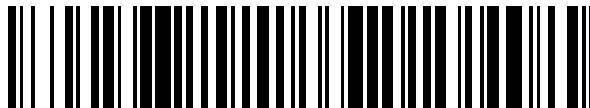


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 429 409**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/37** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2007 E 07786840 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2013 EP 2046931**

54 Título: **Detergente o producto de limpieza dividido en partículas**

30 Prioridad:

**04.08.2006 DE 102006036895**

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

**14.11.2013**

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)  
HENKELSTRASSE 67  
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:

**MEIER, FRANK;  
SUNDER, MATTHIAS;  
WRUBBEL, NOELLE;  
NICKEL, DIETER;  
BENDA, KONSTANTIN y  
BARRIAU, EMILIE**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 429 409 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

Detergente o producto de limpieza dividido en partículas

- 5 La invención se refiere a un detergente o producto de limpieza formado por lo menos por dos tipos de partículas que presentan formas distintas entre sí.

10 Los consumidores a menudo no pueden diferenciar los detergentes. En el supuesto de que sean productos divididos en partículas, normalmente están formados por partículas blancas o de color más o menos claro, que por lo menos después de una observación breve dan la sensación de que son productos homogéneos y unitarios. Para facilitar información al usuario, que eventualmente no se haya enterado de las instrucciones de uso del producto o no las haya asimilado de modo suficientemente cuidadoso, muchos fabricantes han optado en los últimos años por colorear partes del producto dividido en partículas, por ejemplo añadiendo una porción de partículas coloreadas de azul o de verde a un detergente universal blanco, por formular los llamados detergentes de color con un gran número de partículas de colores distintos, o por agregar partículas de tonos cubrientes rojos o amarillos a un detergente, del que se quieren resaltar en especial la acción protectora de la colada. Lo mismo se diga de los productos de limpieza destinados a superficies duras.

20 Por la solicitud de patente internacional WO 00/32742 A1 se conocen mezclas de tensioactivos suministradas en forma sólida, cuyas partículas tienen una distribución específica de tamaños.

25 La presente invención se plantea permitir la diferenciación óptico-estética de los detergentes o productos de limpieza divididos en partículas. Dentro del término "detergentes" deberán incluirse también los productos de tratamiento final de la colada, por ejemplo suavizantes y también los detergentes universales o completos, los detergentes para ropa fina, los detergentes de color, los detergentes para lana, los detergentes para cortinas, los detergentes modulares, las sales para eliminar manchas, los almidones y los jabones para colada así como eventualmente los auxiliares de planchado.

30 Ahora se ha encontrado de modo sorprendente que esto se puede conseguir los productos divididos en partículas pueden diferenciarse gracias a una porción de partículas de formas distintas.

35 Es, pues, objeto de la invención un detergente o producto de limpieza formado por ingredientes divididos en partículas o formado por ingredientes formulados (confeccionados) y divididos en partículas, que contiene un primer tipo de partículas, que tienen un factor de forma por lo menos de 0,80, y un segundo tipo de partículas, que tienen un factor de forma inferior a 0,80, que se situará con preferencia por lo menos 0,02 por debajo del factor de forma de las partículas del primer tipo, y que están constituidas por un poliéster que facilite el arranque de la suciedad. El detergente o producto de limpieza de la invención presenta, pues, por lo menos dos tipos de ingredientes divididos en partículas. En el sentido de esta invención, el término "tipo" significa que las partículas presentan formas distintas: para un observador sin prejuicios, el primer tipo aparece como esencialmente redondo, es decir, prácticamente esférico y el segundo tipo se aparta notoriamente de la forma esférica. Este segundo tipo puede adoptar por ejemplo una forma geométrica elipsoide, semiesférica o incluso, lo cual es especialmente preferido, totalmente irregular, pudiendo estar presente por ejemplo en forma de lo que se llama "añicos". Las partículas del primer y del segundo tipos se diferencian no solo por su forma, sino también por su contenido. El primer tipo de partículas puede abarcar las partículas compuestas por contenidos completamente dispares y/o diferentes, por ejemplo partículas de sustancias soporte, partículas de formulación de tensioactivos, partículas de blanqueantes, partículas de activadores de blanqueo, partículas de reguladores de espuma o enzimas formuladas granuladas, que si se desea pueden tener tamaños distintos, pero todas son fundamentalmente redondas o esféricas. Es esencial según la invención que haya por lo menos otro tipo de partículas que no sea redondo. La propiedad "no redondo", es decir, la divergencia de forma de las partículas llamadas del segundo tipo de la forma esférica ideal, puede ilustrarse y cuantificarse mediante el factor de forma (shape factor) que se define seguidamente con mayor detalle.

55 Es preferido que el producto tenga partículas del primer tipo con un factor de forma por lo menos de 0,83. En otra forma de ejecución de la invención, todas las partículas del primer tipo tienen un tamaño por lo menos aproximadamente igual, es decir, en las partículas del primer tipo, la proporción entre el d50 y el d90 será por lo menos de 0,60. Esta proporción se situará por lo menos en 0,65, con mayor preferencia por lo menos en 0,68, con mayor preferencia todavía por lo menos en 0,75, en especial entre 0,76 y 0,99 y con preferencia muy especial entre 0,77 y 0,95. El d50 es un valor de mediana (central, promedio). El valor de mediana se define como aquel tamaño de partícula, por debajo del cual se halla el 50 % de la cantidad total de las partículas. Por consiguiente, en el caso del d90, el 90 % de la cantidad total de las partículas tienen un tamaño inferior a este valor, es decir, el 10 % lo tienen superior. La proporción d50/d90 se aproxima al valor 1 en las distribuciones de tamaños de partícula muy estrechas, o bien se sitúa claramente por debajo de 0,5 en las distribuciones amplias. En una forma especialmente preferida de ejecución, el producto está formado por partículas del primer tipo que tienen un factor de forma por lo menos de 0,85, con preferencia por lo menos de 0,90, con mayor preferencia por lo menos de 0,92 y con preferencia especial por lo menos de 0,95.

65

Es preferido que las partículas del primer tipo que forman parte del detergente y/o producto de limpieza de la invención tengan un factor de forma por lo menos de 0,84, 0,86, 0,87, 0,88, 0,89, 0,91, 0,92, 0,93, 0,94, 0,96, 0,97, 0,98, 0,99 ó 1.

- 5 Es también preferido según la invención que las partículas del primer tipo que forman parte del detergente o producto de limpieza estén presentes en una distribución estrecha de tamaños, es decir, que la proporción entre d50 y d90 sea lo mayor posible. En una forma especialmente preferida de ejecución, la proporción entre d50 y d90 de las partículas del primer tipo se situará por lo menos en 0,78, con preferencia por lo menos en 0,8, con preferencia especial por lo menos en 0,83 y con preferencia muy especial por lo menos en 0,85. Es ventajoso según la invención  
10 que las partículas del primer tipo tengan una proporción entre d50 y d90 por lo menos de 0,76, 0,77, 0,79, 0,81, 0,82, 0,84, 0,86, 0,87, 0,88, 0,89, 0,9, 0,91, 0,92, 0,93, 0,94, 0,95, 0,96, 0,97, 0,98 ó 0,99.

El factor de forma (shape factor) se puede determinar con precisión por técnicas modernas de medición de partículas con procesamiento digital de imágenes. Puede realizarse un análisis típico de la forma de las partículas, por ejemplo con el sistema Camsizer<sup>®</sup> de Retsch Technology o también con el KeSizer<sup>®</sup> de la empresa Kemira, basándose en que las partículas o el material a granel se irradia con un foco luminoso y se capturan las partículas en forma de superficies proyectadas, se digitalizan y se procesan con un ordenador. La determinación de la curvatura de las partículas se realiza con un procedimiento de medición óptica, en el que se determina la "proyección" o sombra de las partes a analizar y se convierte por cálculo en el correspondiente factor de forma: factor de forma (shape factor) =  $4 \cdot \pi \cdot A / U$  (A = superficie proyectada de la partícula; U = perímetro de la partícula). En el caso de las esferas, el factor de forma = 1; las formas de las partículas diferentes de las esferas tienen un valor < 1. El principio en el que se basa la determinación del factor de forma se ha descrito por ejemplo en Gordon Rittenhouse: "A visual method of estimating twodimensional sphericity" en el Journal of Sedimentary Petrology vol. 13, nº 2, páginas 79-81. Los límites de medición de este procedimiento analítico óptico se sitúan en 15 µm y en 90 mm. Los valores numéricos del d50 y del d90 pueden obtenerse también por el procedimiento de medición recién mencionado.  
15  
20  
25

Es preferido que las partículas del segundo tipo presentes en el detergente o producto de limpieza de la invención tengan un factor de forma como máximo de 0,79, 0,78, 0,77, 0,76, 0,75 ó 0,74. El valor del factor de forma de las partículas del segundo tipo se sitúa en torno a 0,03, 0,04, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,09, 0,10, 0,11, 0,12, 0,13, 0,14, 0,15, 0,16, 0,17, 0,18, 0,19, 0,20, 0,21, 0,22, 0,23, 0,24, 0,25 ó 0,26 por debajo del factor de forma de las partículas del primer tipo.  
30

Los valores d50 tanto de las partículas del primer tipo como de las partículas del segundo tipo se sitúan con preferencia en el intervalo comprendido entre 0,4 mm y 2 mm, en especial entre 0,8 mm y 1,8 mm. En una forma preferida de ejecución de la invención el valor d50 de las partículas del segundo tipo se sitúa por lo menos en 0,05 mm, en especial entre 0,1 mm y 0,3 mm, por encima del valor correspondiente a las partículas del primer tipo.  
35

Un producto de la invención contiene con preferencia menos de la mitad, en especial del 1 % en peso al 45 % en peso, con preferencia especial del 1 % en peso al 10 % en peso y por ejemplo del 1 % en peso al 5 % en peso de partículas del segundo tipo y el resto hasta completar el 100 % en peso está formado por partículas del primer tipo.  
40

Tal como se describe por ejemplo en la solicitud de patente internacional WO 02/102959 A1, las partículas de los ingredientes del detergente con factores de forma por lo menos de 0,80 pueden obtenerse por diversos procedimientos de fabricación, por ejemplo por el procedimiento llamado de atomización y aglomeración. Este procedimiento tiene la ventaja de que la fabricación de las partículas y su redondeo se realiza en un solo paso. En el procedimiento de atomización y aglomeración, las partículas se aglomeran y se secan al mismo tiempo en el lecho fluidizado. Gracias a la aportación de las sustancias en forma de capas de cebolla y gracias al movimiento de las partículas se forman partículas redondas y muy densas. Otro procedimiento posible prevé que se fabriquen en primer lugar las partículas de buena fluidez con preferencia por extrusión y a continuación se redondeen con preferencia en un esferonizador, un tambor giratorio, un tambor de grageado o un plato de grageado. Los procedimientos de extrusión idóneos ya son conocidos por el estado de la técnica y se describen por ejemplo en la solicitud de patente internacional WO 00/23556, en la solicitud de patente internacional WO 99/13045 o también en la solicitud de patente europea EP 0 665 879. La fabricación de las partículas del segundo tipo puede realizarse también por los mismos procedimientos que son conocidos de por sí. En principio se pueden obtener polvos compactos o partículas por pulverización y posterior compactación seca, por granulación, por atomización y aglomeración o por extrusión. Según la invención se realiza la fabricación de las partículas no redondeadas con preferencia por un procedimiento de extrusión, con preferencia especial empleando una extrusora de dos husillos. En primer lugar se mezclan las materias primas previstas para las partículas en cuestión y a continuación se homogeneizan y se plastifican en la extrusora. Cortando el macarrón extruido en el cabezal de la extrusora pueden obtenerse por ejemplo partículas de forma cilíndrica. Las partículas así obtenidas se redondean en el segundo paso del procedimiento. El redondeo de las partículas del primer tipo se realiza de modo que estas salgan del proceso de redondeo con un factor de forma por lo menos de 0,80. Las partículas o el material extruido se redondean con preferencia mediante una máquina llamada esferonizador, un tambor giratorio, un tambor de grageado o un plato de grageado. Durante la fabricación de las partículas del segundo tipo hay que prestar atención por tanto a que el proceso de redondeo se realice como máxi-  
45  
50  
55  
60

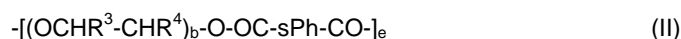
mo durante un período de tiempo tal que estas partículas tengan todavía un factor de forma inferior a 0,80. Si se desea, con ventaja durante el paso del redondeo, se pueden aportar colorantes a la superficie de todas o de algunas de las partículas, siendo preferido colorear de modos distintos las partículas del primer tipo y las partículas del segundo tipo. En una forma de ejecución de la invención se tiñen las partículas del primer tipo de color blanco o no se colorean y las partículas del segundo tipo se tiñen en un color que no sea blanco. Como colorantes son preferidos los siguientes: Acid Red 18 (CI 16255), Acid Red 26, Acid Red 27, Acid Red 33, Acid Red 51, Acid Red 87, Acid Red 88, Acid Red 92, Acid Red 95, Acid Red 249 (CI 18134), Acid Red 52 (CI 45100), Acid Violet 126, Acid Violet 48, Acid Violet 54, Acid Yellow 1, Acid Yellow 3 (CI 47005), Acid Yellow 11, Acid Yellow 23 (CI 19140), Acid Yellow 3, Direct Blue 199 (CI 74190), Direct Yellow 28 (CI 19555), Food Blue 2 (CI 42090), Food Blue 5:2 (CI 42051:2), Food Red 7(01 16255), Food Yellow 13 (CI 47005), Food Yellow 3 (CI 15985), Food Yellow 4 (CI 19140), Reactive Green 12, Solvent Green 7 (CI 59040). Son colorantes especialmente preferidos los colorantes ácidos solubles en agua, por ejemplo: Food Yellow 13 (Acid Yellow 3, CI 47005), Food Yellow 4 (Acid Yellow 23, CI 19140), Food Red 7 (Acid Red 18, CI 16255), Food Blue 2 (Acid Blue 9, CI 42090), Food Blue 5 (Acid Blue 3, CI 42051), Acid Red 249 (CI 18134), Acid Red 52 (CI 45100), Acid Violet 126, Acid Violet 48, Acid Blue 80(01 61585), Acid Blue 182, Acid Blue 182, Acid Green 25 (CI 61570), Acid Green 81. Pueden utilizarse también con preferencia los colorantes directos solubles en agua, por ejemplo: Direct Yellow 28 (CI 19555), Direct Blue 199 (CI 74190) y los colorantes reactivos solubles en agua, por ejemplo: Reactive Green 12, y también los colorantes Food Yellow 3 (CI 15985), Acid Yellow 184. Se emplean también con preferencia las dispersiones acuosas de los siguientes colorantes pigmentarios: Pigment Black 7 (CI 77266), Pigment Blue 15 (CI 74160), Pigment Blue 15:1 (CI 74160), Pigment Blue 15:3 (CI 74160), Pigment Green 7 (CI 74260), Pigment Orange 5, Pigment Red 112 (CI 12370), Pigment Red 112 (CI 12370), Pigment Red 122 (CI 73915), Pigment Red 179 (CI 71130), Pigment Red 184 (CI 12487), Pigment Red 188 (CI 12467), Pigment Red 4 (CI 12085), Pigment Red 5 (CI 12490), Pigment Red 9, Pigment Violet 23 (CI 51319), Pigment Yellow 1 (CI 28 11680), Pigment Yellow 13 (CI 21100), Pigment Yellow 154, Pigment Yellow 3 (CI 11710), Pigment Yellow 74, Pigment Yellow 83 (CI 21108), Pigment Yellow 97. En las formas preferidas de ejecución se emplean los siguientes colorantes pigmentarios en forma de dispersiones: Pigment Yellow 1 (CI 11680), Pigment Yellow 3 (CI 11710), Pigment Red 112 (CI 12370), Pigment Red 5 (CI 12490), Pigment Red 181 (CI 73360), Pigment Violet 23 (CI 51319), Pigment Blue 15:1 (CI 74160), Pigment Green 7 (CI 74260), Pigment Black 7 (CI 77266). En formas también preferidas de ejecución se emplean colorantes poliméricos solubles en agua, por ejemplo: Liquitint RTM, Liquitint Blue HP.RTM., Liquitint Blue 65.RTM., Liquitint Patent Blue.RTM., Liquitint Royal Blue.RTM., Liquitint Experimental Yellow 8949- 43.RTM., Liquitint Green HMC.RTM., Liquitint Yellow II.RTM. y las mezclas de los mismos.

Las partículas del primer y también del segundo tipo pueden contener en principio los ingredientes habituales que se deseen de los detergentes o de los productos de limpieza, pero también en este momento habrá que tener en cuenta que por motivos de la estabilidad al almacenaje reducida de los productos no deberán incorporarse a las mismas partículas aquellos ingredientes o componentes que son incompatibles entre sí. En una forma preferida de ejecución de la invención, las partículas del segundo tipo son traslúcidas, pero no las partículas del primer tipo. En óptica, la traslucidez es la diafanidad parcial a la luz de un objeto. Para diferenciarla de la transparencia, la traslucidez puede describirse como permeabilidad a la luz y la transparencia como permeabilidad de la imagen o de la mirada. La dispersión volumétrica (subsurface scattering) indica la dispersión de la luz en los objetos traslúcidos. Los objetos traslúcidos son parcialmente permeables a la luz. Por lo tanto, a diferencia de los objetos opacos, no reflejan la luz incidente directamente en su superficie, sino después de haya penetrado en la materia. En otros objetos existen varias capas superpuestas parcialmente permeables a la luz, p.ej. en sustancias orgánicas como la piel o la celulosa. Debido a estos efectos, los objetos traslúcidos aparentemente no cumplen la ley de la reflexión, porque cuando se considera su superficie exterior el ángulo de reflexión (salida) y el ángulo de incidencia no siempre son iguales. Un rayo de luz puede penetrar en un lugar de un objeto con un ángulo determinado y en otro lugar completamente distinto puede salir con un ángulo completamente distinto. Este efecto hace que el comportamiento de la luz sea prácticamente imprevisible. En óptica se describe el grado de transmisión como la porción del flujo de radiación incidente o de caudal lumínico incidente, que penetra por completo en un componente u objeto transparente; es decir, p.ej. la "calidad de transmisión (paso)" de un vidrio. La transmisión del vidrio se sitúa por ejemplo entre el 80 y el 100%; las partículas del segundo tipo son con preferencia traslúcidas en un grado tal que tengan una transmisión superior por lo menos en el 1 %, en especial por lo menos en el 5 % y con preferencia especial por lo menos en el 10 % a la que tienen las partículas del primer tipo. Una traslucidez elevada puede realizarse con gran facilidad si las partículas del segundo tipo se fabrican con un poliéster con capacidad para arrancar la suciedad. Estas sustancias capaces de arrancar la suciedad se denominan a menudo ingredientes activos "soil-release" o, por su capacidad de dotar las superficies tratadas, por ejemplo las fibras, de poder de repulsión de la suciedad, se denominan "soil-repellents". Por su similitud química con las fibras de poliéster, los ingredientes activos especialmente eficaces por su poder de arrancar la suciedad, que pueden desplegar también la acción deseada en los tejidos de otro material, son los copoliésteres, que contienen unidades ácido dicarboxílico, unidades alquilenglicol y unidades polialquilenglicol. Ya se conocen desde mucho atrás los poliésteres del tipo ya mencionado con capacidad para arrancar la suciedad así como su utilización en los detergentes.

Por ejemplo en la patente alemana DE 28 57 292 se han descrito polímeros de tereftalato de etileno y poli(tereftalato de óxido de etileno), cuyas unidades polietilenglicol tienen pesos moleculares de 750 a 5000 y la proporción molar entre el tereftalato de etileno y el poli(tereftalato de óxido de etileno) se sitúa entre 50:50 y 90:10 así como su utiliza-

ción en detergentes. Según la publicación de patente alemana DE 33 24 258, los polímeros con un peso molecular de 15 000 a 50 000 formados por tereftalato de etileno y poli(tereftalato de óxido de etileno), cuyas unidades polietilenglicol tienen pesos moleculares comprendidos entre 1000 y 10000 y cuya proporción molar entre el tereftalato de etileno y el poli(tereftalato de óxido de etileno) se sitúa entre 2:1 y 6:1, pueden utilizarse en los detergentes. La patente europea EP 066 944 se refiere a productos de tratamiento textil, que contienen un copoliéster de etilenglicol, polietilenglicol, un ácido dicarboxílico aromático y un ácido dicarboxílico aromático sulfonado en determinadas proporciones molares. Por la patente europea EP 185 427 se conocen poliésteres de extremos cerrados con grupos metilo o etilo que llevan unidades tereftalato de etileno y/o de propileno y unidades tereftalato poli(óxido de etileno) y detergentes que contienen un polímero "soil-release" de este tipo. La patente europea EP 241 984 se refiere a un poliéster, que además de grupos óxido de etileno y unidades ácido tereftálico, contiene también unidades etileno sustituido y unidades glicerina. Por la patente europea EP 241 985 se conocen poliésteres, que contienen grupos óxido de etileno y unidades ácido tereftálico y además grupos 1,2-propileno, 1,2-butileno y/o 3-metoxi-1,2-propileno así como unidades glicerina y están cerrados con grupos terminales alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>. La patente europea EP 253 567 se refiere a polímeros "soil-release" de un peso molecular comprendido entre 900 y 9000 formados por tereftalato de etileno y poli(tereftalato de óxido de etileno), cuyas unidades polietilenglicol tienen pesos moleculares comprendidos entre 300 y 3000 y la proporción molar entre el tereftalato de etileno y poli(tereftalato de óxido de etileno) se sitúa entre 0,6 y 0,95. Por la solicitud de patente europea EP 272 033 se conocen poliésteres cerrados por lo menos en parte por grupos alquilo C<sub>1-4</sub> o acilo y provistos de unidades poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de óxido de etileno). En la patente europea EP 274 907 se describen poliésteres "soil-release" que contienen tereftalato y están cerrados con grupos terminales sulfoetilo. En la solicitud de patente europea EP 357 280 se describe la obtención de poliésteres "soil-release" con grupos terminales insaturados por sulfonación, dichos poliésteres contienen unidades tereftalato, alquilenglicol y poli(glicol C<sub>2-4</sub>).

En una forma preferida de ejecución de la invención, el ingrediente de detergente que interviene en las partículas del segundo tipo es un poliéster capaz de arrancar la suciedad, formado por las unidades estructurales de I a III o de I a IV:



en las que:

a, b y c con independencia entre sí significan en cada caso un número de 1 a 200,

d, e y f con independencia entre sí significan en cada caso un número de 1 a 50,

g significa un número de 0 a 5,

Ph significa un resto 1,4-fenileno,

sPh significa un resto 1,3-fenileno sustituido en posición 5 por un grupo -SO<sub>3</sub>Me; Me significa Li, Na, K, Mg/2, Ca/2, Al/3, amonio, mono-, di-, tri- o tetraalquilamonio; los restos alquilo de los iones amonio son restos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> o hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> o cualquier mezcla de los mismos,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> con independencia entre sí significan en cada caso hidrógeno o un grupo n- o iso-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>,

R<sup>7</sup> significa un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> lineal o ramificado, un grupo alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo de 5 a 9 átomos de carbono, un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> o un grupo arilalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> y

la unidad polifuncional significa una unidad que está formada por 3 - 6 grupos funcionales capaces de sufrir una reacción de esterificación.

Entre ellos son preferidos los poliéster, en los que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> con independencia entre sí significan en cada caso hidrógeno o metilo, R<sup>7</sup> significa metilo, a, b y c con independencia entre sí significan en cada caso un número de 1 a 200, en especial de 1 a 20, con preferencia especial de 1 a 5, con preferencia extraordinaria a y b = 1 y c puede ser un número de 2 a 10, d significa un número entre 1 y 25, en especial entre 1 y 10, con preferencia especial entre 1 y 5, e significa un número entre 1 y 30, en especial entre 2 y 15, con preferencia especial entre 3 y 10 y f significa un número entre 0,05 y 15, en especial entre 0,1 y 10 y con preferencia especial entre 0,25 y 3. Semejantes poliésteres pueden obtenerse por ejemplo por policondensación de tereftalatos de dialquilo, 5-sulfoisofalatos de dialquilo, alquilenglicoles, opcionalmente polialquilenglicoles (en los que a, b y/o c > 1) y polialquilenglicoles de cerrados por un solo extremo (equivalentes a las unidades III). Nótese que el caso de que los números a, b, c > 1 se forma un armazón polimérico y por lo tanto los coeficientes como valores promedio pueden adoptar cualquier valor dentro del intervalo indicado. Este valor refleja el peso molecular numérico. Como unidad (I) se toma en consideración un éster del ácido tereftálico con uno o varios alcoholes alifáticos difuncionales, empleándose con preferencia el etilenglicol (R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son H en cada caso) y/o 1,2-propilenglicol (R<sup>1</sup> = H y R<sup>2</sup> = -CH<sub>3</sub> o viceversa) y/o polietilenglicoles de cadena corta y/o poli[etilenglicol-co-propilenglicol] con pesos moleculares numéricos comprendidos entre 100 y 2000 g/mol. En las estructuras pueden estar presentes por ejemplo de 1 a 50 unidades (I) en cada

cadena de polímero. Como unidad (II) se toma en consideración un éster del ácido 5-sulfoisoftálico con uno o varios alcoholes alifáticos difuncionales, empleándose con preferencia los citados previamente. En las estructuras pueden estar presentes por ejemplo de 1 a 50 unidades (II). Como monoalquiléteres de polialquilenglicol cerrados por un extremo, no iónicos, de la unidad (III) se emplean con preferencia los monometiléteres de poli[etilenglicol-co-propilenglicol] de pesos moleculares medios comprendidos entre 100 y 2000 g/mol y monometiléteres de polietilenglicol de la fórmula general  $\text{CH}_3\text{-O-(C}_3\text{H}_4\text{O)}_n\text{-H}$ , en la que n es un número de 1 a 99, en especial de 1 a 20 y con preferencia especial de 2 a 10. Dado que con la utilización de tales éteres cerrados por un extremo se consigue el peso molecular medio máximo de una estructura de poliéster que puede alcanzarse teóricamente en caso de conversión cuantitativa, se considera como cantidad preferida a utilizar de la unidad estructural (III) aquella, que es necesaria para alcanzar los pesos moleculares medios que se describen a continuación. Aparte de los poliésteres lineales, que resultan de las unidades estructurales (I), (II) y (III), es también acorde con la invención el uso de estructuras de poliéster reticuladas o ramificadas. Esto se expresa con la presencia de una unidad estructural poli-funcional (IV) que provoca la reticulación y está dotada por lo menos de tres y como máximo de 6 grupos funcionales capaces de sufrir una reacción de esterificación. Como grupos funcionales pueden mencionarse en este caso por ejemplo los grupos ácido, alcohol, éster, anhídrido o epoxi. Es posible que una misma molécula posea diversos grupos funcionales. Como ejemplos de ello pueden servir el ácido cítrico, el ácido málico, el ácido tartárico y el ácido gálico (trihidroxibenzoico), con preferencia especial el ácido 2,2-dihidroxiacetilpropiónico. Pueden utilizarse además alcoholes polivalentes como la pentaeritrita, la glicerina, la sorbita y/o el trimetilolpropano. Pueden emplearse también ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos polivalentes, como el ácido benceno-1,2,3-tricarboxílico (ácido hemimelítico), ácido benceno-1,2,4-tricarboxílico (ácido trimelítico) o el ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico (ácido trimesítico). La porción ponderal de monómeros reticulantes, referida al peso total del poliéster, puede alcanzar por ejemplo hasta el 10 % en peso, en especial hasta el 5 % en peso y con preferencia especial hasta el 3 % en peso. Los poliésteres, que contienen las unidades estructurales (I), (II) y (III) y eventualmente (IV), tienen pesos moleculares numéricos generales comprendidos entre 700 y 50.000 g/mol, dicho peso molecular numérico puede determinarse por cromatografía de exclusión de tamaños en solución acuosa realizando un calibrado con patrones de sales sódicas del ácido poliacrílico que tienen una distribución estrecha. Los pesos moleculares numéricos se sitúan con preferencia entre 800 y 25.000 g/mol, en especial entre 1.000 y 15.000 g/mol, con preferencia especial entre 1.200 y 12.000 g/mol. Se emplean con preferencia según la invención como ingredientes de las partículas del segundo tipo poliésteres sólidos, que tienen puntos de reblandecimiento superiores a 40°C; que tienen con preferencia un punto de reblandecimiento entre 50 y 200°C, con preferencia especial entre 80°C y 150°C y con preferencia extraordinaria entre 100°C y 120°C. La síntesis de los poliésteres puede realizarse por procedimientos ya conocidos, por ejemplo calentando los componentes mencionados en presencia de un catalizador en primer lugar a presión normal y después aumentando los pesos moleculares requeridos con vacío por destilación de cantidades superiores a las estequiométrica de los glicoles en cuestión. Para la reacción son apropiados los catalizadores de transesterificación y de condensación ya conocidos, por ejemplo el tetraisopropilato de titanio, el óxido de dibutilestano, los alcoholatos de metales alcalinos o alcalinotérreos o el trióxido de antimonio/acetato cálcico. Más detalles al respecto se encontrarán p.ej. en el documento EP 442 101.

Los poliésteres empleados con preferencia son de consistencia sólida y pueden molerse por métodos simples para formar polvos o pueden compactarse para formar granulados de tamaños de partícula definidos o bien pueden aglomerarse. La granulación puede realizarse de manera que los copolímeros, que durante la síntesis de obtienen en forma de masa fundida, se solidifiquen por enfriamiento en una corriente de gas frío, por ejemplo aire o nitrógeno, o por alimentación a una cilindra de escamado o a una cinta transportadora para formar escamas o lentejas (flakes). Este material grosero puede ser moliéndose eventualmente por ejemplo en un molino de rodillos o en un molino de tamices, después puede someterse a un tamizado y un redondeo del tipo descrito previamente. La granulación puede realizarse también de manera que los poliésteres solidificados se muelan para formar un polvo y a continuación se sometan a una compactación o una aglomeración y al redondeo antes descrito para convertirse en granulados de tamaños de partícula definidos.

Estos polímeros "soil-release" pueden incorporarse a las partículas del primer y/o del segundo tipo; se incorporan con preferencia a las partículas del segundo tipo y en una forma especial de ejecución de la invención las partículas del segundo tipo están formadas por este tipo de polímeros "soil-release".

En una forma preferida de ejecución, un producto de la invención contiene un tensioactivo no iónico elegido entre los (alquilo graso)-poliglicósidos, (alquilo graso)-polialcoxilatos, en especial (alquilo graso)-etoxilatos y/o -propoxilatos, polihidroxiamidas de ácidos grasos y/o los productos de etoxilación y/o propoxilación de (alquilo graso)-aminas, dioles vicinales, ésteres de alquilo de ácidos grasos y/o amidas de ácidos grasos así como sus mezclas, en especial en una cantidad comprendida entre el 2 % en peso y el 25 % en peso.

Otra forma de ejecución de tales productos abarca la presencia de tensioactivos aniónicos sintéticos de tipo sulfato y/o sulfonato, en especial sulfato de alquilo graso, sulfato de éteres de alquilos grasos, ésteres de ácidos sulfograsos y/o disales de ácidos sulfograsos, en especial en una cantidad comprendida entre el 2 % en peso y el 25 % en peso. El tensioactivo aniónico se elige con preferencia entre los sulfatos de alquilo o de alquenilo y/o de sulfatos de éteres de alquilo o de alquenilo, en los que el grupo alquilo o alquenilo tiene de 8 a 22 átomos de C, en especial de 12 a 18 átomos de C.

Pertencen a los tensioactivos no iónicos que se toman en consideración los alcoxilatos, en especial los etoxilatos y/o propoxilatos de alcoholes saturados o mono- o poliinsaturados, lineales o ramificados, de 10 a 22 átomos de C, con preferencia de 12 a 18 átomos de C. El grado de alcoxilación de los alcoholes se sitúa por lo general entre 1 y 20, con preferencia entre 3 y 10. Pueden obtenerse por métodos ya conocidos por reacción de los alcoholes en cuestión con los óxidos de alquileo correspondientes. Para la obtención de los alcoxilatos idóneos son apropiados en especial los derivados de alcoholes grasos, aunque pueden utilizarse también sus isómeros de cadena ramificada, en especial los oxoalcoholes. Son también utilizables, por tanto, los alcoxilatos, en especial los etoxilatos, los alcoholes primarios con restos lineales, en especial dodecilo, tetradecilo, hexadecilo u octadecilo así como sus mezclas. Pueden utilizarse también los correspondientes productos de alcoxilación de las alquilaminas, dioles vicinales y amidas de ácidos carboxílicos, que en lo tocante a la parte alquilo corresponden a los alcoholes mencionados. Se toman también en consideración los productos de inserción de óxido de etileno y/u óxido de propileno en los ésteres de alquilo de ácidos grasos, que pueden obtenerse con arreglo al procedimiento descrito en la solicitud de patente internacional WO 90/13533, también las polihidroxiamidas de ácidos grasos, como las obtenidas con arreglo a los procedimientos descritos en las patentes americanas US 1 985 424, US 2 016 962 y US 2 703 798 y en la solicitud de patente internacional WO 92/06984. Los llamados alquilpoliglicósidos idóneos para la incorporación a los productos de la invención son compuestos de la fórmula general  $(G)_n-OR$ , en la que R es un resto alquilo o alqueno de 8 a 22 átomos de C, G es una unidad glicosa y n es un número entre 1 y 10. Tales compuestos y su obtención se han descrito por ejemplo en las solicitudes de patente europea EP 92 355, EP 301 298, EP 357 969 y EP 362 671 o en la patente americana US 3 547 828. El componente glicósido  $(G)_n$  es un oligo- o polímero formado a partir de monómeros aldosa y cetosa de origen natural, a los que pertenecen en especial la glucosa, manosa, fructosa, galactosa, talosa, gulosa, altrosa, alosa, idosa, ribosa, arabinosa, xilosa y lixosa. Los oligómeros formados a partir de tales monómeros unidos por enlaces glicosídicos se caracterizan por el tipo de azúcar que contienen y por su número, también llamado grado de oligomerización. Como magnitud determinada por análisis, el grado de oligomerización n adopta en general valores fraccionarios; se sitúa en valores comprendidos entre 1 y 10, en el caso de los glicósidos empleados con preferencia se sitúa en un valor inferior a 1,5, en especial entre 1,2 y 1,4. Gracias a su buena disponibilidad, el componente monómero preferido es la glucosa. La parte alquilo o alqueno R de los glicósidos procede también con preferencia de derivados fácilmente asequibles de materias primas renovables, en especial de alcoholes grasos, aunque para la obtención de glicósidos viables pueden utilizarse también sus isómeros de cadena ramificada, en especial los llamados oxoalcoholes. Por consiguiente pueden utilizarse en especial los alcoholes primarios que tengan restos lineales octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo u octadecilo así como sus mezclas. Los alquilglicósidos especialmente preferidos contienen un resto alquilo graso de coco, es decir, mezclas en las que R significa fundamentalmente dodecilo y tetradecilo.

El tensioactivo no iónico está presente en los productos de la invención con preferencia en cantidades comprendidas entre el 1 % en peso y el 30 % en peso, en especial entre el 1 % en peso y el 25 % en peso.

Tales productos pueden contener, en su lugar o además de ellos, otros tensioactivos, con preferencia tensioactivos aniónicos sintéticos de tipo sulfato o sulfonato, en cantidades con preferencia no superiores al 20 % en peso, en especial del 0,1 % en peso al 18 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto. Cabe mencionar como tensioactivos aniónicos sintéticos especialmente apropiados para el uso en tales productos los sulfatos de alquilo y/o de alqueno que tienen de 8 a 22 átomos de C, que llevan como contraión un ion alcalino, amonio o amonio sustituido por alquilo o por hidroxialquilo. Son preferidos los derivados de alcoholes grasos que tienen en especial de 12 a 18 átomos de C y sus análogos de cadena ramificada, los llamados oxoalcoholes. Los sulfatos de alquilo y alqueno pueden obtenerse por métodos ya conocidos por reacción del correspondiente componente alcohol con un reactivo habitual de sulfatación, en especial el trióxido de azufre o el ácido clorosulfónico y posterior neutralización con bases alcalinas, amónicas o de amonio sustituido por alquilo o por hidroxialquilo. Los productos, que contienen un polímero de la invención, contienen además tales sulfatos de alquilo y/o de alqueno con preferencia en una cantidad comprendida entre el 0,1 % en peso y el 20 % en peso, en especial entre el 0,5 % en peso y el 18 % en peso.

Pertencen también a los tensioactivos utilizables de tipo sulfato los productos de alcoxilación sulfatados de los alcoholes mencionados, también llamados etersulfatos. Tales etersulfatos contienen con preferencia de 2 a 30, en especial de 4 a 10 grupos etilenglicol por molécula. Pertencen a los tensioactivos aniónicos idóneos de tipo sulfonato los m-sulfoésteres que pueden obtenerse por reacción de los ésteres de ácidos grasos con trióxido de azufre y posterior neutralización, en especial los productos de sulfonación que pueden derivarse de ácidos grasos de 8 a 11 átomos de C, con preferencia de 12 a 18 átomos de C y de alcoholes lineales que tienen de 1 a 6 átomos de c, con preferencia de 1 a 4 átomos de C, así como los ácidos sulfograsos obtenidos por saponificación formal de los anteriores.

Como ingredientes tensioactivos opcionalmente adicionales se toman en consideración los jabones, siendo apropiados los jabones de ácidos grasos saturados, por ejemplo las sales del ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico o ácido esteárico o de las mezclas de ácidos grasos naturales, por ejemplo los jabones derivados de ácidos grasos de coco, de palmiste o de grasa de sebo. Son preferidas en especial las mezclas de jabones, cuya composición incluye entre el 50 % en peso y el 100 % en peso de jabones de ácidos grasos saturados  $C_{12}-C_{18}$  y hasta un 50 % en peso

de jabones de ácido oleico. Los jabones están presentes con preferencia en una cantidad comprendida entre el 0,1 % en peso y el 5 % en peso.

5 En otra forma de ejecución, el producto de la invención contiene sustancias soporte (builder) solubles en agua y/o insolubles en agua, elegidas en especial entre el aluminosilicato alcalino, el silicato alcalino de módulo superior a 1, el poliacarboxilato monómero, el poliacarboxilato polímero y sus mezclas, en especial en cantidades comprendidas entre el 2,5 % en peso y el 60 % en peso. Contiene con preferencia entre el 20 % en peso y el 55 % en peso de sustancias soporte solubles en agua y/o insolubles en agua, orgánicas y/o inorgánicas. Pertenecen a las sustancias soporte orgánicas solubles en agua en especial las del grupo de los ácidos poliacarboxílicos, en especial el ácido cítrico y los ácidos sacáricos, también los ácidos (poli)carboxílicos polímeros, en especial los poliacarboxilatos obtenidos por oxidación de polisacáridos, descrito en la solicitud de patente internacional WO 93/16110, los ácidos acrílicos polímeros, los ácidos metacrílicos, los ácidos maleicos y polímeros mixtos de los mismos, que pueden contener también insertadas por polimerización pequeñas porciones de sustancias polimerizables sin grupos funcionales ácido carboxílicos. El peso molecular relativo de los homopolímeros de ácidos carboxílicos insaturados se sitúa en general entre 5000 y 200000, el de los copolímeros entre 2000 y 200000, con preferencia entre 50000 y 120000, referidos a los ácidos libres. Un copolímero de ácido acrílico-ácido maleico especialmente preferido tiene un peso molecular relativo comprendido entre 50000 y 100000. Los compuestos idóneos aunque menos preferidos de este grupo son los copolímeros de ácido acrílico o de ácido metacrílico con éteres de vinilo, por ejemplo el éter de vinilo y metilo, los ésteres de vinilo, etileno, propileno y estireno, en los que la porción del ácido se sitúa por lo menos en el 50 % en peso. Como sustancias soporte orgánicas solubles en agua pueden utilizarse también los terpolímeros, que, como monómeros, contienen dos ácidos carboxílicos y/o sus sales así como, en calidad de tercer monómero, el alcohol vinílico y/o un derivado de alcohol vinílico o un hidrato de carbono. El primer monómero ácido o bien su sal se deriva de un ácido carboxílico C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> monoetilénicamente insaturado y con preferencia de un ácido monocarboxílico C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, en especial de ácido (met)acrílico. El segundo monómero ácido o su sal puede ser un derivado de un ácido dicarboxílico C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, con preferencia de un ácido dicarboxílico C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, siendo especialmente preferido el ácido maleico. La tercera unidad monómera se forma en este caso con el alcohol vinílico y/o con preferencia con un alcohol vinílico esterificado. Son preferidos en especial los derivados de alcohol vinílico que constituyen un éster de ácidos carboxílicos de cadena corta, por ejemplo de ácidos carboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, con alcohol vinílico. Los terpolímeros preferidos contienen entre el 60 % en peso y el 95 % en peso, en especial entre el 70 % en peso y el 90 % en peso de ácido (met)acrílico o de (met)acrilato, con preferencia especial ácido acrílico o acrilato, y ácido maleico o maleato y entre el 5 % en peso y el 40 % en peso, con preferencia entre el 10 % en peso y el 30 % en peso de alcohol vinílico y/o acetato de vinilo. Son muy especialmente preferidos los terpolímeros, en los que la proporción ponderal entre el ácido (met)acrílico o el (met)acrilato y el ácido maleico o el maleato se sitúa entre 1:1 y 4:1, con preferencia entre 2:1 y 3:1 y en especial entre 2:1 y 2,5:1. No solo las cantidades, sino también las proporciones ponderales se refieren a los ácidos. El segundo monómero ácido o su sal puede ser también un derivado de un ácido alilsulfónico, que en la posición 2 está sustituido por un resto alquilo, con preferencia por un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o por un resto aromático, que se deriva con preferencia del benceno o de derivados de benceno. Los terpolímeros preferidos contienen entre el 40 % en peso y el 60 % en peso, en especial entre el 45 y el 55 % en peso de ácido (met)acrílico o de (met)acrilato, con preferencia especial ácido acrílico o acrilato, entre el 10 % en peso y el 30 % en peso, con preferencia entre el 15 % en peso y el 25 % en peso de ácido metililsulfónico o de metililsulfonato y como tercer monómero entre el 15 % en peso y el 40 % en peso, con preferencia entre el 20 % en peso y el 40 % en peso de un hidrato de carbono. Este hidrato de carbono puede ser un mono-, di-, oligo- o polisacárido, siendo preferidos los mono-, di- u oligosacáridos, la sacarosa es especialmente preferida. Con la utilización del tercer monómero se insertan en el polímero presumiblemente puntos de rotura nominal, que serán los que permitirán la buena biodegradabilidad del polímero. Estos terpolímeros pueden obtenerse en especial por procedimientos que se han descrito en la patente alemana DE 42 21 381 y en la solicitud de patente alemana DE 43 00 772 y presentan en general un peso molecular relativo comprendido entre 1000 y 200000, con preferencia entre 200 y 50000 y en especial entre 3000 y 10000. Todos los ácidos poliacarboxílicos mencionados se utilizan por lo general en forma de sales solubles en agua, en especial en forma de sus sales alcalinas.

50 Dichas sustancias soporte (builder) orgánicas están presentes con preferencia en cantidades de hasta el 40 % en peso, en especial hasta el 25 % en peso y con preferencia especial entre el 1 % en peso y el 5 % en peso.

55 En calidad de materiales soporte (builder) inorgánicos, insolubles en agua, dispersables en agua, se utilizan en especial los aluminosilicatos alcalinos cristalinos o amorfos, en cantidades de hasta el 50 % en peso, con preferencia no superiores al 40 % en peso y en productos líquidos en especial en cantidades comprendidas entre el 1 % en peso y el 5 % en peso. Entre ellos son preferidos los aluminosilicatos cristalinos de calidad para detergentes, en especial la zeolita NaA y eventualmente la NaX. Las cantidades cercanas al límite superior mencionado se emplean con preferencia en los productos sólidos, divididos en partículas. Los aluminosilicatos idóneos no presentan en especial partículas de un tamaño superior a 30 µm y están formados con preferencia por lo menos hasta un 80 % en peso por partículas que tienen un tamaño inferior a 10 µm. Su capacidad de fijación del calcio, que puede determinarse con arreglo al método descrito en la patente alemana DE 24 12 837, se sitúa en valores comprendidos entre 100 y 200 mg de CaO por gramo. Los sustitutos o sustitutos parciales apropiados del aluminosilicato citado son los silicatos alcalinos cristalinos, que se emplearán a título individual o en forma de mezclas con silicatos amorfos. Los silicatos alcalinos utilizables como sustancias soporte en los productos tienen con preferencia una proporción molar entre el



- óxido alcalino y el SiO<sub>2</sub> inferior a 0,95, en especial comprendida entre 1:1,1 y 1:12 y pueden presentarse en forma amorfa o cristalina. Los silicatos alcalinos preferidos son los silicatos sódicos, en especial los silicatos sódicos amorfos, que tienen una proporción molar Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> comprendida entre 1:2 y 1:2,8. Tales silicatos alcalinos amorfos son productos comerciales suministrados por ejemplo con el nombre de Portil<sup>®</sup>. Los que tienen una proporción molar Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> comprendida entre 1:1,9 y 1:2,8 pueden obtenerse por el procedimiento descrito en la solicitud de patente europea EP 0 425 427. En el marco de la fabricación se añaden con preferencia en forma sólida y no en forma de solución. Como silicatos cristalinos, que pueden utilizarse a título individual o en forma de mezcla con silicatos amorfos, cabe mencionar con preferencia los silicatos laminares cristalinos de la fórmula general Na<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>2x+1</sub> · yH<sub>2</sub>O, en la que x, también llamada módulo, es un número de 1,9 a 4 e "y" es un número de 0 a 20 los valores preferidos de x son el 2, 3 ó 4. Los silicatos laminares cristalinos, que se ajustan a esta fórmula general, se han descrito por ejemplo en la solicitud de patente europea EP 0 164 514. Son silicatos laminares cristalinos preferidos aquellos, en los que x de la fórmula general mencionada adopta los valores 2 ó 3. Son preferidos en especial no solo los β- sino también los δ-disilicatos sódicos (Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · H<sub>2</sub>O); el β-disilicato sódico puede obtenerse por ejemplo por el procedimiento descrito en la solicitud de patente internacional WO 91/08171. Los δ-disilicatos sódicos que tienen un módulo entre 1,9 y 3,2 pueden obtenerse con arreglo a las solicitudes patente japonesa JP 04/238 809 o JP 04/260 610. En los productos pueden emplearse también los silicatos alcalinos amorfos, los silicatos alcalinos cristalinos prácticamente anhidros de la anterior fórmula general, en la que x es un número de 1,9 a 2,1, que pueden obtenerse del modo descrito en las solicitudes de patente europea EP 0 548 599, EP 0 502 325 y EP 0 425 428, productos que contienen un polímero de la invención. En otra forma preferida de ejecución de los productos de la invención se utiliza un silicato sódico laminar cristalino de un módulo comprendido entre 2 y 3, que puede obtenerse a partir de sosa (carbonato sódico) y arena con arreglo al procedimiento de la solicitud de patente europea EP 0 436 835. Los silicatos sódicos cristalinos, que tienen un módulo comprendido entre 1,9 y 3,5 y que pueden obtenerse por el procedimiento de la patente europea EP 0 164 552 y/o de la solicitud de patente europea EP 0 294 753, se emplean en otra forma preferida de ejecución de los detergentes o productos de limpieza, que contienen un polímero de la invención. Su contenido de silicatos sódicos se sitúa con preferencia entre el 1 % en peso y el 50 % en peso y en especial entre el 5 % en peso y el 35 % en peso, porcentajes referidos a la sustancia activa anhidra. En el caso de que como sustancias soporte adicionales estén presentes también los alumosilicatos alcalinos, en especial zeolitas, entonces el contenido de silicato de aluminio se situará con preferencia entre el 1 % en peso y el 15 % en peso y en especial entre el 2 % en peso y el 8 % en peso, porcentajes referidos a la sustancia activa anhidra. La proporción ponderal entre el alumosilicato y el silicato, referida en cada caso a las sustancias activas anhidras, se situará con preferencia entre 4:1 y 10:1. En los productos, que contienen silicatos alcalinos no solo amorfos, sino también cristalinos, la proporción ponderal entre el silicato alcalino amorfo y el silicato alcalino cristalino se situará con preferencia entre 1:2 y 2:1, en especial entre 1:11 y 2:1.
- Además de las sustancias soporte (builder) inorgánicas mencionadas pueden utilizarse también en los productos otras sustancias inorgánicas solubles o insolubles en agua. En este contexto son apropiados los carbonatos alcalinos, los hidrogenocarbonatos alcalinos y los sulfatos alcalinos así como sus mezclas. Semejante material inorgánico adicional puede estar presente en cantidades de hasta el 70 % en peso, pero con preferencia se prescindirá por completo de él.
- Los productos pueden contener además otros ingredientes habituales de los detergentes y productos de limpieza. Pertenecen a estos ingredientes opcionales en especial las enzimas, los estabilizadores de enzimas, los blanqueantes, los activadores de blanqueo, los secuestrantes (quelantes) de metales pesados, por ejemplo los ácidos aminopolycarboxílicos, ácidos aminohidroxipolycarboxílicos, los ácidos polifosfónicos y/o los ácidos aminopolifosfónicos, los inhibidores de agrisado, por ejemplo los éteres de celulosa, los inhibidores de transferencia de colores, por ejemplo la polivinilpirrolidona o el N-óxido de polivinilpiridina, los inhibidores de espumación, por ejemplo los organopolisiloxanos o las parafinas y los blanqueantes ópticos, por ejemplo los derivados del ácido estilbenodisulfónico. Los productos de la invención contienen con preferencia hasta un 1 % en peso, en especial entre el 0,01 % en peso y el 0,5 % en peso de blanqueantes ópticos, en especial uno o varios compuestos del grupo de los ácidos 4,4'-bis-(2,4,6-triamino-s-triazinil)-estilbeno-2,2'-disulfónicos sustituidos, hasta el 5 % en peso, en especial entre el 0,1 % en peso y el 2 % en peso de quelantes (secuestrantes) de metales pesados, en especial ácidos aminoalquilenofosfónicos y sus sales, hasta el 3 % en peso, en especial entre el 0,5 % en peso y el 2 % en peso de inhibidores de agrisado y hasta el 2 % en peso, en especial entre el 0,1 % en peso y el 1 % en peso de inhibidores de espumación, dichos porcentajes se refieren en cada caso al peso total del producto.
- Las enzimas eventualmente presentes se eligen con preferencia entre el grupo formado por las proteasas, amilasas, pululanases, mananasas, lipasas, celulasas, hemicelulasas, oxidasas, peroxidasas o mezclas de las mismas.
- Se toman en consideración ante todo las proteasas obtenidas de microorganismos, por ejemplo bacterias u hongos. Se pueden obtener por métodos ya conocidos, por ejemplo procesos de fermentación, a partir de microorganismos apropiados, que se han descrito por ejemplo en los documentos de publicación de patente alemana DE 19 40 488, DE 20 44 161, DE 22 01 803 y DE 21 21 397, las patentes americanas US 3 632 957 y US 4 264 738, la solicitud de patente europea EP 006 638 y la solicitud de patente internacional WO 91/02792. Las proteasas son productos comerciales suministrados por ejemplo con los nombres de BLAP<sup>®</sup>, Savinase<sup>®</sup>, Esperase<sup>®</sup>, Maxatase<sup>®</sup>, Optima-

se<sup>®</sup>, Alcalase<sup>®</sup>, Durazym<sup>®</sup> o Maxapem<sup>®</sup>. La lipasa utilizada puede obtenerse de la *Humicola lanuginosa*, por ejemplo del modo descrito en las solicitudes de patente europea EP 258 068, EP 305 216 y EP 341 947, de especies de bacilos, por ejemplo del modo descrito en la solicitud de patente internacional WO 91/16422 o en la solicitud de patente europea EP 384 717, de especies de *Pseudomonas*, por ejemplo del modo descrito en las solicitudes de patente europea EP 468 102, EP 385 401, EP 375 102, EP 334 462, EP 331 376, EP 330 641, EP 214 761, EP 218 272 o EP 204 284 o de la solicitud de patente internacional WO 90/10695, de especies de *Fusarium*, por ejemplo del modo descrito en la solicitud de patente europea EP 130 064, de especies de *Rhizopus*, por ejemplo del modo descrito en la solicitud de patente europea EP 117 553 o de especies de *Aspergillus*, por ejemplo del modo descrito en la solicitud de patente europea EP 167 309. Son lipasas idóneas por ejemplo los productos comerciales suministrados con los nombres de Lipolase<sup>®</sup>, Lipozym<sup>®</sup>, Lipomax<sup>®</sup>, Amano<sup>®</sup>-Lipase, Toyo-Jozo<sup>®</sup>-Lipase, Meito<sup>®</sup>-Lipase y Diosynth<sup>®</sup>-Lipase. Son amilasas idóneas por ejemplo los productos comerciales suministrados con los nombres de Maxamyl<sup>®</sup> y Termamyl<sup>®</sup>. La celulasa empleada puede ser una enzima obtenida a partir de bacterias u hongos, cuyo pH óptimo se sitúa con preferencia del intervalo ligeramente ácido al intervalo ligeramente alcalino de 6 a 9,5. Estas celulasas ya son conocidas por ejemplo por los documentos de publicación de patente alemana DE 31 17 250, DE 32 07 825, DE 32 07 847, DE 33 22 950 o por las solicitudes de patente europea EP 265 832, EP 269 977, EP 270 974, EP 273 125 y EP 339 550.

Pertenecen a los inhibidores de espumación apropiados los jabones de cadena larga, en especial los jabones de ácido behénico, las amidas de ácidos grasos, las parafinas, las ceras, las ceras microcristalinas, los organopolisiloxanos y sus mezclas, que pueden contener además ácido silícico microfino, eventualmente silanizado o posteriormente hidrofugado. Para el uso en los productos divididos en partículas de la invención, tales inhibidores de espumación estarán unidos con preferencia a sustancias soporte granuladas, solubles en agua, por ejemplo las descritas en el documento de publicación de patente alemana DE 34 36 194, en las solicitudes de patente europea EP 262 588, EP 301 414, EP 309 931 o en la patente europea EP 150 386.

El producto, que contiene el polímero de la invención, puede contener además inhibidores de agrisado. Los inhibidores de agrisado tienen la función de mantener en suspensión en el baño la suciedad que se ha arrancado de las fibras y de este modo impedir el agrisado de dichas fibras. Para ello son indicados los coloides solubles en agua, por lo general de naturaleza orgánica, por ejemplo las sales solubles en agua de ácidos carboxílicos polímeros, la cola, la gelatina, las sales de ácidos etercarboxílicos o de ácidos etersulfónicos del almidón o de la celulosa o las sales de ésteres de ácido sulfúrico de la celulosa o del almidón. Son también idóneas para este fin las poliamidas solubles en agua que contienen grupos ácidos. Pueden utilizarse también los preparados solubles de almidón y otros productos de almidón diferentes de los nombrados previamente, por ejemplo el almidón parcialmente hidrolizado. Se emplean también con preferencia la carboximetilcelulosa sódica, la metilcelulosa, la metilhidroxietilcelulosa y sus mezclas.

Otra forma de ejecución de un producto de la invención contiene blanqueantes peroxigenados, en especial en cantidades comprendidas entre el 5 % en peso y el 70 % en peso, y eventualmente un activador de blanqueo, en especial en cantidades comprendidas entre el 2 % en peso y el 10 % en peso. Estos blanqueantes que se toman en consideración son los compuestos peroxigenados sólidos que se emplean habitualmente en los detergentes, por ejemplo el perborato, que puede estar presente en forma tetra- o monohidratada, el percarbonato, el perpirofosfato y el persilicato, que por lo general estarán presentes en forma de sales alcalinas, en especial en forma de sales sódicas. Dichos blanqueantes están presentes en los detergentes con preferencia en cantidades de hasta el 25 % en peso, en especial hasta el 15 % en peso y con preferencia especial entre el 5 % en peso y el 15 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto. El componente activador de blanqueo opcionalmente presente abarca los compuestos N-acilo y O-acilo empleados habitualmente, por ejemplo las alquilenodiaminas poliaciladas, en especial la tetraacetiltilenodiamina, los glicolurilos acetilados, en especial el tetraacetilglicolurilo, las hidantoínas N-aciladas, las hidrazidas, los triazoles, los urazoles, las dicetopiperazinas, las sulfurilamidias y los cianuratos, también los anhídridos de ácidos carboxílicos, en especial el anhídrido ftálico, los ésteres de ácidos carboxílicos, en especial el isononanoilfenolsulfonato sódico, y los derivados acilados de azúcar, en especial la pentaacetilglucosa. Los activadores de blanqueo pueden revestirse con sustancias envolventes protectoras o pueden granularse para evitar que durante el almacenaje interaccionen del modo ya conocido con los compuestos peroxo, siendo especialmente preferida la tetraacetiltilenodiamina granulada con carboximetilcelulosa que tiene tamaños medios de partícula entre 0,01 mm y 0,8 mm, que se puede obtener por ejemplo con arreglo al procedimiento descrito en la patente europea EP 37 026 y/o la 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina granulada, que puede obtenerse con arreglo al procedimiento descrito en la patente alemana DD 255 884. Los detergentes contienen tales activadores de blanqueo con preferencia en cantidades de hasta el 8 % en peso, en especial entre el 2 % en peso y el 6 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto. Además o en lugar del sistema formado por el blanqueante y el activador de blanqueo que reacciona con él pueden utilizarse también los ácidos percarboxílicos, por ejemplo el ácido peroxidodecanodicarboxílico (DPDA), la nonilamida del ácido peroxisuccínico (NAPSA), la nonilamida del ácido peroxidápico (NAPAA), el ácido decildiperoxisuccínico (DDPSA) o el ácido ftalimidoperoxicaprónico (PAP).

## REIVINDICACIONES

1. Detergente o producto de limpieza formado por ingredientes divididos en partículas o formulados (confeccionados) en forma de partículas, que contienen un primer tipo de partículas, que tienen un factor de forma por lo menos de 0,80 y un segundo tipo de partículas, que tienen un factor de forma inferior a 0,80 y se fabrican con un poliéster capaz de arrancar (disolver) la suciedad.
2. Producto según la reivindicación 1, caracterizado porque las partículas del primer tipo tienen un factor de forma por lo menos de 0,83, en especial por lo menos de 0,85, con preferencia por lo menos de 0,90, con mayor preferencia por lo menos de 0,92 y con preferencia especial por lo menos de 0,95.
3. Producto según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque en las partículas del primer tipo la proporción entre el d50 y el d90 es por lo menos de 0,60, en especial por lo menos de 0,65, con preferencia por lo menos de 0,70 y con preferencia especial se sitúa entre 0,76 y 0,99.
4. Producto según una de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizado porque el segundo tipo de partículas tiene un factor de forma como máximo de 0,79, 0,78, 0,77, 0,76, 0,75 ó 0,74.
5. Producto según una de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizado porque el valor del factor de forma de las partículas del segundo tipo es inferior en 0,02, 0,03, 0,04, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,09, 0,10, 0,11, 0,12, 0,13, 0,14, 0,15, 0,16, 0,17, 0,18, 0,19, 0,20, 0,21, 0,22, 0,23, 0,24, 0,25 ó 0,26 al valor del factor de forma de las partículas del primer tipo.
6. Producto según una de las reivindicaciones de 1 a 5, caracterizado porque el valor d50 no solo de las partículas del primer tipo sino también de las partículas del segundo tipo se sitúa entre 0,4 mm y 2 mm, en especial entre 0,8 mm y 1,8 mm.
7. Producto según una de las reivindicaciones de 1 a 6, caracterizado porque el valor d50 de las partículas del segundo tipo es superior por lo menos en 0,05 mm, en especial entre 0,1 mm y 0,3 mm que el que tienen las partículas del primer tipo.
8. Producto según una de las reivindicaciones de 1 a 7, caracterizado porque está formado en menos de la mitad, en especial entre el 1 % en peso y el 45 % en peso, con preferencia especial entre el 1 % en peso y el 10 % en peso y por ejemplo entre el 1 % en peso y el 5 % en peso por partículas del segundo tipo, y el resto hasta el 100 % en peso está formado por partículas del primer tipo.
9. Producto según una de las reivindicaciones de 1 a 8, caracterizado porque las partículas del primer tipo son blancas o no coloreadas y las partículas del segundo tipo están teñidas con un color no blanco.
10. Producto según una de las reivindicaciones de 1 a 9, caracterizado porque las partículas del segundo tipo son traslúcidas.
11. Producto según la reivindicación 10, caracterizado porque las partículas del segundo tipo tienen por lo menos un 1 %, en especial por lo menos un 5 % y con preferencia especial por lo menos un 10 % más de transmisión que las partículas del primer tipo.
12. Producto según una de las reivindicaciones de 1 a 11, caracterizado porque el ingrediente de detergente que constituye las partículas del segundo tipo es un poliéster con capacidad para arrancar la suciedad, formado por las unidades estructurales de I a III o de I a IV,
- (I)  $-\text{[(OCHR}^1\text{-CHR}^2\text{)}_a\text{-O-OC-Ph-CO-]}_d$
- (II)  $-\text{[(OCHR}^3\text{-CHR}^4\text{)}_b\text{-O-OC-sPh-CO-]}_e$
- (III)  $-\text{[(OCHR}^5\text{-CHR}^6\text{)}_c\text{-OR}^7\text{]}_f$
- (IV)  $-\text{[unidad polifuncional]}_g$
- en las que:
- a, b y c con independencia entre sí significan en cada caso un número de 1 a 200,  
d, e y f con independencia entre sí significan en cada caso un número de 1 a 50,  
g significa un número de 0 a 5,  
Ph significa un resto 1,4-fenileno,

sPh significa un resto 1,3-fenileno sustituido en posición 5 por un grupo -SO<sub>3</sub>Me; Me significa Li, Na, K, Mg/2, Ca/2, Al/3, amonio, mono-, di-, tri- o tetraalquilamonio; los restos alquilo de los iones amonio son restos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> o hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> o cualquier mezcla de los mismos,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> con independencia entre sí significan en cada caso hidrógeno o un grupo n- o iso-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>,

R<sup>7</sup> significa un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> lineal o ramificado, un grupo alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo de 5 a 9 átomos de carbono, un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> o un grupo arilalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> y

la unidad polifuncional significa una unidad que está formada por 3 - 6 grupos funcionales capaces de sufrir una reacción de esterificación.

5

10