumulador de fluidos tiene un tamaño tal que pueda cogerse con una de las manos humanas y puede utilizarse para el tratamiento manual de los objetos. Por ejemplo, con un acumulador de fluidos en piezas pueden frotarse superficies, p.ej. para el lavado manual de materiales textiles.

El acumulador de fluidos puede presentar cualquier forma geométrica deseada, puede ser con preferencia aprox. esférico, ovalado, cilíndrico o granulado o puede adoptar cualquier otra forma regular o irregular.

5 Constituye una forma preferida de ejecución de la invención un acumulador de fluidos, que contiene por lo menos una, con preferencia dos o más sustancias presentes habitualmente en los detergentes o productos de limpieza, con preferencia una sustancia del grupo de los tensioactivos, sustancias soporte (builder) (sustancias soporte inorgánica u orgánicas), blanqueantes, activadores de blanqueo, estabilizadores de blanqueo, catalizadores de blanqueo, enzimas, polímeros especiales (por ejemplo los que tienen propiedades de sustancias soporte complementarias),
 10 inhibidores de agrisado, blanqueantes ópticos, sustancias protectoras contra los rayos UV, repelentes de suciedad (soil repellent), electrolitos, colorantes, fragancias, aromas, sustratos de perfume, compuestos para ajustar el pH, complejantes (secuestrantes, quelantes), agentes fluorescentes, inhibidores de espumación, agentes antiarrugas, antioxidantes, compuestos de amonio cuaternario, antistáticos, auxiliares de planchado, absorbentes de radiación UV, agentes antirredeposición, germicidas, sustancias activas antimicrobianas, fungicidas, reguladores de viscosidad, agentes que confieren brillo nacarado (perlado), inhibidores de transferencia de color, agentes antiencogido,
 15 inhibidores de corrosión, conservantes, plastificantes, suavizantes, hidrolizados de proteínas, hidrofugantes e impregnantes, compuestos hidrotrópicos, aceites de silicona así como hinchantes y antideslizantes.

Se ha constatado que con preferencia pueden ser especialmente ventajosas las siguientes proporciones ponderales, referidas en cada caso al peso total del acumulador de fluidos:

- sustrato polimérico poroso: con preferencia del 40 al 75 % en peso, en especial del 40 al 60 % en peso;
- fluido dentro del sustrato polimérico: con preferencia del 1 al 30 % en peso, en especial del 20 al 30 % en peso;
- aditivos fluidos a temperaturas elevadas: con preferencia del 1 al 30 % en peso, en especial del 20 al 30 % en peso.

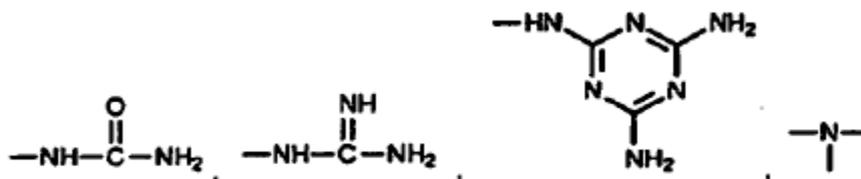
25 El acumulador de fluidos de la invención se caracteriza con ventaja porque en el sustrato polimérico poroso pueden inmovilizarse de modo seguro y duradero grandes cantidades de líquido, p.ej. perfume, sobre la mezcla huésped que no se liberan de nuevo hasta someterse a una excitación externa, p.ej. un aumento de la temperatura y/o la aplicación de fuerzas mecánicas.

30 Aunque la superficie exterior visible del sustrato polimérico pueda estar ocupada con preferencia por la mezcla huésped, de modo que pueda hablarse, por tanto, con ventaja de un sustrato polimérico recubierto, es también posible según una forma preferida de ejecución, dotar además de un recubrimiento (coating) al acumulador de fluidos de la invención, es decir, al sustrato polimérico al que se ha incorporado la mezcla huésped. Según una forma preferida de ejecución de la invención, el acumulador de fluidos está recubierto.

35 Para el recubrimiento pueden emplearse materiales de revestimiento. Son sustancias que dan un aspecto brillante al objeto a recubrir o que forman un revestimiento (un forro) sobre la superficie exterior de dicho objeto a recubrir. Como materiales de revestimiento pueden utilizarse sustancias sólidas y/o líquidas, con preferencia las que impiden o retrasan la penetración de la humedad o impiden o retrasan las pérdidas de aroma.

Los materiales de revestimiento apropiados pueden contener (co)polímeros solubles en agua, dispersables en agua y/o insolubles en agua. La capa de recubrimiento como tal puede ser soluble en agua o insoluble en agua.

45 Los polímeros solubles en agua contienen un número suficiente de grupos hidrófilos para proporcionar la solubilidad en agua y es ventajoso que no estén reticulados. Los grupos hidrófilos pueden ser no iónicos, aniónicos, catiónicos o bipolares (zwitteriónicos), p.ej. $-NH_2$, $-OH$, $-SH$, $-O-$, $-COOH$, $-COO-M^+$, $-SO_3^2-M^{2+}$, $-PO_3^2-M^{2+}$, $-NH_3^+$,



50 Los diversos polímeros pueden contener simultáneamente grupos hidrófilos distintos, p.ej. grupos iónicos y no iónicos y/o aniónicos además de catiónicos.

55 Los polímeros solubles en agua preferidos pueden ser p.ej. polisacáridos naturales y/o polipéptidos, p.ej. almidón, alginatos, pectinas, gomas vegetales, caseína, gelatina, etc.

Los polímeros solubles en agua preferidos pueden ser p.ej. polímeros semisintéticos, p.ej. éteres de celulosa o éteres de almidón.

Los polímeros solubles en agua preferidos pueden ser p.ej. productos generados por técnicas biotecnológicas, p.ej. el pululano, el curdlano o el xantano.

5 Los polímeros solubles en agua preferidos pueden ser p.ej. polímeros sintéticos, p.ej. homo- y/o copolímeros del ácido (met)acrílico y sus derivados, del ácido maleico, vinilsulfónico, vinilfosfónico, el alcohol polivinílico, la polietilénimina, la polivinilpirrolidona y otros.

10 Los revestimientos preferidos contienen un (co)polímero soluble en agua, que tenga en especial un punto de fusión o de reblandecimiento comprendido entre 48°C y 300°C, con ventaja entre 48°C y 200°C, de modo también ventajoso entre 48°C y 200°C.

15 El (co)polímero adecuado soluble en agua, que tenga en especial un punto de fusión o de reblandecimiento apropiado, puede elegirse con ventaja entre el grupo formado por los polialquilenglicoles, poli(tereftalato de etileno), alcoholes polivinílicos y mezclas de los mismos.

Aparte del revestimiento propiamente dicho o incluso con independencia de este, el recubrimiento puede contener otros componentes, con ventaja p.ej. compuestos suavizantes de materiales textiles y/o perfume.

20 Es también posible recubrir el acumulador de fluidos con varias capas, por ejemplo dotando al acumulador de fluidos en primer lugar con un primer recubrimiento que contenga, p.ej. un compuesto suavizante textil, y después aplicando sobre el objeto resultante una envoltura posterior que contenga p.ej. un polímero soluble en agua y perfume.

25 Según una forma preferida de ejecución, el recubrimiento del acumulador de fluido contiene lípidos y/o aceites de silicona.

Los lípidos preferidos son:

- (a) hidrocarburos lipófilos (por ejemplo también triacontano, escualeno o carotinoides;
- (b) alcoholes lipófilos (por ejemplo alcoholes de cera, retinol o colesterol, etc.);
- 30 (c) lípidos de tipo éter;
- (d) ácidos carboxílicos lipófilos (ácidos grasos);
- (e) ésteres lipófilos [por ejemplo grasas neutras, es decir, mono-, di- y triacilglicerinas (triglicéridos), ésteres de estero];
- (f) amidas lipófilas (p.ej. ceramidas);
- 35 (g) ceras;
- (h) lípidos que tengan más de 2 productos de hidrólisis, p.ej. glicolípidos, fosfolípidos, esfingolípidos y/o glicerolípidos;
- (i) lípidos en forma de conjugados de peso molecular elevado que tengan más de 2 productos de hidrólisis, p.ej. lipoproteínas y/o lipopolisacáridos;
- 40 U) glicolípidos no fosforados, p.ej. glicoesfingolípidos (p.ej. con preferencia cerebrósidos, gangliósidos, sulfatidos) o p.ej. glicoglicerolípidos (p.ej. con preferencia glicosildi- y -monoglicéridos);
- (k) fosfolípidos sin hidratos de carbono, p.ej. esfingofosfolípidos (p.ej. con preferencia las esfingomielinas) o p.ej. glicerofosfolípidos (p.ej. con preferencia la lecitina, cefalina, cardiolipina, fosfatidilinosita y fosfato de inosita);
- 45 (l) mezclas de los compuestos recién mencionados.

50 En otra forma preferida de ejecución, el recubrimiento óptimo contiene sustancias coloreadas o colorantes, blanqueantes y/o pigmentos, divididos con ventaja a escala nanométrica o micrométrica, con preferencia pigmentos blancos, elegidos en especial entre los pigmentos de dióxido de titanio, p.ej. en especial los pigmentos anatasa y/o los pigmentos rutilo, los pigmentos de sulfuro de cinc, el óxido de cinc (blanco de cinc), el trióxido de antimonio (blanco de antimonio), el carbonato básico de plomo (blanco de plomo) $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, el litopón (blanco de sulfuro de cinc) $ZnS + BaSO_4$. Pueden estar presentes también con preferencia los auxiliares blancos, con preferencia el carbonato de calcio, el talco $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ y/o el sulfato de bario.

55 En otra forma preferida de ejecución, los pigmentos, que con preferencia pueden ser componentes de un recubrimiento opcional, pueden ser:

- (a) pigmentos de color (con preferencia pigmentos inorgánicos coloreados, en especial pigmentos de óxido de hierro, pigmentos de cromato, pigmentos azules de hierro, pigmentos de óxido de cromo, pigmentos ultramar, pigmentos de óxidos fase mixta de y/o pigmentos de vanadato de bismuto),
- 60 (b) pigmentos negros (p.ej. negro anilina, negro perileno, pigmentos de óxido de hierro, negro de manganeso y/o negro de espinela),
- (c) pigmentos brillantes (con preferencia pigmentos de efecto en forma de plaquitas, pigmentos de efecto metalizado, p.ej. pigmentos de aluminio (bronce plata o blanco), pigmentos de cobre y pigmentos de cobre-cinc (bronce de oro, purpurina) y pigmentos de cinc, pigmentos de brillo perlado, p.ej. estearato magnésico, estearato de cinc, estearato de litio o diestearato de etilenglicol o poli(tereftalato de etileno), pigmentos de interferencia, p.ej. pigmentos de mica-óxido metálico) y/o
- 65

(d) pigmentos de luminiscencia, p.ej. amarillo fluorescente de azometina, pigmentos de sulfuro de cinc dopados con plata y/o dopados con cobre.

El recubrimiento opcional puede estar formado con preferencia por las sustancias siguientes:

- 5
- (a) carbonatos, con preferencia creta, roca calcárea triturada, calcita y/o carbonato cálcico precipitado, dolomita y/o carbonato de bario;
 - (b) sulfatos, con preferencia barita, blanco fijo (permanente) y/o sulfato cálcico;
 - (c) silicatos, con preferencia talco, pirofilita, clorita, hornablenda (anfíbol), mica, caolín, volastonita, pizarra triturada,
 - 10 silicatos de Ca, Al, Ca/Al, Na/Al precipitados, feldespato y/o mullita;
 - (d) ácidos silícicos, con preferencia el cuarzo, silicio fundido, cristobalita, tierra de diatomeas, sílice de Neuburg, ácido silícico precipitado, ácido silícico pirogénico, vidrio en polvo, piedra pómez en polvo, perlita, metasilicato de Ca y/o fibras obtenidas a partir de masas fundidas de vidrio, basalto, escorias;
 - (e) óxidos, en especial hidróxido de aluminio y/o hidróxido magnésico;
 - 15 (f) fibras orgánicas, en especial fibras textiles, fibras de celulosa, fibras de polietileno, fibras de polipropileno, fibras de poliamida, fibras de poliacrilonitrilo y/o fibras de poliéster, con preferencia de longitudes nanométricas o micrométricas y/o
 - (g) harinas, p.ej. harinas de almidón.

20 Según otra forma preferida de ejecución, el recubrimiento (coating) opcional de los acumuladores de fluidos es sensible al pH y/o a la temperatura y/o a la intensidad iónica o bien contiene materiales sensibles al pH y/o a la temperatura y/o a la intensidad iónica.

25 Con el término de sensibilidad al pH, sensibilidad a la temperatura y/o sensibilidad a la intensidad iónica se entiende que el recubrimiento o los materiales que constituyen el recubrimiento, cuando se somete a un cambio de pH, de temperatura y/o de intensidad iónica en el medio, al que está expuesto el recubrimiento (p.ej. un baño de lavado), sufren:

- 30
- (a) un cambio (aumento o disminución) en la solubilidad (con preferencia en agua); y/o
 - (b) un cambio (aumento o disminución) en la densidad de difusión; y/o
 - (c) un cambio (aceleración o retardo) en la cinética de disolución; y/o
 - (d) un cambio (aumento o disminución) en la estabilidad mecánica.

35 En lo referente a la sensibilidad a la temperatura, además de las opciones de (a) a (d) recién mencionadas, existe también la opción adicional (e), en la que el recubrimiento o los materiales que constituyen el recubrimiento, cuando se someten a un cambio de temperatura, sufren un cambio en su estado de agregación, pasando de sólidos a líquidos, es decir, los materiales funden o solidifican.

40 Como materiales de recubrimiento idóneos al respecto pueden utilizarse en el sentido de la invención todos aquellos materiales, cuya integridad es una función de la temperatura y/o del pH y/o de la intensidad iónica, o incluso aquellos materiales que pierden su integridad como consecuencia de un esfuerzo mecánico, al que están expuestos p.ej. en el curso de un proceso de lavado automático de la ropa.

45 La sensibilidad al pH del recubrimiento (opcional) puede aprovecharse para sacar ventaja. El recubrimiento (opcional) puede diseñarse p.ej. de modo que se disuelve total o parcialmente cuando el pH se sitúe por debajo de una marca crítica. En caso del proceso de lavado mencionado como ejemplo, esto puede tener lugar cuando el agua alcalina de lavado se saca de la máquina y se introduce agua nueva en la máquina, con preferencia durante el paso de enjuague (aclorado) del proceso de lavado. En contacto con el agua nueva (fresca), el recubrimiento pierde su integridad de forma total o parcial y, de este modo, hace que el granulado sea penetrable para el agua. El pH en

50 cuestión, en el que el recubrimiento se desintegra total o parcialmente, puede ajustarse a voluntad, de modo que el material por ejemplo pierda su integridad total o parcialmente cuando el pH se sitúe p.ej. por debajo de 9,0, pero que permanezca esencialmente inerte mientras el pH se mantenga por encima de 10,0.

55 El término "inerte" se entiende en esta invención en su sentido habitual, es decir, de manera que no haya esencialmente ninguna reacción física o química del material del recubrimiento con el medio circundante, sino que el material del recubrimiento es estable en sentido físico y químico frente a su entorno, de modo que el granulado permanezca esencialmente protegido frente a una penetración del medio que lo circunda, p.ej. el baño de lavado.

Los sistemas de recubrimiento preferidos pueden estar formados por:

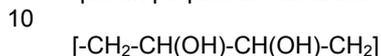
- 60
- (a) polímeros que tienen grupos carboxilato (policarboxilatos), con preferencia los homopolímeros del ácido acrílico y/o los copolímeros de ácido acrílico y ácido maleico,
 - (b) polietilenglicoles, en especial los que tienen pesos moleculares aprox. < 25000 g/mol, con preferencia aprox. < 10000 g/mol, con ventaja aprox. < 6000 g/mol, por ejemplo el PEG 4000,
 - 65 (c) polivinilalcoholes (acetilizados),
 - (d) hidratos de carbono (modificados), con preferencia mono-, oligo- y/o polisacáridos, en especial la glucosa,

(e) polivinilpirrolidonas,
o mezclas de los compuestos recién mencionados.

5 “Polivinilalcoholes” (abreviatura: PVAL, en ocasiones también: PVOH) es un término que designa polímeros de la fórmula general:



que en pequeñas cantidades contienen también unidades estructurales del tipo:



15 Los alcoholes polivinílicos comerciales, que se suministran en forma de polvos o granulados de color blanco-amarillento, con grados de polimerización comprendido entre aprox. 100 y 2500 (pesos moleculares aprox. entre 4000 y 100.000 g/mol), tienen un grado de hidrolización del 98-99 o del 87-89 % molar, es decir, siguen presentando un contenido residual de grupos acetilo. Los alcoholes polivinílicos suelen caracterizarse por parte del fabricante indicando el grado de polimerización del polímero inicial, el grado de hidrolización, el índice de saponificación y la viscosidad en solución.

20 Los alcoholes polivinílicos son solubles en agua en función del grado de hidrolización, igualmente en unos pocos disolventes orgánicos polares (formamida, dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo); no son atacados por los hidrocarburos (clorados), ésteres, grasas ni aceites. Los alcoholes polivinílicos están clasificados como toxicológicamente inoocuos y son por lo menos parcialmente biodegradables. La solubilidad en agua puede reducirse por un tratamiento posterior con aldehídos (acetilización), por formación de complejos con sales de Ni o Cu o por tratamiento con dicromatos, ácido bórico o bórax. El alcohol polivinílico es prácticamente impermeable para gases como el oxígeno, nitrógeno, helio, hidrógeno, dióxido de carbono, sin embargo es permeable al vapor de agua.

30 En el marco de la presente invención son preferidos los recubrimientos, que contienen por lo menos una porción de alcoholes polivinílicos, cuyo grado de hidrolización se sitúa entre el 70 y el 100 % molar, con preferencia 80 al 90 % molar, con preferencia especial entre el 81 y el 89 % molar y en especial entre el 82 y el 88 % molar. En una forma preferida de ejecución, el material de las láminas que se emplea está formado por un alcohol polivinílico en una cantidad de lo menos un 20 % en peso, con preferencia especial por lo menos un 40 % en peso, con preferencia muy especial por lo menos un 60 % en peso y en especial por lo menos un 80 % en peso, dicho alcohol polivinílico tiene un grado de hidrolización del 70 al 100 % molar, con preferencia del 80 al 90 % molar, con preferencia especial del 81 al 89 % molar y en especial del 82 al 88 % molar. Con preferencia, la totalidad del recubrimiento está formada por un alcohol polivinílico en una cantidad de lo menos un 20 % en peso, con preferencia especial por lo menos un 40 % en peso, con preferencia muy especial por lo menos un 60 % en peso y en especial por lo menos un 80 % en peso, dicho alcohol polivinílico tiene un grado de hidrolización del 70 al 100 % molar, con preferencia del 80 al 90 % molar, con preferencia especial del 81 al 89 % molar y en especial del 82 al 88 % molar.

40 Como material de recubrimiento se utilizan con preferencia alcoholes polivinílicos de un determinado intervalo de pesos moleculares, con preferencia aquellos, cuyo peso molecular está comprendido entre 10.000 y 100.000 g mol⁻¹, con preferencia entre 11.000 y 90.000 g mol⁻¹, con preferencia especial entre 12.000 y 80.000 g mol⁻¹ y en especial entre 13.000 y 70.000 g mol⁻¹.

45 Los alcoholes polivinílicos recién descritos son productos comerciales habituales, por ejemplo los suministrados con la marca Mowiol® (Clariant). Son alcoholes polivinílicos especialmente apropiados en el contexto de la presente invención por ejemplo el Mowiol® 3-83, Mowiol® 4-88, Mowiol® 5-88 y Mowiol® 8-88, también los productos L648, L734, Mowiflex LPTC 221 de la empresa KSE y los productos de la empresa Texas Polymers, por ejemplo el Vinex 50 2034.

Otros alcoholes polivinílicos especialmente apropiados como materiales de recubrimiento (coating) se encontrarán en la siguiente tabla:

denominación	grado de hidrolización [%]	peso molecular [kDa]	punto de fusión [°C]
Airvol® 205	88	15-27	230
Vinex® 2019	88	15-27	170
Vinex® 2144	88	44-65	205
Vinex® 1025	99	15-27	170
Vinex® 2025	88	25-45	192
Gohsefimer® 5407	30-28	23.600	100
Gohsefimer® LL02	41-51	17.700	100

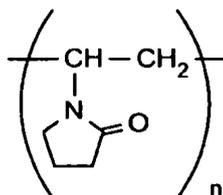
55

Otros alcoholes polivinílicos adecuados como materiales de recubrimiento son el ELVANOL[®] 51-05, 52-22, 50-42, 85-82, 75-15, T-25, T-66, 90-50 (marcas registradas de DuPont), ALCOTEX[®] 72.5, 78, B72, F80/40, F88/4, F88/26, F88/40, F88/47 (marcas registradas de Harlow Chemical Co.), Gohsenol[®] NK-05, A-300, AH-22, C-500, GH-20, GL-03, GM-14L, KA-20, KA-500, KH-20, KP-06, N-300, NH-26, NM 11Q, KZ-06 (marcas registradas de Nippon Gohsei K.K.). Son también apropiados los tipos ERKOL de Wacker.

La solubilidad del PVAL en agua puede modificarse con un tratamiento posterior con aldehídos (acetalización) o cetonas (cetalización). Son especialmente preferidos y debido a su excelente solubilidad en agua en frío se ha constatado que son especialmente ventajosos los alcoholes polivinílicos, que se han acetalizado o cetalizado con grupos aldehído o cetona de sacáridos, de polisacáridos o de mezclas de los mismos. Podrán emplearse con una ventaja muy especial los productos de reacción del PVAL con el almidón.

La solubilidad en agua puede alterarse también por formación de quelatos (complejos) de sales de Ni o de Cu o por tratamiento con dicromatos, ácido bórico o bórax y de este modo puede ajustarse a los valores deseados. Las láminas de PVAL son prácticamente impenetrables por los gases del tipo oxígeno, nitrógeno, helio, hidrógeno, dióxido de carbono, pero el vapor de agua las puede atravesar.

Otros materiales de recubrimiento (coating) se caracterizan porque contienen polivinilpirrolidonas. Las polivinilpirrolidonas, abreviado por PVP, se ajustan a la siguiente fórmula general:



Las PVP pueden obtenerse mediante polimerización por radicales de la 1-vinilpirrolidona. Las PBVP comerciales tienen pesos moleculares comprendidos entre aprox. 2.500 y 750.000 g/mol y se suministran en forma de polvos higroscópicos blancos o de soluciones acuosas.

Otros materiales de recubrimiento preferidos se caracterizan por contener poli(óxidos de etileno), abreviados por PEOX, son polialquilenglicoles que se ajustan a la fórmula general:



y se obtienen industrialmente por poliadición catalizada con un compuesto básico del óxido de etileno (oxirano) en sistemas que normalmente contienen pequeñas cantidades de agua, empleando el etilenglicol como molécula de partida. Tienen pesos moleculares comprendidos aprox. entre 200 y 5.000.000 g/mol, que equivalen a grados de polimerización comprendidos aprox. entre 5 y > 100.000. Los poli(óxidos de etileno) poseen una concentración extraordinariamente baja de grupos terminales hidroxilo y por ello presentan propiedades de glicol muy débiles.

Otros materiales de recubrimiento se caracterizan por contener gelatina. La gelatina es un polipéptido (peso molecular aprox. de 15.000 a >250.000 g/mol), que se obtiene principalmente por hidrólisis en condiciones ácidas o alcalinas del colágeno existente en la piel y los huesos de los animales. La composición de aminoácidos de la gelatina coincide prácticamente con la del colágeno, a partir del cual se haya obtenido, variando en función de su procedencia.

En el contexto de la presente invención son también preferidos los materiales de recubrimiento, que un polímero del grupo del almidón y los derivados de almidón, celulosa y los derivados de celulosa, en especial la metilcelulosa y mezclas de los mismos.

El almidón es un homoglicano, cuyas unidades glucosa están unidas mediante enlace α -glicosídico. El almidón está formado por dos componentes de pesos moleculares distintos: aprox. un 20-30 % de amilosa de cadena lineal (PM aprox. 50.000-150.000) y un 70-80 % de amilopectina de cadena ramificada (PM aprox. 300.000--2.000.000). Contiene además cantidades menores de lípidos, ácido fosfórico y cationes. Con su enlace en posición 1,4, la amilosa forma cadenas largas, espiraladas, tortuosas, constituidas por 300-1.200 moléculas de glucosa, mientras que la amilopectina después de unos 25 componentes glucosa en promedio y debido al enlace en la posición 1,6 tiene una cadena que se ramifica formando estructuras de tipo arborescente, constituidas por 1.500-12.000 moléculas de glucosa. Aparte del almidón puro, para la fabricación del forro envolvente soluble en agua son también apropiados en el contexto de la presente invención los derivados de almidón, que pueden obtenerse a partir del almidón por reacciones similares a la polimerización. Estos almidones modificados químicamente abarcan por ejemplo los productos de las esterificaciones o eterificaciones, en las que se sustituyen átomos de hidrógeno de los grupos hidroxilo. También pueden utilizarse como derivados de almidón aquellos almidones, en los que se reemplazan grupos funcio-

nes hidroxilo por otros grupos funcionales que no están unidos a través de un átomo de oxígeno. En el grupo de los derivados de almidón están incluidos por ejemplo los almidones alcalinos, los carboximetilalmidones (CMS), los ésteres y éteres de almidón y también los aminoalmidones.

5 La celulosa pura tiene una fórmula condensada de $(C_6H_{10}O_5)_n$ y desde el punto de vista formal es el β -1,4-poliacetal de la celobiosa, que a su vez está formada por dos moléculas de glucosa. Las celulosas apropiadas están formadas por aprox. 500 - 5.000 unidades de glucosa y por consiguiente tienen pesos moleculares medios de 50.000 a 500.000. Son también desintegrantes de base celulosa utilizables en el contexto de la presente invención los derivados de celulosa que pueden obtenerse a partir de la celulosa por reacciones similares a la polimerización. Estas celulosas modificadas químicamente abarcan por ejemplo a los productos de las esterificaciones o de las eterificaciones, en las que se sustituyen los átomos de hidrógeno del grupo hidroxilo. Pero como derivados de celulosa pueden utilizarse también celulosas, en las que los grupos hidroxilo se han sustituido por grupos funcionales que no están unidos a través de un átomo de oxígeno. En el grupo de los derivados de celulosa se incluyen por ejemplo las celulosas alcalinas, la carboximetilcelulosa (CMC), los ésteres y los éteres de celulosa y también las aminocelulosas.

15 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la fabricación del acumulador de fluidos de la invención, que consiste en convertir al estado líquido por calentamiento una mezcla de los aditivos, que a una $T \leq 20^\circ C$ es muy viscosa o sólida, y el o los fluidos, incorporar la mezcla líquida resultante a un sustrato polimérico poroso y después dejarla enfriar.

20 De este modo se puede cargar completamente si fuera necesario el sistema de poros accesible del sustrato polimérico y los poros quedan con preferencia sellados después de la carga por enfriamiento.

25 Constituye una forma preferida de ejecución de la invención un procedimiento para la fabricación de un acumulador de fluidos, en el que:

- a) se mezclan uno o varios fluidos habituales a una temperatura entre 20 y $22^\circ C$ con agitación con aditivo(s), que tienen un punto de fluidez comprendido entre $20^\circ C$ y $100^\circ C$ y después
- 30 b) se calienta la mezcla a una temperatura comprendida entre el punto de fluidez de los aditivos, con preferencia por encima del intervalo de fluidez, de modo que se obtenga una mezcla fluida y seguidamente
- c) manteniendo la temperatura elevada se incorporan por suspensión los demás aditivos opcionales, en especial los aditivos habituales de los detergentes, elegidos con ventaja entre el grupo formado por las zeolitas, bentonitas, silicatos, fosfatos, urea y/o sus derivados, sulfatos, carbonatos, citratos, ácido cítrico, acetatos y/o sales de tensioactivos aniónicos, conservando la fluidez de la mezcla y a continuación
- 35 d) se incorpora la mezcla fluida a un sustrato polimérico poroso a temperaturas de 25° - $150^\circ C$ y finalmente
- e) se deja enfriar la mezcla resultante.

40 Una forma preferida de ejecución consiste en calentar previamente el polímero a una temperatura constante de 25° - $150^\circ C$ antes de incorporarle la mezcla fluida.

En una forma preferida de ejecución se acelera el enfriamiento de la mezcla por aportación de frío.

45 Según otra forma preferida de ejecución de la invención es también posible incorporar los componentes de la mezcla huésped de la invención, compuesta en especial por fragancias, y el sustrato polimérico poroso dividido en partículas y eventualmente otros aditivos al dióxido de carbono (CO_2) líquido, entonces proseguir con la mezcla y después eliminar el dióxido de carbono líquido, por ejemplo con una simple reducción de presión del sistema, de modo que pueda tener lugar su evaporación. Con una ralentización controlada de la expansión del dióxido de carbono pueden obtenerse acumuladores de fluidos especialmente ventajosos. Se puede trabajar con ventaja con dióxido de carbono líquido en un intervalo de presiones de 20 bares a 70 bares a $20^\circ C$. Puede utilizarse también el dióxido de carbono en otros intervalos de presión y temperatura, en el supuesto de que en tales condiciones sea líquido.

50 Un objeto muy preferido de la presente invención son los detergentes o productos de limpieza, que contienen el acumulador de fluidos de la invención y también un producto cosmético que contiene el acumulador de fluidos de la invención.

55 La utilización del acumulador de fluidos de la invención para la ambientación de recintos, vehículos o armarios, en especial en forma de barras y/o bolsitas aromáticas es otro objeto preferido de la invención. La utilización del acumulador de fluidos de la invención para perfumar objetos, con preferencia detergentes, máquinas lavadoras o limpiadoras, ropa seca y envases es también un objeto preferido de la invención.

60 La utilización del acumulador de fluidos de la invención para aromatizar materiales textiles durante un proceso con preferencia mecánico de lavado o de secado es otro objeto preferido de la invención. La utilización del acumulador de fluidos de la invención para el tratamiento manual directo de objetos, con preferencia para frotar objetos, en especial para el lavado manual de los objetos, es otro objeto preferido de la invención.

65 Por ejemplo pueden ser preferidos los acumuladores de fluidos que contienen ingredientes de productos lavavajillas

manuales, elegidos p.ej. entre:

- 5 (a) tensioactivos, por ejemplo alcanosulfonatos, alquiletersulfatos, alquilpoliglucósidos y/o cocoamidopropil-betaína, apropiados con ventaja para la humectación de la vajilla y de la suciedad, disolución de la grasa y de otras impurezas,
- (b) ácidos (orgánicos), por ejemplo ácido cítrico, apropiados con ventaja para el ajuste del pH y para influir en el comportamiento de desagüe (escurrimiento),
- (c) compuestos hidrotrópicos, p.ej. cumenosulfonato, apropiados con ventaja para evitar la separación de fases,
- 10 (d) reengrasantes, p.ej. amidas de ácidos grasos, apropiados con ventaja para el reengrase de la piel,
- (e) componente de cuidado corporal, p.ej. extractos de aloe vera, apropiados con ventaja para cuidar la piel,
- (f) fragancias (perfumes),
- (g) colorantes,
- (h) sustancias activas antibacterianas, p.ej. benzoato sódico o salicilato sódico, apropiados con ventaja para el control (reducción) de los gérmenes,
- 15 (i) conservantes.

Por ejemplo pueden ser preferidos los acumuladores de fluidos que contienen ingredientes de productos para máquinas lavavajillas, elegidos p.ej. entre los siguientes: fosfatos, p.ej. trifosfato pentasódico, fosfonatos, citratos, p.ej. citrato sódico, policarboxilatos sódicos, metasilicato sódico, carbonato sódico, hidrogenocarbonato sódico, disilicato sódico, cloro activo, perborato sódico, activador de blanqueo, p.ej. TAED, enzimas, p.ej. proteasa y amilasa, tensioactivos no iónicos (de espumación débil), compuestos protectores de plata/vidrio, aromas.

20

Por ejemplo pueden ser preferidos los acumuladores de fluidos que contienen ingredientes de detergentes textiles, elegidos p.ej. entre los siguientes:

25

Tensioactivos aniónicos, p.ej. con preferencia alquilbencenosulfonato y/o alquilsulfato, tensioactivos no iónicos, p.ej. con preferencia poliglicoléteres de alcoholes grasos, alquilpoliglucósido y/o glucamidas de ácidos grasos, sustancias soporte (builder), p.ej. con preferencia zeolita, policarboxilato y/o citrato sódico, álcalis, p.ej. con preferencia carbonato sódico, alcoholes, p.ej. con preferencia etanol y/o glicerina, blanqueantes, p.ej. con preferencia perborato sódico y/o percarbonato sódico, inhibidores de corrosión, p.ej. con preferencia silicato sódico, estabilizadores, p.ej. con preferencia fosfonatos, inhibidores de espumación, p.ej. con preferencia jabones, aceites de silicona y/o parafinas, enzimas, p.ej. con preferencia proteasas, amilasas, celulasas y/o lipasas, inhibidores de agrisado, p.ej. con preferencia carboximetilcelulosa, inhibidores de coloración, p.ej. con preferencia derivados de polivinilpirrolidona, tampones, p.ej. con preferencia sulfato sódico, fragancias, blanqueantes ópticos, p.ej. con preferencia derivados de estilbena y/o derivados de bifenilo; agua.

30

35

Por ejemplo pueden ser preferidos los acumuladores de fluidos que contienen ingredientes de productos de limpieza universales, elegidos p.ej. entre los siguientes:

40

tensioactivos, p.ej. alcanosulfonatos, alquilbencenosulfonatos, alquilpoliglucósidos, poliglicoletersulfatos de alcoholes grasos, poliglicoléteres de alcoholes grasos, sustancias soporte (builder), p.ej. citrato trisódico, la sal sódica del ácido nitrilotriacético, fosfonato sódico, trifosfato pentasódico, disolventes y compuestos hidrotrópicos (solubilizadores), p.ej. etanol, éteres de propilenglicol, tolueno- o cumenosulfonato sódico, fragancias, colorantes, conservantes. Los productos de limpieza universales ácidos contienen ácidos, p.ej. con preferencia ácido acético, ácido cítrico o ácido maleico. Los productos de limpieza universales (ligeramente) alcalinos contienen álcalis, p.ej. con preferencia hidróxido sódico o carbonato sódico (sosa).

45

La utilización del acumulador de fluidos de la invención como barra ambientadora de retretes es también un objeto preferido de la invención. Una barra ambientadora de retretes de la invención, p.ej. para colgar en la taza del inodoro o en las pilas de lavado puede ir soltando pequeñas cantidades de ácido, tensioactivo y/o fragancia y, de este modo, retrasar la deposición de las suciedades.

50

Otro objeto de la invención es un producto, p.ej. con preferencia una esponja doméstica, un trapo o un paño, en el que por lo menos una superficie se halla recubierta o impregnada con el acumulador de fluidos; es ventajosa p.ej. una esponja o bayeta, cuya cara de fregado esté recubierta con el acumulador de fluidos. Durante la aplicación manual y a raíz del esfuerzo mecánico se libera fluido del acumulador; en el caso de que dicho fluido sea un perfume se genera, pues, un olor agradable.

55

Tal como se ha descrito anteriormente, un acumulador de fluidos, que contiene por lo menos una, con preferencia dos o más de las sustancias presentes habitualmente en los detergentes o productos de limpieza, es una forma preferida de ejecución de la invención. Además, un detergente o producto de limpieza, que contenga un acumulador de fluidos de la invención constituye un objeto especialmente preferido de la presente invención. Por lo tanto, a continuación se describirán con mayor detalle los ingredientes de detergentes o productos de limpieza que pueden estar presentes con ventaja en el acumulador de fluidos o que pueden estar presentes en un detergente o producto de limpieza, que contenga un acumulador de fluidos de la invención.

60

65

Pertencen a estos ingredientes las sustancias soporte (builder). Se cuentan entre las sustancias soporte en especial las zeolitas, silicatos, carbonatos, sustancias soporte complementarias orgánicas y, en caso de no haber objeciones a su utilización, también los fosfatos.

- 5 La zeolita sintética utilizable, de cristales finos, que contiene agua ligada, es con preferencia la zeolita A y/o P. Como zeolita P es especialmente preferida la zeolita MAP[®] (producto comercial de la empresa Crosfield).

10 En el contexto de la presente invención puede ser preferido, que el o los silicatos, con preferencia silicatos alcalinos, con preferencia especial silicatos alcalinos cristalinos o amorfos, estén presentes en los detergentes o productos de limpieza en cantidades del 10 al 60 % en peso, con preferencia del 15 al 50 % en peso y en especial del 20 al 40 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso del detergente o producto de limpieza.

15 Obviamente pueden utilizarse también los fosfatos ya conocidos en general como sustancias soporte (builder), en el supuesto que su utilización no debe evitarse por razones de índole ecológica. Esto se aplica en especial a la utilización de los productos de la invención como detergentes (para máquinas) lavavajillas. Entre el gran número de fosfatos que son productos comerciales, dentro de la industria de los detergentes y productos de limpieza los más importantes son los fosfatos de metales alcalinos, siendo especialmente preferidos el trifosfato pentasódico o pentapotásico (tripolifosfato sódico o potásico). Estos pueden utilizarse según la invención exactamente en forma de tripolifosfato sódico, tripolifosfato potásico o las mezclas de ambos; pueden utilizarse también según la invención las mezclas de tripolifosfato sódico y tripolifosfato sódico-potásico o las mezclas de tripolifosfato potásico y tripolifosfato sódico-potásico o las mezclas de tripolifosfato sódico, tripolifosfato potásico y tripolifosfato sódico-potásico.

25 Si en el marco de la presente solicitud se emplean fosfatos como sustancias detergentes o limpiadoras dentro de los detergentes o productos de limpieza, entonces los productos preferidos contienen 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 del 5 al 80 % en peso, con preferencia del 15 al 75 % en peso y en especial del 20 al 70 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso del detergente o producto de limpieza.

30 Es especialmente preferida la utilización de tripolifosfato potásico y tripolifosfato sódico en una proporción de mezcla superior a 1:1, con preferencia superior a 2:1, con ventaja superior a 5:1, con preferencia especial superior a 10:1 y en especial superior a 20:1. Es especialmente preferida la utilización exclusiva del tripolifosfato potásico sin añadirle otros fosfatos.

35 Otras sustancias soportes son los vehículos alcalinos. Se consideran vehículos alcalinos por ejemplo los hidróxidos de metales alcalinos, los carbonatos de metales alcalinos, hidrogenocarbonatos de metales alcalinos, sesquicarbonatos de metales alcalinos, silicatos alcalinos ya mencionados, metasilicatos alcalinos y las mezclas de tales compuestos, utilizándose con preferencia en el sentido de esta invención los carbonatos alcalinos, en especial el carbonato sódico, hidrogenocarbonato sódico o sesquicarbonato sódico. Es especialmente preferido un sistema de sustancias soporte (builder), que contenga una mezcla de tripolifosfato y carbonato sódico. Es también especialmente preferido un sistema de sustancias soporte (builder), que contenga una mezcla de tripolifosfato, carbonato sódico y disilicato sódico.

45 Debido a que su compatibilidad química con los demás ingredientes de los detergentes o productos de limpieza es menor, si se compara con las demás sustancias soporte (builder), los hidróxidos de metales alcalinos se utilizan con preferencia en pequeñas cantidades, si en realidad se utilizan, con preferencia en cantidades inferiores al 10 % en peso, con ventaja inferiores al 6 % en peso, con preferencia especial inferiores al 4 % en peso y en especial inferiores al 2 % en peso, porcentajes referidos al peso total del detergente o producto de limpieza. Son especialmente preferidos los productos, que contienen menos del 0,5 en peso y en especial nada en absoluto de hidróxidos de metales alcalinos, porcentaje referido a su peso total.

50 Puede ser especialmente preferida la utilización de carbonato(s) y/o hidrogenocarbonato(s), con preferencia carbonato(s) alcalinos, con preferencia especial el carbonato sódico, en cantidades del 2 al 50 % en peso, con preferencia del 5 al 40 % en peso y en especial del 7,5 al 30 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso del detergente o producto de limpieza. Pueden ser especialmente preferidos los productos, que contienen menos del 20 % en peso, con preferencia menos del 17 % en peso, con ventaja menos del 13 % en peso y en especial menos del 9 % en peso de carbonato(s) y/o hidrogenocarbonato(s), con preferencia carbonato(s) alcalinos, con preferencia especial de carbonato sódico, porcentajes referidos al peso del detergente o producto de limpieza.

60 Como sustancias soporte complementarias (cobuilder) orgánicas cabe mencionar en especial los policarboxilatos/ácidos policarboxílicos, los policarboxilatos poliméricos, el ácido aspártico, los poliacetales, las dextrinas, otras sustancias soporte complementarias (ver a continuación), por ejemplo los fosfonatos. Estos grupos de productos se describen seguidamente.

65 Las sustancias soporte complementarias (cobuilder) orgánicas son por ejemplo los ácidos policarboxílicos utilizables en forma de sales sódicas, entendiéndose por ácidos policarboxílicos aquellos ácidos carboxílicos que llevan más de

- un grupo funcional ácido. Tales son por ejemplo el ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido sacárico, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitrilotriacético (NTA), sus derivados y las mezclas de los mismos. Las sales preferidas son las sales de los ácidos policarboxílicos tales como el ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido tartárico, ácido sacárico y mezclas de los mismos.
- Pueden utilizarse también los ácidos propiamente dichos. Además de su acción de sustancia soporte, los ácidos poseen normalmente la propiedad de un componente acidificante y por ello sirven también para ajustar el pH del detergente o producto de limpieza a un valor bajo o moderado. Cabe mencionar en especial al ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico y cualquier mezcla de los mismos.
- Como sustancias soporte son también apropiados los policarboxilatos polímeros, por ejemplo las sales de metales alcalinos del ácido poliacrílico o del ácido polimetacrílico, por ejemplo las que tienen un peso molecular relativo de 500 a 70.000 g/mol.
- Los pesos moleculares indicados de los policarboxilatos polímeros son en el sentido de este documento los pesos moleculares ponderales medios M_w de la forma ácida correspondiente, que se determinan fundamentalmente por cromatografía de infiltración a través de gel (GPC), empleando un detector UV. La medición se realiza frente a un patrón externo de ácido poliacrílico, que por su afinidad estructural con los polímeros analizados proporciona pesos moleculares realistas. Los datos obtenidos difieren notablemente de los pesos moleculares obtenidos cuando se emplea como patrón un ácido poliestirenosulfónico. Los pesos moleculares obtenidos frente a los ácidos poliestirenosulfónicos son por lo general mucho más elevados que los pesos moleculares que se indican en este documento.
- Los polímeros idóneos son en especial los poliacrilatos, que con preferencia tienen un peso molecular de 2.000 a 20.000 g/mol. Debido a que tienen una solubilidad superior, pueden preferirse entre este grupo una vez más los poliacrilatos de cadena corta, que tienen pesos moleculares de 2.000 a 10.000 g/mol y con preferencia especial de 3.000 a 5.000 g/mol.
- Son también indicados los policarboxilatos copoliméricos, en especial los del ácido acrílico con ácido metacrílico y los del ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico. Han demostrado ser especialmente indicados los copolímeros de ácido acrílico con ácido maleico, que contienen del 50 al 90 % en peso de ácido acrílico y del 50 al 10 % en peso de ácido maleico. Su peso molecular relativo, referido a los ácidos libres, se sitúa en general entre 2.000 y 70.000 g/mol, con preferencia entre 20.000 y 50.000 g/mol y en especial entre 30.000 y 40.000 g/mol.
- Los policarboxilatos (co)polímeros pueden utilizarse en forma pulverulenta o en forma de solución acuosa.
- El contenido de policarboxilatos (co)polímeros opcionales dentro de los detergentes o productos de limpieza se sitúa con preferencia entre el 0,5 y el 20 % en peso, en especial entre el 3 y el 10 % en peso.
- Para mejorar su solubilidad en agua, los polímeros pueden contener también como monómeros ácidos alilsulfónicos, por ejemplo el ácido aliloxibencenosulfónico o el ácido metalilsulfónico.
- Son especialmente preferidos también los polímeros biodegradables formados por más de dos unidades monómeras distintas, por ejemplo aquellos que como monómeros contienen sales del ácido acrílico y del ácido maleico así como el alcohol vinílico o los derivados de alcohol vinílico o como monómeros contienen sales del ácido acrílico y de ácidos 2-alkilalilsulfónicos, así como derivados de azúcar.
- Otros copolímeros preferidos son los que como monómeros contienen con preferencia la acroleína y ácido acrílico/sales del ácido acrílico o acroleína y acetato de vinilo.
- Cabe mencionar también como sustancias soporte preferidas adicionales los ácidos aminodicarboxílicos polímeros, sus sales y sus compuestos previos de síntesis. Son especialmente preferidos los ácidos poliaspárticos y sus sales.
- Otras sustancias soporte (builder) apropiadas son los poliacetales, que se pueden obtener por reacción de dialdehídos con ácidos poliolicarboxílicos, que tengan de 5 a 7 átomos de C y por lo menos 3 grupos hidroxilo. Los poliacetales preferidos se obtienen a partir de dialdehídos, por ejemplo el glioxal, glutaraldehído, tereftalaldehído y sus mezclas y de ácidos policarboxílicos, por ejemplo el ácido glucónico y/o el ácido glucoheptónico.
- Otras sustancias soporte orgánicas apropiadas son las dextrinas, por ejemplo los oligómeros o polímeros de hidratos de carbono, que pueden obtenerse por hidrólisis parcial de almidones. Pertenecen al grupo de los tensioactivos los tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos y anfóteros.
- Como tensioactivos no iónicos pueden utilizarse todos los tensioactivos no iónicos que los expertos ya conocen. Como tensioactivos no iónicos preferidos se pueden emplear p.ej. los tensioactivos no iónicos de espumación débil. Los detergentes o productos de limpieza contienen con preferencia especial tensioactivos no iónicos elegidos entre el grupo de los alcoholes alcoxilados. Como tensioactivos no iónicos se emplean con preferencia los alcoholes

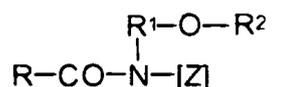
alcoxilados y/o propoxilados, en especial primarios, que tienen con preferencia 8-18 átomos de C y en promedio 1-12 moles de óxido de etileno (EO) por cada mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede ser lineal o con preferencia ramificado con metilo en la posición 2, o bien puede estar formado por un mezcla de restos lineales y ramificados con metilo, mezcla que suele obtenerse habitualmente en los restos de oxoalcoholes. Sin embargo son especialmente preferidos los etoxilatos de alcoholes de restos lineales obtenidos a partir de alcoholes de origen natural, que tienen de 12 a 18 átomos de C, p.ej. los alcoholes grasos de coco, palma, sebo o el alcohol oleílico, y que en promedio contienen de 2 a 8 moles de EO por mol de alcohol. Pertenecen a los alcoholes etoxilados preferidos por ejemplo los alcoholes C₁₂₋₁₄ con 3 EO ó 4 EO, alcohol C₉₋₁₁ con 7 EO, alcoholes C₁₃₋₁₅ con 3 EO, 5 EO, 7 EO ó 8 EO, alcoholes C₁₂₋₁₈ con 3 EO, 5 EO ó 7 EO, o mezclas de los mismos, así como las mezclas de alcoholes C₁₂₋₁₄ con 3 EO y C₁₂₋₁₈ con 5 EO. Los grados de etoxilación indicados constituyen valores promedio estadísticos, que para un producto especial pueden adoptar valores enteros o fraccionarios. Los etoxilatos de alcoholes preferidos tienen una distribución estrecha de homólogos (narrow range ethoxylates, NRE). Además de estos tensioactivos no iónicos pueden utilizarse también alcoholes grasos que tengan más de 12 EO. Son ejemplos de ello los alcoholes grasos de sebo que tienen 14 EO, 25 EO, 30 EO ó 40 EO.

Como tensioactivos no iónicos adicionales pueden utilizarse también los alquilglicósicos de la fórmula general RO(G)_x, p.ej. en forma de compuestos en especial con tensioactivos aniónicos, en la que R significa un resto alifático primario de 8-12 átomos de C, con preferencia de 12-18 átomos de C, lineal o ramificado con metilo, en especial ramificado con metilo en posición 2, y G significa una unidad glicosa de 5-6 átomos de C, con preferencia la glucosa. El grado de oligomerización x, que indica la distribución de monoglicósidos y oligoglicósidos, es un número cualquiera entre 1 y 10; x se sitúa con preferencia entre 1,1 y 1,4.

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

Pueden ser también apropiados los tensioactivos no iónicos del tipo óxido de amina, por ejemplo el óxido de N-(alquilo de coco)-N,N-dimetilamina y el óxido de N-(alquilo de sebo)-N,N-dihidroxietilamina, y las alcanolamidas de ácidos grasos. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos se sitúa con preferencia en un valor no superior al de los alcoholes grasos etoxilados, en especial no superior a la mitad de los mismos. resto polihidroxialquilo ramificado, de 3 a 10 átomos de carbono y de 3 a 10 grupos hidroxilo. Las amidas de ácidos polihidroxigrasos son compuestos conocidos, que normalmente se obtiene por aminación reductora de un azúcar reductor con amoniaco, 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.

Pertenecen también al grupo de las amidas de ácidos polihidroxigrasos 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 alquileno 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, 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 polihidroxialquilo 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 polihidroxigrasos deseadas.

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.

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.

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

5 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.

10 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.

15 En una forma preferida de ejecución de la presente invención, el tensioactivo no iónico, que tiene un punto de fusión superior a temperatura ambiente, es un tensioactivo no iónico etoxilado, que se obtiene por reacción de un monohidroxicanol o alquilfenol de 6 a 20 átomos de C, con preferencia por lo menos con 12 moles, con preferencia especial por lo menos con 15 moles, en especial por lo menos con 20 moles de óxido de etileno por cada mol de alcohol o de alquilfenol.

20 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") (ver más arriba).

25 Con preferencia especial pueden utilizarse los tensioactivos no iónicos etoxilados, que se obtienen a partir de monohidroxicanoles 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.

30 El tensioactivo no iónico sólido a temperatura tiene además con preferencia unidades óxido de propileno en su molécula. Dichas unidades PO suman hasta un 25 % en peso, con preferencia especial hasta un 20 % en peso y en especial hasta un 15 % del peso total del tensioactivo no iónico. Los tensioactivos no iónicos especialmente preferidos son los monohidroxicanoles o alquilfenoles etoxilados, que contienen además unidades de copolímeros de bloques polioxietileno-polioxipropileno. La porción de alcohol o alquilfenol de tales moléculas de tensioactivos no iónicos puede alcanzar con preferencia un valor superior al 30 % en peso, con preferencia especial superior al 50 % en peso y en especial superior al 70 % del peso total de tales tensioactivos no iónicos. Los productos preferidos se caracterizan porque contienen tensioactivos no iónicos etoxilados y propoxilados, cuyas unidades de óxido de propileno dentro de la molécula suman hasta el 25 % en peso, con preferencia hasta el 20 % en peso y en especial hasta el 15 % del peso del tensioactivo no iónico. Otros tensioactivos no iónicos con puntos de fusión por encima de la temperatura ambiente, utilizables con preferencia especial, contienen del 40 al 70% de una mezcla de polímeros de bloques de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno, que contiene un 75 % en peso un copolímero de bloques inverso de polioxietileno y polioxipropileno con 17 moles de óxido de etileno y 44 moles de óxido de propileno y un 25 % en peso de un copolímero de bloques de polioxietileno y polioxipropileno, iniciado con trimetilolpropano y que contiene 24 moles de óxido de etileno y 99 moles de óxido de propileno por cada mol de trimetilolpropano.

45 Los tensioactivos no iónicos, que pueden utilizarse con preferencia especial, son por ejemplo los que la empresa Olin Chemicals suministra con el nombre comercial de Poly Tergent[®] SLF-18.

Son también tensioactivos no iónicos especialmente preferidos los tensioactivos de la fórmula



en la que R¹ significa un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado de 4 a 18 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R² 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.

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



65 en la que R¹ y R² significan restos hidrocarburo alifático o aromático, saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, R³ 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 R³ de la anterior fórmula R¹O[CH₂CH(R³)O]_x[CH₂]_kCH(OH)[CH₂]_jOR² podrá ser distinto. R¹ y R² 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 R³ puede significar con preferencia especial H, -CH₃ o -CH₂CH₃. Los valores especialmente preferidos de x se sitúan en el intervalo de 1 a 20, en especial de 6 a 15.

5 Tal como se ha descrito previamente, cada R³ 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 R³ puede elegirse de manera que se formen unidades óxido de etileno (R³ = H) u óxido de propileno (R³ = CH₃), 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.

15 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



20 En la fórmula citada en último lugar, R¹, R² y R³ 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 R¹ y R² tienen de 9 a 14 átomos de C, R³ significa H y x adopta valores de 6 a 15.

25 Resumiendo lo dicho últimamente, son preferidos los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) de grupos terminales cerrados de la fórmula

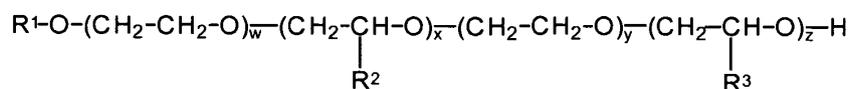


30 en la que R¹ y R² significan restos hidrocarburo alifático o aromático, saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, R³ significa H o un resto metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x adopta valores entre 1 y 30, k y j adoptan valores entre 1 y 12, con preferencia entre 1 y 5, siendo especialmente preferidos los tensioactivos del tipo



35 en los que x significa un número de 1 a 30, con preferencia de 1 a 20 y en especial de 6 a 18.

40 Como tensioactivos no iónicos especialmente preferidos han dado buenos resultados en el contexto de la presente invención los tensioactivos no iónicos de espumación débil, que contienen unidades óxido de etileno y óxido de alquileo 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



45 en la que R¹ significa un resto alquilo o alquileo 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.

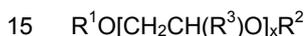
50 Los tensioactivos no iónicos preferidos de la fórmula anterior pueden obtenerse por métodos ya conocidos a partir de los correspondientes alcoholes R¹-OH y óxidos de etileno o de alquileo. El resto R¹ de la fórmula anterior puede variar en función del origen del alcohol. Si se recurre a fuentes naturales, 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.

60 Como unidad óxido de alquileo, 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 alquileo, en los que R^2 o R^3 con independencia entre sí se eligen entre $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Se utilizan con preferencia los tensioactivos no iónicos de la fórmula anterior, en los que R^2 o R^3 significan un resto $-\text{CH}_3$, 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.

5 Resumiendo, son tensioactivos no iónicos especialmente preferidos aquellos que tienen un resto alquilo C_{9-15} 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.

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 en la que R^1 significa restos hidrocarburo alifático o aromático, saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, R^2 significa restos hidrocarburo alifático o aromático, 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 40.

En una forma especialmente preferida de ejecución de la presente solicitud, R^3 significa H en la fórmula general recién mencionada. Dentro del grupo de los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) de grupos terminales cerrados resultante de la fórmula:



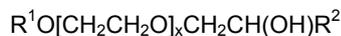
son especialmente preferidos aquellos tensioactivos no iónicos en los que R^1 significa restos hidrocarburo alifático o aromático, saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, con preferencia de 4 a 20 átomos de carbono, R^2 significa restos hidrocarburo alifático o aromático, saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, que tienen con preferencia entre 1 y 5 grupos hidroxilo y "x" adopta valores entre 1 y 40.

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



40 en la que además de un resto R^1 significa restos hidrocarburo alifático o aromático, saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, con preferencia de 4 a 20 átomos de carbono, también R^2 significa restos hidrocarburo alifático o aromático, saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, y es contiguo a un grupo intercalado monohidroxilado $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-$. En esta fórmula, "x" adopta valores entre 1 y 90.

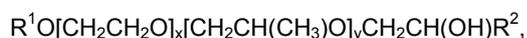
45 Son especialmente preferidos los tensioactivos no iónicos de la fórmula general



50 en la que además de un resto R^1 significa restos hidrocarburo alifático o aromático, saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, con preferencia de 4 a 22 átomos de carbono, también R^2 significa restos hidrocarburo alifático o aromático, saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, con preferencia de 2 a 22 átomos de carbono, y es contiguo a un grupo intercalado monohidroxilado $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-$, y en ellos "x" adopta valores entre 40 y 60.

55 Los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) de grupos terminales cerrados en cuestión de la fórmula anterior pueden obtenerse por ejemplo por reacción de un epóxido terminal de la fórmula $\text{R}^2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ con un alcohol etoxilado de la fórmula $\text{R}^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_{x-1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

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

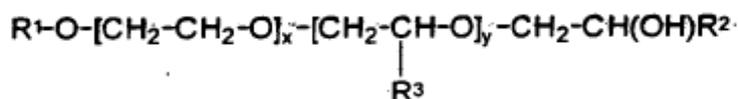


65 en la que R^1 y R^2 con independencia entre sí significan un resto hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado, de 2 a 26 átomos de carbono, R^3 con independencia de su aparición se elige entre $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, pero significa 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 que tienen valores de x comprendido entre 15 y 32 y valores de "y" comprendidos entre 0,5 y 1,5.

Son preferidos según la invención los tensioactivos de la fórmula general

5



en la que R¹ y R² con independencia entre sí significan un resto hidrocarburo saturado, mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado, de 2 a 26 átomos de carbono, R³ con independencia de su aparición se elige entre -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, -CH(CH₃)₂, pero significa con preferencia -CH₃, y "x" e "y" con independencia entre sí adoptan valores entre 1 y 32, siendo especialmente preferidos los tensioactivos no iónicos en los que "x" adopta valores de 15 a 32 mientras que "y" adopta valores de 0,5 a 1,5.

10

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.

15

20

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.

25

Como tensioactivos aniónicos se emplean por ejemplo los del tipo sulfato o sulfonato. Como tensioactivos de tipo sulfonato se toman en consideración con preferencia los bencenosulfonatos de alquilo C₉-C₁₃, los olefinasulfonatos, es decir, las mezclas de alqueno- e hidroxialcanosulfonatos y también los disulfonatos, que se obtienen por ejemplo a partir de monoolefinas C₁₂-C₁₈ con un doble enlace en posición final o intermedia, por sulfonación con trióxido de azufre gaseoso y posterior hidrólisis del producto sulfonado en medio básico o ácido. Son también apropiados los alcanosulfonatos, que se obtienen por ejemplo por sulfocloración o sulfoxidación y posterior hidrólisis o neutralización. Son también apropiados los ésteres de ácido α-sulfograsos (estersulfonatos), por ejemplo ésteres metílicos α-sulfonados de ácidos grasos de coco, de palmiste o de sebo hidrogenados.

30

35

Otros tensioactivos aniónicos adecuados son los ésteres de glicerina de ácidos grasos sulfonados, que son los mono-, di- y triésteres así como sus mezclas, que se obtienen durante la esterificación con monoglicerina de 1-3 moles de ácido graso o por transesterificación de triglicéridos con 0,3-2 moles de glicerina. Los ésteres de glicerina de ácidos grasos sulfonados preferidos son los productos sulfonados de ácidos grasos saturados de 6 a 22 átomos de carbono, por ejemplo el ácido caprónico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido mirístico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico o ácido behénico.

40

Como alqu(en)ilsulfatos son preferidas las sales alcalinas y en especial las sales sódicas de los semiésteres de ácido sulfúrico de los alcoholes grasos C₁₂-C₁₈, que se obtienen por ejemplo a partir alcoholes grasos de coco, alcoholes grasos de sebo, alcohol láurico, mirístico, cetílico o estearílico o de oxoalcoholes C₁₀-C₂₀ y los correspondientes semiésteres de alcoholes secundarios de esta misma longitud de cadena. Son preferidos además los alqu(en)ilsulfatos de la longitud de cadena recién mencionada que contienen un resto alquilo de cadena lineal sintético, de base petroquímica, que presentan un comportamiento de degradación similar al de los compuestos adecuados basados en materias primas de química grasa. Por interés técnico de lavado son preferidos en especial los (alquil C₁₂-C₁₆)sulfatos, los (alquil C₁₂-C₁₅)sulfatos así como los (alquil C₁₄-C₁₅)sulfatos. Son también tensioactivos aniónicos apropiados los 2,3-alquilsulfatos que la empresa Shell Oil Company suministra con el nombre comercial de DAN[®].

45

50

Son también apropiados los monoésteres de ácido sulfúrico con alcoholes C₇₋₂₁ lineales o ramificados, etoxilados con 1 - 6 moles de óxidos de etileno, por ejemplo los alcoholes C₉-C₁₁ ramificados con metilo en posición 2, que tienen en promedio 3,5 moles de óxido de etileno (EO) o los alcoholes grasos C₁₂₋₁₈ que llevan 1-4 EO.

55

Otros tensioactivos aniónicos apropiados son también las sales de ácidos alquilsulfosuccínicos, también llamadas sulfosuccinatos o ésteres de ácido sulfosuccínico y los monoésteres y/o los diésteres de ácido sulfosuccínico con alcoholes, con preferencia alcoholes grasos y en especial alcoholes grasos etoxilados. Los sulfosuccinatos preferidos contienen restos de alcoholes grasos C₈₋₁₈ o mezclas de los mismos.

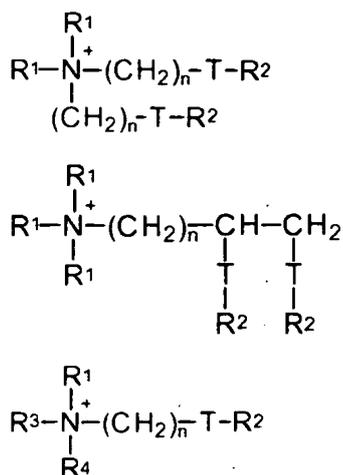
60

La cantidad de tensioactivos aniónicos en los detergentes o productos de limpieza de la invención puede situarse p.ej. con preferencia entre el 1 y el 60 % en peso, con ventaja entre el 5 y el 40 % en peso, en especial entre el 10 y el 30 % en peso.

- 5 En lugar de los tensioactivos mencionados o en combinación 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:

10



15

en las que cada grupo R¹ se elige con independencia entre los grupos alquilo, alquenoilo o hidroxialquilo C₁₋₆; cada grupo R² se elige con independencia entre los grupos alquilo o alquenoilo C₈₋₂₈; R³ = R¹ o (CH₂)_n-T-R²; R⁴ = R¹ o R² o (CH₂)_n-T-R²; T = -CH₂-, -O-CO- o -CO-O- y n significa un número entero de 0 a 5.

20

La cantidad de tensioactivos catiónicos y/o anfóteros puede situarse con preferencia en valores inferiores al 10 % en peso, con preferencia inferiores al 5 % en peso, con preferencia muy especial en valores inferiores al 2 % en peso y en especial inferiores al 1 % en peso. Puede ser también ser preferido que no estén presentes los tensioactivos catiónicos o anfóteros.

25

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

30

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 metoimidazolinio, de alcoholes polivinílicos cuaternizados o de los polímeros que tienen las denominaciones INCI de Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 y Polyquaternium 27.

35

40

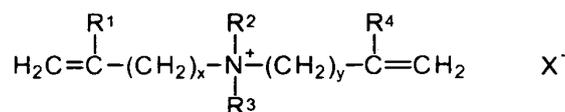
Son "polímeros anfóteros" en el sentido de la presente invención los que además de presentar un grupo cargado positivamente en su cadena tienen también grupos o unidades de monómeros cargados negativamente. Estos grupos pueden ser, por ejemplo, ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos o ácidos fosfónicos.

45

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 R¹, R², R³, R⁴ 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.

50

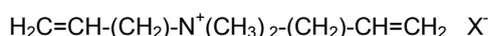
Los polímeros catiónicos o anfóteros especialmente preferidos en el contexto de la presente solicitud contienen como unidad monomérica un compuesto de la fórmula general



en la que R¹ y R⁴ con independencia entre sí significan H o un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 1 a 6 átomos de carbono; R² y R³ 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" e "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, dodecilsulfonato, p-toluenosulfonato (tosilato), cumenosulfonato, xilenosulfonato, fosfato, citrato, formiato, acetato o sus mezclas

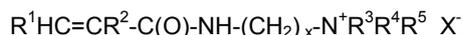
Los restos R¹ y R⁴ preferidos de la fórmula anterior se eligen entre -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃ y -(CH₂CH₂-O)_nH.

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



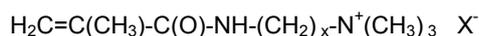
en el caso de que X⁻ = cloruro se denomina también DADMAC (cloruro de dialildimetilamonio).

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



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

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



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

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 metalilsulfónico o los ácidos alifosfónicos.

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.

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 copolíme-

ros de cloruro de acrilamidoalquiltrialquilamonio/ácido metacrílico y sus sales alcalinas y amónicas y de los copolímeros de metacroiletilbetaina/metacrilato.

5 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.

10 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.

20 Los detergentes o productos de limpieza pueden contener los polímeros catiónicos y/o anfóteros mencionados previamente con preferencia en cantidades comprendidas entre el 0,01 y el 10 % en peso, porcentaje referido en cada caso al peso del detergente o producto de limpieza. Pero en el marco de la presente solicitud se emplean con preferencia aquellos detergentes o productos de limpieza, cuya porción ponderal de polímeros catiónicos y/o anfóteros se sitúa entre el 0,01 y el 8 % en peso, con preferencia entre el 0,01 y el 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. Los productos preferidos pueden estar también totalmente exentos de polímeros catiónicos y/o anfóteros.

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

30 Son especialmente preferidos como polímeros, que contienen grupos ácido sulfónico, los copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, los monómeros que contienen grupos ácido sulfónico y eventualmente otros monómeros iónicos o no iónicos.

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



40 en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado lineal o ramificado de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alquilo saturado o insaturado una o varias veces, lineal o ramificado de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o 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.

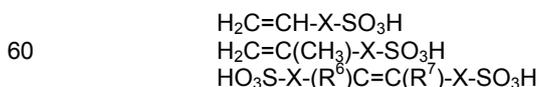
45 Entre los ácidos carboxílicos insaturados, que se ajustan a la fórmula anterior, son especialmente preferidos el ácido acrílico ($R^1 = R^2 = R^3 = H$), el ácido metacrílico ($R^1 = R^2 = H$; $R^3 = CH_3$) y/o el ácido maleico ($R^1 = COOH$; $R^2 = R^3 = H$).

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



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

Entre estos monómeros son preferidos los de las fórmulas:



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)-.

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

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 $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$.

Resumiendo pueden utilizarse con preferencia especial 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, -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 significa un resto alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado de 1 a 12 átomos de carbono;

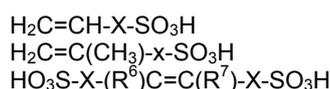
ii) monómeros que llevan grupos ácido sulfónico de la fórmula $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$, en la que de R^5 a R^7 con independencia entre sí significan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado lineal o ramificado de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alquilo saturado o insaturado una o varias veces, lineal 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 significa un resto alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado de 1 a 12 átomos de carbono, y X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, elegido entre -(CH₂)_n- en el que n es un número de 0 a 4, -COO-(CH₂)_k- en el que k es un número de 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- y -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-;

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;

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



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

iii) eventualmente monómeros iónicos o no iónicos adicionales.

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

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



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

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 $-(\text{CH}_2)_n-$ en el que n es un número de 0 a 4, $-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ o $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$.

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



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



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

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



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



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

Los blanqueantes son sustancias activas detergentes o limpiadoras que pueden utilizarse con preferencia especial. Entre los compuestos que actúan como blanqueantes porque entregan H_2O_2 al agua tienen una importancia especial el percarbonato sódico, el perborato sódico tetrahidratado y el perborato sódico monohidratado. Otros blanqueantes que pueden utilizarse son por ejemplo los peroxipirofosfatos, los citratos perhidratados, por ejemplo las sales perácido que liberan H_2O_2 o los perácidos, por ejemplo los perbenzoatos, los peroxoftalatos, el ácido perazelaico, el ftaliminoperácido o el ácido diperdodecanodioico.

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

Como blanqueantes pueden utilizarse también sustancias que liberen cloro o bromo. Entre los materiales apropiados, que liberan cloro o bromo, se toman en consideración por ejemplo las N-bromo- y N-cloroamidas heterocíclicas, por ejemplo el ácido tricloroisocianúrico, el ácido tribromoisocianúrico, el ácido dibromoisocianúrico y/o el ácido

dicloroisocianúrico (DICA) y/o sus sales con cationes de tipo potasio y sodio. Son también idóneos los compuestos de hidantoína, por ejemplo la 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína.

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

10 La cantidad de oxígeno activo de los detergentes o productos de limpieza puede situarse con preferencia entre el 0,4 y el 10 % en peso, con preferencia especial entre el 0,5 y el 8 % en peso y en especial entre el 0,6 y el 5 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto. Los productos especialmente preferidos contienen una cantidad de oxígeno activo superior al 0,3 % en peso, con preferencia superior al 0,7 % en peso, con preferencia especial superior al 0,8 % en peso y en especial superior al 1,0 % en peso.

15 Los activadores de blanqueo se emplean en los detergentes y productos de limpieza para conseguir un mejor efecto blanqueante durante la limpieza a temperaturas de 60°C e inferiores. Como activadores de blanqueo pueden utilizarse compuestos, que en las condiciones de perhidrólisis generan ácidos peroxocarboxílicos alifáticos, que tienen con preferencia de 1 a 10 átomos de C, en especial de 2 a 4 átomos de C, y/o ácidos perbenzoicos 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 tetraacetiletlenodiamina (TAED), los derivados acilados de la triazina, en especial la 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-20 1,3,5-triazina (DADHT), los glicolurilos acilados, en especial el tetraacetilglicolurilo (TAGU), las N-acilimidias, en especial la N-nonanoilsuccinimida (NOSI), los fenolsulfonatos acilados, en especial el n-nonanoil- o el isononanoiloxibencenosulfonato (n- o iso-NOBS), los anhídridos de ácidos carboxílicos, en especial el anhídrido ftálico, los alcoholes polihídricos acilados, en especial la triacetina, el diacetato del etilenglicol y el 2,5-diacetoxi-2,5-dihidro-25 furano.

Como activadores de blanqueo pueden utilizarse también 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 perbenzoicos 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 tetraacetiletlenodiamina (TAED), los derivados acilados de la triazina, en especial la 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), los glicolurilos acilados, en especial el tetraacetilglicolurilo (TAGU), las N-acilimidias, en especial la N-nonanoilsuccinimida (NOSI), los fenolsulfonatos acilados, en especial el n-nonanoil- o el isononanoiloxibencenosulfonato (n- o iso-NOBS), los anhídridos de ácidos carboxílicos, en especial el anhídrido ftálico, los alcoholes polihídricos acilados, en especial la triacetina, el diacetato del etilenglicol y el 2,5-diacetoxi-2,5-dihidro-furano, el metilsulfato de N-metil-morfolinio-acetonitrilo (MMA) y la sorbita y la manita acetiladas o bien sus mezclas (SORMAN), los derivados de azúcar acilados, 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.

En el supuesto de que además de los nitrilquats opcionales 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-acilimidias, 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), con preferencia en cantidades no superiores al 10 % en peso, en especial entre el 0,1 y el 8 % en peso, en particular entre el 2 y el 8 % en peso, y con preferencia especial entre el 2 y el 6 % en peso, porcentajes referidos al peso total del producto que contiene el activador de blanqueo.

50 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 55 trípode que contienen N así como los complejos amínicos de Co, Fe, Cu y Ru.

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.

60 Pueden utilizarse enzimas para potenciar el efecto detergente o limpiador de los detergentes o productos de limpieza. Pertenecen a ellas en especial las proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas, perhidrolasas u oxidoreductasas, 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 prefe-

rencia 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.

- 5 Pueden utilizarse también enzimas comprendidas dentro del término hemicelulasas. Pertenecen a ellas por ejemplo las mananasas, xantanoliasas, pectinaliasas (= pectinasas), pectinaesterasas, pectatoliasas, xiloglucanasas (= xilanasas), pululananas y β -glucanasas.

- 10 Suministran las enzimas con el nombre de Gamanase[®] y Pektinex[®] AR la empresa Novozymes, con el nombre Rohapac[®] B1L la empresa AB Enzymes y con el nombre Pyrolase[®] la empresa Diversa Corp., San Diego, CA, EE.UU. La β -glucanasa obtenida del *B. subtilis* la suministra la empresa Novozymes con el nombre de Cereflo[®].

- 15 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). Cabe mencionar como productos comerciales apropiados la Denilite[®] 1 y 2 de la empresa Novozymes. De modo 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).

- 20 Las enzimas proceden por ejemplo de modo originario de microorganismos, por ejemplo de los géneros *Bacillus*, *Streptomyces*, *Humicola* o *Pseudomonas*, y/o se producen por procesos biotecnológicos ya conocidos a partir de microorganismos apropiados, por ejemplo a través de huéspedes de expresión transgénicos de los géneros *Bacillus* o de hongos filamentosos.

- 25 La purificación de las enzimas en cuestión se realiza con preferencia por procedimientos ya establecidos, por ejemplo por precipitación, sedimentación, concentración, filtración de las fases líquidas, microfiltración, ultrafiltración, utilización de productos químicos, desodorización o combinaciones apropiadas de estos pasos.

- 30 Las enzimas pueden utilizarse en cualquier forma ya establecida del estado de la técnica. Pertenecen a ellas por ejemplo las preparaciones sólidas obtenidas 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.

- 35 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.

- 40 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 ventajoso, estos granulados soltarán poco polvillo, por ejemplo gracias a la aplicación de filmógenos poliméricos, y serán estables al almacenaje gracias al recubrimiento.

- 45 También es posible mezclar (confeccionar) dos o más enzimas a la vez, de modo que un solo granulado despliegue varias actividades enzimáticas.

- 50 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 preparación de tales productos constituye una forma de ejecución preferida de la presente invención.

- 55 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, o bien sus sales y ésteres. Entre los inhibidores peptídicos reversibles de proteasas cabe mencionar entre otros el ovomucoide y la leupeptina; otra opción consiste en la formación de proteínas de fusión de proteasas e inhibidores peptídicos.

- 60 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

65

grupos terminales cerrados. También algunos ácidos orgánicos empleados como sustancias soporte (builder) pueden utilizarse adicionalmente para estabilizar enzimas.

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

10 Los oligómeros de poliamidas o los compuestos poliméricos, como son 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 polioxiálquilenos 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 actúan también como estabilizadores enzimáticos.

15 Los reductores y antioxidantes aumentan la estabilidad de las enzimas contra la descomposición oxidante. Un reductor azufrado es por ejemplo el sulfito sódico.

20 Se utilizan con preferencia 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.

25 Se emplean con preferencia una o varias enzimas y/o preparaciones enzimáticas, con preferencia formulaciones de proteasa y/o de amilasa sólidas, en cantidades del 0,1 al 5 % en peso, con preferencia del 0,2 al 4,5 % en peso y en especial del 0,4 al 4 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto que contiene las enzimas.

30 Para facilitar la descomposición de los sólidos es posible incorporar a estos productos los llamados auxiliares de desintegración, también llamados "explosivos" de tabletas. Se entiende por explosivos de tabletas o acelerantes de descomposición aquellos auxiliares descritos en el diccionario Römpff (9ª edición, tomo 6, p. 4440 y en Voigt "Manual de tecnología farmacéutica" (Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie) (6ª edición, 1987, pp. 182-184), que producen la descomposición rápida de las tabletas en el agua o en jugo gástrico y la liberación de los fármacos en forma resorbible.

35 Estas sustancias que, por su acción se denominan también "explosivos", aumentan su volumen a raíz de la penetración del agua, con lo cual por un lado puede aumentar el volumen propio (hinchamiento) y por otro lado puede generarse una presión a raíz del desprendimiento de gases, que provoca la desintegración de las tabletas, formándose partículas de menor tamaño. Son desintegrantes ya conocidos desde mucho atrás por ejemplo los sistemas de carbonato/ácido cítrico, pero pueden utilizarse también otros ácidos orgánicos. Los desintegrantes hinchantes son por ejemplo polímeros sintéticos, la polivinilpirrolidona (PVP) o las sustancias naturales polímeras o modificadas, por ejemplo la celulosa, el almidón y sus derivados, los alginatos o los derivados de caseína.

45 Los desintegrantes pueden utilizarse con preferencia en cantidades del 0,5 al 10 % en peso, con preferencia del 3 al 7 % en peso y en especial del 4 al 6 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto que contiene el desintegrante.

50 Como desintegrantes preferidos se emplean desintegrantes de base celulosa, de modo que el detergente o producto de limpieza contenga tal desintegrante basado en celulosa en cantidades del 0,5 al 10 % en peso, con preferencia del 3 al 7 % en peso y en especial del 4 al 6 % en peso. La celulosa pura tiene la fórmula condensada (C₆H₁₀O₅)_n y desde el punto de vista forman constituye un β-1,4-poliacetal de la celobiosa, que a su vez está formada por dos moléculas de glucosa. Las celulosas apropiadas están formadas por aprox. 500-5000 unidades de glucosa y, por consiguiente tienen pesos moleculares promedios comprendidos entre 50.000 y 500.000. Como desintegrantes basados en la celulosa, que pueden utilizarse en el contexto de la presente invención, pueden utilizarse también los derivados de celulosa que pueden obtenerse por reacciones similares a la polimerización. Tales celulosas modificadas químicamente abarcan por ejemplo los productos de esterificación o de eterificación, en los que se sustituyen los átomos de hidrógeno de los grupos hidroxilo. Pero pueden utilizarse también como derivados de celulosa aquellas celulosas, en las que los grupos hidroxilo se han sustituido por otros grupos funcionales, que no están unidos a través de un átomo de oxígeno. En el grupo de los derivados de celulosa se incluyen por ejemplo las celulosas alcalinas, carboximetilcelulosa (CMC), los ésteres y los éteres de celulosa y también las aminocelulosas. Con preferencia, los derivados de celulosa mencionados no se emplean como desintegrantes únicos de base celulosa, sino que se emplean con preferencia mezclados con celulosa. El contenido de derivados de celulosa dentro de tales mezclas se sitúa con preferencia en un valor inferior al 50 % en peso, con preferencia especial inferior al 20 % en peso, porcentajes referidos al desintegrantes de base celulosa. Con preferencia especial se emplea como desintegrante de base celulosa la celulosa pura, libre de derivados de celulosa.

La celulosa utilizable como desintegrante no se emplea con preferencia en forma finamente dividida, sino que se transforma en una forma más grosera antes de mezclarla con las mezclas previas prensadas, por ejemplo se granula o se compacta. Los tamaños de partícula de tales desintegrantes se sitúan por lo general en valores superiores a 200 µm, se sitúan con preferencia por lo menos hasta un 90 % en peso entre 300 y 1600 µm y en especial por lo menos hasta un 90 % en peso entre 400 y 1200 µm. Los desintegrantes más groseros basados en celulosa recién mencionados y descritos con mayor detalles en los documentos citados se emplean con preferencia como desintegrantes en el contexto de la presente invención y por ejemplo la empresa Rettenmaier los suministra con el nombre de Arboce[®] TF-30-HG.

Como desintegrante adicional de base celulosa o como constituyente de este componente puede utilizarse la celulosa microcristalina. Esta celulosa microcristalina se obtiene por hidrólisis parcial de celulosa en condiciones tales, que solamente atacan y disuelven por completo los segmentos amorfos (aprox. el 30 % del peso total de la celulosa), quedando incólumes los segmentos cristalinos (aprox. un 70 %). La posterior disgregación de la celulosa microfina resultante de la hidrólisis permite obtener las celulosas microcristalinas, que tienen tamaños de partícula primaria aprox. de 5 µm y pueden compactarse por ejemplo para formar granulados de un tamaño medio de partícula de 200 µm.

Como desintegrantes preferidos, con preferencia un desintegrante basado en celulosa, con preferencia en forma granulada, cogranulada o compactada, pueden estar presentes en los productos que contienen desintegrantes en cantidades del 0,5 al 10 % en peso, con preferencia del 3 al 7 % en peso y en especial del 4 al 6 % en peso, porcentaje referido en cada caso al peso del producto que contiene a dicho desintegrante.

Según la invención pueden utilizarse también con preferencia sistemas efervescentes que generan gases como auxiliares desintegrantes de tabletas. El sistema efervescente generador de gases puede estar formado por una sola sustancia, que libere un gas cuando entra en contacto con el agua. En estas condiciones cabe mencionar en especial al peróxido magnésico, que en contacto con el agua libera oxígeno. Pero el sistema efervescente que libera un gas suele estar formado a su vez por lo menos por dos componentes, que reaccionan entre sí formando un gas. Cabe pensar o llevar a la práctica un gran número de sistemas que liberen por ejemplo nitrógeno, oxígeno o hidrógeno, pero el sistema efervescente empleado para el detergente o producto de limpieza deberá elegirse en base no solo a criterios económicos, sino también ecológicos. Los sistemas efervescentes preferidos están formados por un carbonato alcalino y/o hidrogenocarbonato alcalino y un agente acidificante, que es apropiado para liberar dióxido de carbono a partir de las sales alcalinas que se hallan en solución acuosa.

Por motivos de costes, entre los carbonatos e hidrogenocarbonatos alcalinos son claramente preferidas las sales sódicas y potásicas frente a otras sales. Como es obvio, no tienen que emplearse los carbonatos o hidrogenocarbonatos alcalinos puros en cuestión; antes bien pueden ser preferidas las mezclas de diversos carbonatos e hidrogenocarbonatos.

Como sistema efervescente opcional se emplea con preferencia del 2 al 20 % en peso, con preferencia del 3 al 15 % en peso y en especial del 5 al 10 % en peso de un carbonato o hidrogenocarbonato alcalino y del 1 al 15, con preferencia del 2 al 12 % en peso y en especial del 3 al 10 % en peso de un agente acidificante, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto.

Como agentes acidulantes, que pueden liberar dióxido de carbono a partir de sales alcalinas en solución acuosa, pueden utilizarse por ejemplo el ácido bórico y los hidrogenosulfatos de metales alcalinos, dihidrogenofosfato de metales alcalinos y otras sales inorgánicas. De todos modos se emplean con preferencia los agentes acidificantes orgánicos, siendo el ácido cítrico un acidificante especialmente preferido. Pueden utilizarse también en especial los otros ácidos mono-, oligo- y policarboxílicos sólidos. Entre este grupo son preferidos a su vez el ácido tartárico, el ácido succínico, el ácido malónico, el ácido adípico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido oxálico y el ácido poliacrílico. Pueden utilizarse también los ácidos sulfónicos orgánicos, por ejemplo el ácido amidosulfónico. Un producto comercial que puede utilizarse también con preferencia como agente acidificante en el contexto de la presente invención es el Sokalan[®] DCS (marca registrada de la empresa BASF), una mezcla de ácido succínico (máx. 31 % en peso), ácido glutárico (máx. 50 % en peso) y ácido adípico (máx. 33 % en peso).

Son preferidos los agentes acidificantes para el sistema efervescente del grupo de los ácidos orgánicos di-, tri- y oligocarboxílicos o sus mezclas.

Los colorantes preferidos, cuya elección no plantea ninguna dificultad a los expertos, poseen una gran estabilidad al almacenaje e inercia frente a los demás ingredientes de los productos y una gran estabilidad a la luz así como una sustantividad no acusada con respecto a los sustratos que se pretenden tratar con los productos que contienen colorantes, por ejemplo materiales textiles, vidrio, cerámica o vajilla de plástico, para no tener tales sustratos.

En el momento de elegir el colorante deberá tenerse en cuenta que los colorantes en el caso de detergentes textiles no tengan una afinidad fuerte con las superficies textiles y en especial con las fibras de plástico, mientras que en el

caso de los productos de limpieza tendrá que evitarse que tengan una afinidad fuerte con el vidrio, la cerámica o la vajilla de plástico. Al mismo tiempo, en el momento de elegir los colorantes apropiados, deberá tomarse en consideración que los colorantes tienen diferentes estabilidades frente a la oxidación. En general se considera que los colorantes insolubles en agua son más estables a la oxidación que los colorantes solubles en agua. En función de la solubilidad y, por tanto, también de la sensibilidad a la oxidación variará la concentración del colorante dentro de los detergentes o productos de limpieza. En el caso de los disolventes fácilmente solubles en agua, p.ej. el ya mencionado Basacid® Verde o el también mencionado Sandolan® Azul, se eligen normalmente concentraciones de colorante comprendidas entre algunos 10^{-2} y 10^{-3} % en peso. En cambio, en el caso de los colorantes pigmentarios preferidos en especial por su brillo, pero de todos modos menos solubles en agua, p.ej. los colorantes Pigmosol® ya mencionados anteriormente, la concentración apropiada del colorante en los detergentes o productos de limpieza se sitúa normalmente entre unos 10^{-3} y 10^{-4} % en peso.

Son preferidos los colorantes, que pueden destruirse por oxidación durante el proceso de lavado, así como las mezclas de los mismos con colorantes azules apropiados, los llamados tonalizadores azules. Ha demostrado ser ventajoso el uso de colorantes que son solubles en agua o a temperatura ambiente en disolventes orgánicos líquidos. Son apropiados por ejemplo los colorantes aniónicos, p.ej. los colorantes nitroso aniónicos. Un colorante posible es por ejemplo el Verde Naftol (Colour Index (CI) parte 1: Acid Green 1; parte 2: 10020), que es un producto comercial que por ejemplo la empresa BASF de Ludwigshafen suministra con el nombre de Basacid® Verde 970, así como las mezclas de estos con colorantes azules adecuados. Como colorantes adicionales se toman en consideración el Pigmosol® Azul 6900 (CI 74160), Pigmosol® Verde 8730 (CI 74260), Basonil® Rojo 545 FL (CI 45170), Sandolan® Rhodamina EB400 (CI 45100), Basacid® Amarillo 094 (CI 47005), Sicovit® Azul patente 85 E 131 (CI 42051), Acid Blue 183 (CAS 12217-22-0, CI Acidblue 183), Pigment Blue 15 (CI 74160), Supranol® Azul GLW (CAS 12219-32). Además de los componentes utilizables con preferencia, que se han descrito con detalle hasta ahora, los detergentes y productos de limpieza pueden contener otros ingredientes, que siguen mejorando desde el punto de vista técnico y/o estético las propiedades de estos productos. Los productos preferidos contienen una o varias sustancias elegidas entre el grupo de los electrolitos, tampones y agentes de ajuste del pH, agentes fluorescentes, hidrotópicos, inhibidores de espumación, aceites de silicona, agentes antirredeposición, blanqueantes ópticos, inhibidores de agrisado, agentes antiencogido, agentes antiarrugas, inhibidores de transferencia de color, sustancias activas antimicrobianas, germicidas, fungicidas, antioxidantes, antistáticos, auxiliares de planchado, hidrofugantes e impregnantes, agentes contra el hinchamiento y contra el deslizamiento así como absorbentes UV, los polímeros ya conocidos por la técnica del ácido ftálico y/o tereftálico o de sus derivados, en especial los polímeros de tereftalato de etileno y/o los poli(tereftalato de etilenglicol) o los derivados modificados aniónica y/o no iónicamente de los mismos. Entre ellos son especialmente preferidos los derivados sulfonados de los polímeros del ácido ftálico y del ácido tereftálico.

Los blanqueantes ópticos (también llamados "tonalizadores blancos") pueden añadirse a los detergentes y productos de limpieza líquidos para eliminar el agrisado y el amarilleo de los materiales textiles tratados. Estas sustancias se absorben en las fibras y provocan el blanqueo o clarificación y el aparente efecto de blanqueo, ya que transforman la radiación ultravioleta invisible en luz visible de longitud larga, con lo cual la luz ultravioleta de la radiación solar se absorbe y se emite después en forma de fluorescencia ligeramente azulada y el tono amarillo de la ropa agrisada o amarilleada se convierte en tono blanco puro. Los compuestos apropiados proceden por ejemplo de los grupos de sustancias de los ácidos 4,4'-diamino-2,2'-estilbenodisulfónicos (ácidos flavónicos), 4,4'-diestireno-bifenileno, metilumbeliferonas, cumarinas, dihidro-quinolinonas, 1,3-diaril-pirazolininas, imidas del ácido naftalénico, sistemas de benzoxazol, bencisoxazol y bencimidazol y derivados de pireno sustituidos con heterociclos.

Los inhibidores de agrisado tienen la misión de mantener en suspensión en el baño la suciedad que se ha soltado de las fibras, impidiendo de este modo la reabsorción de la suciedad. Para ello son apropiados los coloides solubles en agua, por lo general de índole orgánica, por ejemplo las sales solubles en agua de ácidos carboxílicos polímeros, el mucílago, las gelatinas, las sales de ácidos etersulfónicos de almidón o de celulosa o las sales de ésteres ácidos de ácido sulfúrico de la celulosa o del almidón. Son también indicadas para esta finalidad las poliamidas solubles en agua que contienen grupos ácidos. Pueden emplearse también los preparados de almidón solubles y otros productos de almidón distintos a los mencionados previamente, por ejemplo el almidón degradado, los aldehído-almidones, etc. Puede utilizarse también la polivinilpirrolidona. Son preferidos los éteres de celulosa, por ejemplo la carboximetilcelulosa (sal Na), la metilcelulosa, la hidroxialquilcelulosa y los éteres mixtos, por ejemplo la metilhidroxietilcelulosa, metilhidroxi-propilcelulosa, metilcarboxi-metilcelulosa y sus mezclas.

Dado que las estructuras textiles extensas, en especial de rayón, viscosa, algodón y sus mezclas, pueden tender a arrugarse porque las fibras individuales son susceptibles de doblarse, arrugarse, prensarse y aplastarse en sentido perpendicular a la dirección de las fibras, los productos de la invención podrán contener agentes antiarrugas sintéticos. Entre ellos se cuentan por ejemplo los productos sintéticos basados en ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, amidas de ácidos grasos, alquilolésteres de ácidos grasos, alquilolamidas de ácidos grasos, o alcoholes grasos, que por lo general han reaccionado con óxido de etileno, o productos basados en lecitina o en ésteres de ácido fosfórico modificados.

Los hidrofugantes e impregnantes sirven para el acabado de materiales textiles con sustancias, que impiden la deposición de suciedades o facilitan su eliminación por lavado. Los hidrofugantes e impregnantes preferidos son los ácidos grasos perfluorados, también en forma de sus sales de aluminio o circonio, los silicatos orgánicos, las siliconas, los ésteres de ácidos poliacrílicos con componentes alcohol perfluorado o con compuestos polimerizables unidos a un resto acilo o sulfonilo perfluorado. Pueden estar presentes también los agentes antistáticos. El acabado repelente de la suciedad con hidrofugantes e impregnantes se clasifica a menudo como acabado de fácil mantenimiento. La penetración de los agentes impregnantes en forma de soluciones o emulsiones de las sustancias activas en cuestión puede facilitarse con la adición de humectantes, que reducen la tensión superficial. Otro campo de utilización de los hidrofugantes e impregnantes es el acabado impermeabilizado de materiales textiles, tiendas de campaña, toldos, cuero, etc., en la que, a diferencia de la impermeabilización al agua, los poros del tejido no se cierran, es decir, la tela continúa siendo transpirable (hidrofugación). Los hidrofugantes empleados para la hidrofugación recubren los materiales textiles, el cuero, el papel, la madera, etc. con una capa muy fina de grupos hidrófobos, como son las cadenas alquilo largas o los grupos siloxano. Son hidrofugantes apropiados p.ej. las parafinas, ceras, jabones metálicos, etc. a los que se añaden sales de aluminio o de circonio, compuestos de amonio cuaternario con restos alquilo de cadena larga, derivados de urea, resinas de melamina modificadas con ácidos grasos, sales complejas de cromo, siliconas, compuestos orgánicos de estaño y glutardialdehído así como los compuestos perfluorados. Los materiales hidrofugados no tienen un tacto graso; sin embargo, al igual que las sustancias engrasadas, las gotas de agua forman perlas sobre ellos, sin humectarlos. Por lo tanto, los textiles impregnados con silicona tienen p.ej. un tacto suave y son repelentes del agua y de la suciedad; las manchas de tinta, vino, zumos de fruta y similares pueden eliminarse con mayor facilidad.

Para combatir los microorganismos pueden utilizarse sustancias activas antimicrobianas. En función del espectro antimicrobiano y el mecanismo de acción cabe distinguir entre los agentes bacteriostáticos y los bactericidas, fungistáticos y fungicidas, etc. Las sustancias importantes de estos grupos son por ejemplo el cloruro de benzalconio, los sulfonatos de alquilarilo, los fenoles halogenados, el mercuriacetato de fenol, aunque también es posible prescindir totalmente de estos compuestos.

Para impedir que se produzcan cambios molestos, debidos a la acción del oxígeno y otros procesos oxidantes, en los detergentes y productos de limpieza líquidos y/o en las estructuras textiles extensas tratadas, los productos pueden contener antioxidantes. Pertenecen a este grupo de compuestos por ejemplo los fenoles sustituidos, las hidroquinonas, las pirocatequinas y las aminas aromáticas así como los sulfuros orgánicos, los polisulfuros, los ditiocarbamatos, los fosfitos y los fosfonatos.

Se puede conseguir un uso más confortable con la adición de agentes antistáticos. Los agentes antistáticos aumentan la conductividad superficial y permiten de este modo una descarga más fácil de las cargas acumuladas. Los antistáticos externos son por lo general sustancias que tienen por lo menos un ligando hidrófilo y forman sobre las superficies una película más o menos higroscópica. Estos agentes antistáticos, normalmente tensioactivos, pueden dividirse en antistáticos nitrogenados (aminas, amidas, compuestos de amonio cuaternario), fosforados (ésteres de ácido fosfórico) y azufrados (alquilsulfonatos, alquilsulfatos). Los cloruros de lauril- (o estearil-)dimetilbencilamonio son apropiados como antistáticos de estructuras textiles extensas y como aditivos para detergentes, en este caso se consigue además un efecto de avivado.

Para el cuidado de materiales textiles y para mejorar las propiedades de los mismos, por ejemplo un "tacto" más suave (avivado) y menos acumulación de cargas electrostáticas (mayor confort de uso) pueden utilizarse suavizantes. Las sustancias activas de las formulaciones suavizantes son "esterquats", compuestos de amonio cuaternario con dos restos hidrófobos, por ejemplo el cloruro de diesterarildimetilamonio, que sin embargo, por su insuficiente biodegradabilidad, se está sustituyendo cada vez más por compuestos de amonio cuaternario, que en sus restos hidrófobos contienen grupos éster como puntos de ataque para la degradación biológica.

Semejantes "esterquats" que tienen una mejor biodegradabilidad pueden obtenerse por ejemplo esterificando mezclas de metildietanolamina y/o trietanolamina con ácidos grasos y seguidamente cuaternizando los productos de reacción por métodos ya conocidos con agentes alquilantes. Como apresto es también apropiada la dimetiletilenurea.

Para mejorar el comportamiento de absorción de agua, de rehumectación de las estructuras textiles extensas tratadas y para facilitar el planchado de los materiales textiles tratadas se añaden por ejemplo derivados de silicona. Estos mejoran además el comportamiento de expulsión por lavado de los detergentes y productos de limpieza gracias a sus propiedades inhibitorias de la espumación. Los derivados de silicona preferidos son por ejemplo los polidialquilo- o alquilarilsiloxanos, cuyos grupos alquilo tienen de uno a cinco átomos de C y están total o parcialmente fluorados. Las siliconas preferidas son los polidimetilsiloxanos, que pueden estar eventualmente derivatizados y después funcionalizados con grupos amino o cuaternizados o tener enlaces Si-OH, Si-H y/o Si-Cl. Otras siliconas preferidas son los polisiloxanos modificados con poli(óxido de alquileo), es decir, los polisiloxanos que tienen por ejemplo polietilenglicoles y también los dimetilpolisiloxanos modificados con poli(óxido de alquileo).

Finalmente, pueden utilizarse también absorbentes UV, que se absorben en los materiales textiles tratadas y mejoran la estabilidad a la luz de las fibras. Los compuestos, que tienen estas propiedades deseadas, son por ejemplo

eficaces para la desactivación sin radiación y derivados de la benzofenona con sustituyentes en la posición 2 y/o 4. Por lo demás son también apropiados los benzotriazoles sustituidos, los acrilatos sustituidos por fenilo en posición 3 (derivados de ácido cinámico), eventualmente con grupos ciano en posición 2, los salicilatos, los complejos orgánicos de níquel así como las sustancias naturales del tipo umbeliferona y el ácido urocánico segregado por el organismo humano.

Los hidrolizados de proteínas, por su efecto cuidador de las fibras, son otras sustancias activas preferidas en el contexto de la presente invención, pertenecientes al sector de los detergentes y productos de limpieza. Los hidrolizados de proteínas son mezclas de productos que se obtienen por una degradación de las proteínas (albúminas) catalizadas por ácidos, bases o enzimas. Según la invención pueden utilizarse hidrolizados de proteínas no solo de origen vegetal, sino también de origen animal. Los hidrolizados de proteínas animales son por ejemplo los hidrolizados proteicos de elastina, de colágeno, de queratina, de seda y de albúmina láctea, que pueden presentarse también en forma de sales. Según la invención es preferida la utilización de hidrolizados proteicos de origen vegetal, p.ej. hidrolizados de proteínas de soja, almendra, arroz, guisantes, patatas y trigo. Aunque sea preferido el uso de hidrolizados proteicos tal cual, eventualmente pueden emplearse también en su lugar los aminoácidos individuales o las mezclas de aminoácidos obtenidos por otros métodos, por ejemplo la arginina, lisina, histidina, el ácido piroglutámico. También es posible utilizar derivados de hidrolizados proteicos, por ejemplo en forma de sus productos de condensación con ácidos grasos.

Pertencen a los disolventes no acuoso, que pueden utilizarse según la invención, los disolventes orgánicos, de los que solamente se van a mencionar los más importantes: los alcoholes (metanol, etanol, propanoles, butanoles, octanoles, ciclohexanol), glicoles (etilenglicol, dietilenglicol), éteres y glicoléteres (éter de dietilo, éter de dibutilo, anisol, dioxano, tetrahidrofurano, éter de mono-, di-, tri-, polietilenglicol), cetonas (acetona, butanona, ciclohexanona), ésteres (acetato de etilo, éster de ácido glicólico), amidas y otros compuestos nitrogenados (dimetilformamida, piridina, N-metilpirrolidona, acetonitrilo), compuestos de azufre (sulfuro de carbono, sulfóxido de dimetilo, sulfolano), compuestos nitro (nitrobeneno), hidrocarburos halogenados (diclorometano, cloroformo, tetraclorometano, tri-, tetracloroetano, 1,2-dicloroetano, hidrocarburos clorofluorados), hidrocarburos (bencinas, éter de petróleo, ciclohexano, metilciclohexano, decalina, disolventes terpénicos, benceno, tolueno, xilenos). Como alternativa, en lugar de los disolventes individuales pueden utilizarse también mezclas de los mismos, que reúnen en sí de modo ventajoso las propiedades de disolución de diversos disolventes. Una mezcla de disolventes de este tipo, especialmente preferida en el contexto de la presente solicitud, es por ejemplo la bencina de lavar, una mezcla de diversos hidrocarburos apropiada para el lavado en seco, que contiene hidrocarburos de C12 a C14 con preferencia en una cantidad superior al 60 % en peso, con preferencia especial superior al 80 % en peso y en especial superior al 90 % en peso, porcentaje referido al peso de la mezcla de disolventes, y tiene con preferencia un intervalo de ebullición de 81 a 110°C.

Ejemplo

Un soporte polimérico poroso de polipropileno reticulado se deposita en un mezclador de tipo Lödige, se le añade a 80°C una masa fundida de PEG (polietilenglicol) 4000 y un aceite esencial y se mezclan bien. Después de 1-2 minutos, la mezcla solidifica.

Composición resultante del soporte de perfume:

polipropileno reticulado	48 % en peso
PEG 4000	26 % en peso
aceite esencial	26 % en peso

REIVINDICACIONES

1. Acumulador de fluidos dividido en partículas, constituido por un sustrato polimérico poroso, dividido en partículas, que contiene (se ha cargado con) del 5 % en peso al 95 % en peso de una mezcla huésped, porcentajes referidos al peso total del sustrato polimérico cargado, dicha mezcla huésped:
- 5 a) como tal es muy viscosa o sólida a temperaturas $\leq 20^{\circ}\text{C}$,
 b) contiene fluidos y por lo menos un aditivo susceptible de fluir a temperaturas elevadas, que tiene un punto de fusión o de fluidez comprendido entre 25°C y 120°C ,
 c) se convierte ya a un estado fundido-fluido de modo sustancialmente no descompuesto a temperaturas inferiores a 120°C .
- 10 2. Acumulador de fluidos según la reivindicación 1, en el que el fluido es un líquido (a $T = 20^{\circ}\text{C}$).
- 15 3. Acumulador de fluidos según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el sustrato polimérico antes de la carga con la mezcla huésped tiene una estructura de poros por lo menos parcialmente abiertos y con un diámetro medio de poro situado con preferencia entre $1\ \mu\text{m}$ y $300\ \mu\text{m}$.
- 20 4. Acumulador de fluidos según una de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizado porque los aditivos presentes en la mezcla huésped, cuyos puntos de fluidez (fusión) se sitúa entre 25°C y 120°C , se eligen entre el grupo de los alcoholes grasos, ácidos grasos, siliconas, parafinas, tensioactivos no iónicos, esterquats, mono-, di- o triglicéridos, ceras, hidratos de carbono y/o polialquilenglicoles.
- 25 5. Acumulador de fluidos según una de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizado porque la mezcla huésped contiene otros sólidos.
- 30 6. Acumulador de fluidos según la reivindicación 5, caracterizado porque los sólidos presentes en la mezcla huésped tienen un valor d_{50} inferior a $0,2\ \text{mm}$.
- 35 7. Acumulador de fluidos según una de las reivindicaciones de 1 a 6, caracterizado porque la mezcla huésped contiene sólidos elegidos entre el grupo de las zeolitas, bentonitas, silicatos, fosfatos, urea y/o sus derivados, sulfatos, carbonatos, citratos, ácido cítrico, acetatos y/o sales de los tensioactivos aniónicos.
8. Acumulador de fluidos según una de las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque tiene un tamaño tal que puede asirse con las manos humanas y puede utilizarse para el tratamiento manual de objetos.
9. Acumulador de fluidos según una de las reivindicaciones de 1 a 8, caracterizado porque está recubierto.
- 40 10. Procedimiento para la fabricación de un acumulador de fluidos según una de las reivindicaciones anteriores 1-9, caracterizado porque se convierte al estado líquido una mezcla de aditivo(s), que es muy viscosa o sólida a $\leq 20^{\circ}\text{C}$, y fluido(s) por calentamiento y se mezcla bien esta mezcla fluida con un sustrato polimérico poroso y a continuación se deja enfriar.
- 45 11. Procedimiento para la fabricación de un acumulador de fluidos según la reivindicación 10, caracterizado porque
- a) se mezclan con agitación uno o varios fluidos habituales a una temperatura entre 20 y 22°C con aditivo(s), que tienen un punto de fluidez comprendido entre 20°C y 100°C y después
 b) se calienta la mezcla a una temperatura comprendida entre el punto de fluidez de los aditivos, con preferencia por encima del intervalo de fluidez, de modo que se obtenga una mezcla fluida y seguidamente
 c) manteniendo la temperatura elevada se incorporan por suspensión los demás aditivos opcionales, conservando la fluidez de la mezcla y a continuación
 d) se incorpora la mezcla fluida a un sustrato polimérico poroso a temperaturas de 25° - 150°C y finalmente
 e) se deja enfriar la mezcla resultante.
- 50 12. Detergentes o productos de limpieza que contienen el acumulador de fluidos según una de las reivindicaciones de 1 a 11.
- 55 13. Utilización del acumulador de fluidos según una de las reivindicaciones de 1 a 11 para la aromatización de materiales textiles durante el proceso de lavado o de secado.
- 60 14. Utilización del acumulador de fluidos según una de las reivindicaciones de 1 a 11 para el tratamiento manual directo de objetos.
15. Producto, del que por lo menos una superficie está cubierta con (está ocupada por) un acumulador de fluidos según una de las reivindicaciones de 1 a 11, dicho acumulador está firmemente unido a dicha superficie.