

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 441 729**

51 Int. Cl.:

**C11D 17/04** (2006.01)

**B65B 9/04** (2006.01)

**B65D 65/46** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.07.2005 E 05776193 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2013 EP 1776448**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de detergentes o productos de limpieza en porciones**

30 Prioridad:

**14.08.2004 DE 102004039472**

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

**06.02.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BARTHEL, WOLFGANG;  
BURG, BIRGIT;  
FILECCIA, SALVATORE;  
DÜFFELS, ARNO;  
JEKEL, MAREN;  
TIMMANN, ULF ARNO y  
NITSCH, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 441 729 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**

Procedimiento para la fabricación de detergentes o productos de limpieza en porciones

5 La presente invención se refiere a detergentes o productos de limpieza solubles en agua, estabilizados, divididos en porciones así como a un procedimiento para la fabricación de los mismos.

10 Los detergentes o productos de limpieza son accesibles actualmente al consumidor en múltiples formas de suministro. Aparte de los polvos y granulados detergentes, esta oferta abarca también por ejemplo concentrados de productos de limpieza en forma de composiciones extruidas o divididas en tabletas. Estas formas de suministro sólidas, concentradas o comprimidas se caracterizan porque cada unidad de dosificación ocupa un volumen reducido y por lo tanto reducen los costes de envase, embalaje y transporte. En especial las tabletas de detergentes o productos de limpieza satisfacen además el deseo del consumidor de una dosificación sencilla.

15 Como alternativa a los detergentes o productos de limpieza divididos en partículas o compactados recién descritos se han descrito cada vez más en los últimos años detergentes o productos de limpieza sólidos o líquidos, que presentan una envoltura soluble en agua o dispersable en agua, por ejemplo una lámina. Al igual que las tabletas, estos productos se caracterizan por una dosificación simplificada, porque pueden dosificarse a la máquina lavadora o a la máquina lavavajillas junto con la envoltura soluble en agua, pero por otro lado permiten al mismo tiempo  
20 incluso la confección de detergentes o productos de limpieza líquidos o pulverulentos, que se caracterizan por una mejor solubilidad y una eficacia más rápida que los productos compactados. Los productos de limpieza envasados de este modo en unidades de dosificación individuales pueden dosificarse de forma sencilla por introducción directa de una o varias bolsas en la máquina lavadora o en la máquina lavavajillas o en su cubeta de aclarado, o por introducción en una cantidad predeterminada de agua, por ejemplo en un cubo, en una pica de lavado de manos o  
25 en la pica de un fregadero.

Para la fabricación y configuración tridimensional de estos envases solubles en agua, los expertos disponen de una serie de procedimientos distintos. Entre estos procedimientos se cuentan, entre otros, el soplado de botellas, el  
30 moldeo por inyección, la colada y diversos procedimientos de embutición profunda. Con respecto a las tabletas, los productos fabricados por estos procedimientos se caracterizan normalmente por mejores propiedades de disolución, pero al mismo tiempo el volumen de estos productos por unidad de dosificación es mayor, debido a que no se han compactado, que el volumen de las tabletas de igual eficacia. Debido a su mayor volumen surgen problemas para dosificar estos productos, en especial para dosificar detergentes o productos de limpieza a través de la cubeta de dosificación de máquinas lavadoras o de máquinas lavavajillas, cuando las cubetas de dosificación no tienen un  
35 volumen suficientemente grande. En especial en el caso de los productos para máquinas lavavajillas, pero también los detergentes textiles existe la demanda de aprovechar al máximo el volumen disponible en las cubetas predeterminadas de los aparatos en cuestión. Existe, pues, demanda de detergentes o productos de limpieza estables, divididos en porciones, que se adapten de modo óptimo a la forma de las cubetas de las lavadoras. Dado que las cubetas de las lavadoras suelen ser paralelepípedos (rectangulares), sería deseable por tanto disponer de  
40 detergentes y/o productos de limpieza de una forma lo más paralelepipedica posible, para poder aprovechar al máximo el volumen de las cubetas.

Acompañando a este volumen aumentado, los productos envasados fabricados por procedimientos de embutición profunda se caracterizan en especial por un aspecto visual y táctil poco atractivo. Las bolsas son flojas (distendidas)  
45 y su forma no es estable; el material del envase presenta arrugas y deformaciones visibles a simple vista. La inestabilidad de estos materiales de envase, en especial en el caso de que la envoltura se haya fabricado por embutición profunda, acarrea más problemas. Debido a la inestabilidad, el envase puede dañarse con mayor facilidad, en especial los envases que contienen polvos, en tal caso el polvo puede dañar el envase por fricción cuando dicho envase se deforma. Además, el manejo de dichas bolsas flojas es más difícil que el manejo de  
50 artículos estables.

Un objeto de la presente solicitud es, pues, desarrollar un procedimiento para la fabricación de detergentes o productos de limpieza de forma estable y divididos en porciones.

55 Otro objeto consiste en desarrollar detergentes o productos de limpieza de forma estable y divididos en porciones que permitan llenar al máximo el volumen disponible en las cubetas habituales de las máquinas lavados o de las máquinas lavavajillas.

Otro objeto consiste en evitar el problema antes citado del deterioro mecánico de las envolturas solubles en agua o dispersables en agua, en especial cuando los detergentes o productos de limpieza contienen una sustancia  
60 detergente o limpiadora pulverulenta.

Ahora se ha constatado que por lo menos uno de estos objetos se alcanza con un procedimiento de fabricación de detergentes o productos de limpieza en porciones, dicho procedimiento consta de los pasos siguientes:

65

- a) deformar (moldear) un material soluble en agua para formar un envase que tenga por lo menos una abertura, un canto que rodee a esta abertura y por lo menos otro ángulo y/o canto;  
b) envasar una masa fundida detergente o limpiadora y solidificar la masa fundida;  
c) introducir en el envase por lo menos otro detergente o producto de limpieza adicional; y  
d) confeccionar el envase después de lleno,

caracterizado porque el envase formado en el paso a) se llena con la masa fundida en el paso b) de modo que por lo menos el o los demás ángulos y/o cantos del envase se llenen por lo menos parcialmente con la masa fundida solidificada.

La presente invención se refiere además a detergentes o productos de limpieza en porciones que pueden fabricarse por este procedimiento. La presente invención se refiere a detergentes o productos de limpieza en porciones, que tienen las características siguientes:

- a) un envase (recipiente) de material soluble en agua con por lo menos una abertura rodeada por un canto y por lo menos otro ángulo y/o canto;  
b) una masa fundida detergente o limpiadora activa, solidificada, que se halla dentro del envase, dicha masa fundida solidificada llena por lo menos el o los demás ángulos y/o cantos adicionales del envase por lo menos parcialmente;  
c) por lo menos otro detergente o producto de limpieza dentro de la cavidad vacía restante del envase que contiene la masa fundida solidificada; y  
d) por lo menos un cierre, que obtura el envase por la o las aberturas que rodean un canto,

caracterizado porque como detergente y/o producto de limpieza adicional estará presentes por lo menos un detergente o producto de limpieza pulverulento y opcionalmente uno o varios detergentes o productos de limpieza adicionales.

Los pasos del procedimiento de la presente invención se describen a continuación con mayor detalle.

Paso a)

Según el paso a) del procedimiento de la presente invención se moldea (deforma) un material soluble en agua o dispersable en agua para formar un envase, que tiene por lo menos una abertura. En la abertura, este envase presenta inevitablemente un canto o un borde que rodea dicha abertura. Según el procedimiento empleado para la fabricación del envase en el paso a), p.ej. por embutición profunda, es posible que junto al canto que rodea la abertura se halle una superficie (reborde) envolvente de material de envase. Los procedimientos de moldeo apropiados para la formación del envase (recipiente) se describen con detalle a continuación.

Con el procedimiento de moldeo se fabrica según la invención un envase que, aparte del canto que rodea la abertura, tiene por lo menos otro ángulo y/o canto. La configuración exacta de esta forma de envase no está limitada según la invención, en el supuesto de que existe por lo menos otro ángulo y/o canto.

Como ejemplo de cuerpo geométrico que tiene exactamente otro ángulo y ningún otro canto cabe mencionar el cono.

Como ejemplo de cuerpo geométrico que tiene otro canto y ningún otro ángulo cabe mencionar el cilindro o el tronco de cono o un cuerpo geométrico formado por dos segmentos esféricos u ovals con una abertura, dichos segmentos esféricos u ovals están unidos por un canto y forman una abertura. Los segmentos del cuerpo geométrico son aproximadamente de igual tamaño. Un cuerpo geométrico de este tipo puede describirse también como cucurucho (bolsa cónica) sin ángulos.

Otros ejemplos son los cuerpos geométricos de superficie poligonal en el fondo, en tal caso el cuerpo geométrico es la continuación de la superficie poligonal del fondo en el espacio. Los ejemplos preferidos de cuerpos geométricos con superficie de base poligonal son los cuerpos prismáticos. Son ejemplos de cuerpos geométricos prismáticos las primas triangulares, los prismas rómbicos, los prismas ortorrómbicos, los prismas tetragonales, los prismas pentagonales, los prismas hexagonales o los prismas octagonales. Es especialmente preferida la forma de paralelepípedo. Son ejemplos de otros cuerpos geométricos poligonales apropiados las pirámides y dipirámides triangulares, tetragonales, rómbicas, ortorrómbicas, hexagonales u octagonales. Según la presente invención, el cuerpo geométrico puede ser también una forma mixta de varios cuerpos geométricos distintos.

La forma del envase (recipiente) puede adaptarse también a cualquier forma geométrica irregular de las cubetas de dosificación o de aclarado de las diversas máquinas lavadoras y lavavajillas.

Según la presente invención la correspondiente forma tridimensional ideal del detergente o producto de limpieza acabado en porciones o la forma geométrica predeterminada por el procedimiento de moldeo puede haberse alterado, p.ej. los cantos de un cuerpo geométrico pueden estar arqueados hacia fuera. Esto se debe entre otros a la

tendencia del material de la envoltura a recuperar de nuevo la forma original después del proceso de moldeo. Frente a los procedimientos ya conocidos, en la presente invención se reduce tal desviación de la forma ideal o de la forma predeterminada. Por cuerpos geométricos, en especial cuerpos geométricos rectangulares como los paralelepípedos, se entienden también según la invención aquellos cuerpos geométricos, en los que surgen desviaciones pequeñas con respecto a los ángulos ideales, p.ej. como máximo de  $\pm 5^\circ$ , con preferencia como máximo de  $\pm 3^\circ$ , con mayor preferencia como máximo de  $\pm 1^\circ$ .

Tal como se ha mencionado anteriormente, el envase fabricado en el paso a) es con preferencia un envase prismático, en especial un envase paralelepipedico. En tal caso se prevé como abertura con preferencia una superficie entera (una cara) del cuerpo geométrico. Sin embargo puede preverse también como abertura según la invención solamente una parte de una superficie (de una cara).

La forma paralelepipedica es preferida en el supuesto de que con ella se consiga llenar al máximo el volumen de las cubetas paralelepipedicas convencionales de las máquinas lavadoras o de las máquinas lavavajillas. Además, los -detergentes o productos de limpieza en porciones paralelepipedicas pueden almacenarse con muy buen aprovechamiento del espacio.

El material de envoltura fabricado con una sustancia soluble en agua o dispersable en agua deberá ser con preferencia lo más delgado posible. Un diseño demasiado grueso del material de envoltura puede retrasar de modo inconveniente la liberación del detergente que se halla en el interior del envase. En especial por embutición profunda se pueden conseguir grosores de envase suficientemente finos. El moldeo (deformación) del paso a) se realiza, pues, con preferencia por embutición profunda. Una pared del envase o una parte del cierre del envase tendrá con preferencia un grosor inferior a 200  $\mu\text{m}$ , en especial inferior a 120  $\mu\text{m}$ , con preferencia especial 90  $\mu\text{m}$  y con preferencia muy especial inferior a 70  $\mu\text{m}$ . En una forma de ejecución especialmente preferida, no solo los envases solubles en agua o dispersables en agua sino también la parte del cierre tienen en cada caso un grosor de pared inferior a 200  $\mu\text{m}$ , con preferencia inferior a 100  $\mu\text{m}$  y con preferencia especial inferior a 70  $\mu\text{m}$ .

Los materiales empleados en el paso a) para la fabricación del envase y los procesos de moldeo se describen seguidamente con mayor detalle.

Paso b)

El envase formado en el paso a) se estabiliza con la introducción de la masa fundida detergente o limpiadora y con la solidificación de la misma, de modo que por lo menos el o los demás ángulos y/o cantos del envase se hayan llenado por lo menos parcialmente con dicha masa fundida solidificada, de este modo se conserva en buena parte la forma del cuerpo geométrico que se ha predeterminado con el procedimiento de moldeo, incluso después de introducir en el envase otros detergentes y/o productos de limpieza y después del confeccionado final.

Según un aspecto de la presente invención es preferido que la masa fundida después de solidificar se halle en lo esencial exclusivamente en la zona del o de los demás ángulos y/o cantos. En esta forma de ejecución puede conseguirse la estabilización del envase (recipiente) sin perder mucho espacio vacío, que quedará disponible para otras sustancias detergentes o limpiadoras.

Pero según otro aspecto de la presente invención es preferido que, aparte del llenado por lo menos parcial de los demás ángulos y/o cantos, la masa fundida se halle también en otras zonas del envase. En esta forma de ejecución se puede lograr una estabilización adicional del envase formado y además la envoltura puede protegerse mejor de las demás sustancias detergentes o limpiadoras que eventualmente pudieran dañar dicha envoltura o que no son compatibles con la envoltura. En especial según una forma preferida de ejecución puede configurarse la masa fundida solidificada de tal manera que dicha masa fundida solidificada forme una cavidad hueca de tipo artesa, en tal caso el punto más bajo de la artesa en dirección a la abertura del envase se halla con preferencia en la zona central del envase.

Según la invención es también posible que la zona de los cantos que rodean la abertura, en la que se halla el cierre en el caso de los detergentes o productos de limpieza acabados en porciones, está provista por lo menos en parte de masa fundida solidificada.

Se entiende por llenado parcial de los demás ángulos y/o cantos según la invención por lo menos una parte tal que el detergente o producto de limpieza en porciones se estabilice gracias a la masa fundida solidificada. Esta parte de los demás ángulos y/o cantos, que se ha llenado con la masa fundida solidificada, se sitúa con preferencia por lo menos en el 50% de los demás ángulos y/o cantos, con mayor preferencia por lo menos en el 60%, en especial por lo menos en el 70%, con preferencia especial por lo menos en el 80%, con preferencia más especial por lo menos en el 90% y con la mayor preferencia en el 100%. Los porcentajes se refieren a la longitud total de los cantos y ángulos del envase. La masa fundida se extiende por naturaleza no solo en los cantos/ángulos, sino que cubre también la zona inmediatamente adyacente a dichos ángulos o cantos. La extensión de esta zona adicional puede variarse según la invención en función de la estabilización deseada del envase. En el caso de detergentes o

productos de limpiezas de múltiples cámaras, la masa fundida solidificada puede llevar una cámara por lo menos parcialmente, pero con preferencia totalmente, lo mismo se diga en el caso de varias cámaras o de todas las cámaras.

5 Los expertos pueden variar el grosor de la masa fundida dentro de amplios márgenes. Dado que los detergentes o productos de limpieza en porciones son productos polifásicos, es decir que el envase contiene por lo menos otro detergente o producto de limpieza, que puede tener una consistencia sólida o líquida, es preferido que el grosor de capa se haya o se hayan llenado por lo menos parcialmente, con preferencia totalmente con la masa fundida suficientemente grande para uno o varios productos detergentes o limpiadores, pero el problema de la estabilidad del envase ya está solucionado.

15 Para aumentar la estabilidad de un detergente o producto de limpieza en porciones de múltiples ángulos y cantos, en especial prismático, es preferido que, aparte del o de los demás ángulos y/o cantos, el envase tenga además una pared lateral, con preferencia dos o más paredes laterales, con preferencia todas las paredes laterales del envase que se haya o se hayan llenado por lo menos parcialmente, con preferencia totalmente con la masa fundida solidificada. Los detergentes o productos de limpieza envasados en envases paralelepípedos (o en general los detergentes o productos de limpieza envasados en un cuerpo geométrico con una superficie de base poligonal o en un cuerpo geométrico prismático) pueden fabricarse por ejemplo moldeando el envase de material soluble en agua y después del moldeo llenado el fondo (la base), es decir, la superficie inferior del envase, incluidos los ángulos inferiores y una parte de los cantos laterales, con la masa fundida de un detergente o producto de limpieza, dicha masa después solidifica. A continuación se llena una parte de la cavidad hueca disponible con otro detergente o producto de limpieza pulverulento y un detergente o producto de limpieza líquido o de forma de gel y después se cierra el envase. Es cierto que en muchos casos, en un producto fabricado de esta manera se soluciona de forma satisfactoria el problema de la estabilización, pero muchas veces queda el problema de que, debido a la inestabilidad persistente de la envoltura en las zonas que no se han llenado con la masa fundida, si se produce una deformación de la envoltura, puede penetrar polvo entre la lámina y la masa fundida. Esto unido a un posible ataque mecánico posterior por fricción del polvo sobre la envoltura puede provocar la formación de un agujero en la envoltura soluble en agua. Además es frecuente que la lámina por encima de la masa fundida, en la zona ocupada por el polvo, pueda contraerse en los ángulos en repetidas ocasiones, de modo que se pierde el aspecto paralelepípedo de la bolsa. Estos problemas pueden solucionarse con la estabilización descrita previamente de las paredes laterales con la masa fundida solidificada, de modo que esta es una forma preferida de ejecución de la invención.

35 En el caso de un paralelepípedo es preferido que una pared lateral, con preferencia dos paredes laterales, con mayor preferencia dos paredes laterales opuestas, con mayor preferencia todavía las cuatro paredes laterales del envase paralelepípedo se haya o se hayan llenado con la masa fundida solidificada. Son también posibles otras formas de ejecución, por ejemplo cubrir con la masa fundida dos paredes laterales contiguas o tres paredes laterales del envase paralelepípedo. Es también preferido que el fondo (la base) del envase, con preferencia del envase paralelepípedo, esté cubierto con la masa fundida solidificada. Es especialmente preferido un detergente o producto de limpieza paralelepípedo en porciones, en el que todos los ángulos y cantos se hayan llenado por completo con la masa fundida solidificada y también la base del envase paralelepípedo se haya llenado con la masa fundida solidificada.

45 En un paralelepípedo configurado del modo recién descrito se puede solucionar en especial el problema de que el detergente o producto de limpieza pulverulento se introduzca entre la masa fundida y la lámina o bien que llegue a entrar en contacto de alguna manera con la lámina, de este modo se puede solucionar el problema del deterioro de la lámina por la penetración del polvo entre la lámina y la masa fundida y al mismo tiempo se forma un cuerpo geométrico más estable. Naturalmente que este principio es también adecuado para otros cuerpos geométricos no paralelepípedos que tienen una superficie de base poligonal, p.ej. prismática.

50 La solidificación de la masa fundida en el paso b) puede realizarse pasivamente por reposo o activamente por enfriamiento.

55 La masa fundida detergente o limpiadora mencionada en el paso b) del procedimiento de la invención se describe seguidamente con mayor detalle. Según la invención se alude aquí a una masa fundida que contiene por lo menos una porción de una sustancia detergente o limpiadora.

Paso c)

60 Después del paso b) sigue el envasado de por lo menos otro detergente o producto de limpieza.

65 Para ello son apropiados fundamentalmente todas las formulaciones de detergentes o productos de limpieza que los expertos ya conocen y las combinaciones de los mismos, p.ej. líquidos y sólidos, tales como polvos, granulados, materiales extruidos, materiales compactados, artículos de colada o geles de formas estables. Aparte de los líquidos de baja viscosidad y buena fluidez y de los geles líquidos, son idóneas para utilizarse como líquidos las dispersiones

líquidas, por ejemplo las emulsiones o las suspensiones. Se consideran fluidas las sustancias activas y sus combinaciones que no tienen estabilidad de forma intrínseca, que las capacita, en las condiciones normales de fabricación, de almacenaje, de transporte y de manipulación a cargo del usuario, para adoptar una forma geométrica no desintegrante, esta forma geométrica puede mantenerse invariable en las condiciones mencionadas durante un período prolongado de tiempo, con preferencia durante 4 semanas, con preferencia especial durante 8 semanas y en especial durante 32 semanas, es decir que en las condiciones normales de fabricación, de almacenaje, de transporte y de manipulación a cargo del usuario, conservan la forma geométrica tridimensional resultante de la fabricación, es decir, que no fluyen. La determinación de la fluidez se refiere en especial a las condiciones habituales de almacenado y de transporte, es decir, en especial a temperaturas inferiores a 50°C, con preferencia inferiores a 40°C. Se consideran, pues, como líquidos en especial las sustancias activas o combinaciones de sustancias activas que tienen un punto de fusión inferior a 25°C, con preferencia inferior a 20°C, con preferencia especial inferior a 15°C.

El envasado del recipiente (envase) con por lo menos otro detergente y/o producto de limpieza adicional con arreglo al paso c) consiste con preferencia en introducir en el envase por lo menos otro detergente o producto de limpieza pulverulento adicional. Opcionalmente, para la fabricación de detergentes o productos de limpieza trifásico o multifásicos divididos en porciones pueden añadirse otros componentes adicionales de detergentes o productos de limpieza. Es preferido por ejemplo que después de la solidificación de la masa fundida se añada en primer lugar un detergente o producto de limpieza pulverulento y después se añada un producto en forma de gel.

Las composiciones de detergentes y productos de limpieza utilizables se describen a continuación con mayor detalle.

Paso d)

En la presente invención, el término confeccionar abarca también el cierre y/o el sellado del envase lleno así como la formación de las porciones individuales del detergente o producto de limpieza. El cierre y/o sellado se lleva a cabo por procedimientos ya conocidos, p.ej. por sellado en caliente con una lámina. El material del cierre/del sellado puede ser el mismo que se ha empleado para el envase. La división en porciones puede realizarse por procedimientos convencionales, por ejemplo el corte en porciones individuales o el troquelado.

Los productos de la invención en los envases solubles en agua o dispersables en agua pueden confeccionarse por ejemplo en forma de envases con una, dos, tres, cuatro o más cámaras de (alojamiento de) producto.

La confección con más de una cámara se realiza en general llenando en primer lugar el envase formado en el paso a) hasta una altura determinada, de modo que se logra una primera zona de llenado. Para ello se aplican procedimientos, en los que el grado de llenado del envase se sitúa entre el 10 y el 95 % en vol., con preferencia entre el 20 y el 90 % en vol. y en especial entre el 40 y el 80 % en vol. En función de la finalidad de uso de los productos en porciones de la invención puede ser preferido elegir el grado de llenado elevado para la primera cámara de producto. Este grado de llenado se sitúa con preferencia entre el 10 y el 99 % en vol., en especial entre el 30 y el 96 % en vol. y con preferencia especial entre el 60 y el 94 % en vol. Este primer segmento del cuerpo geométrico puede separarse, cerrarse o sellarse con una capa de separación, con preferencia con una lámina soluble en agua o dispersable en agua, a continuación se efectúa el llenado de la cavidad hueca todavía disponible en el envase. Seguidamente puede realizarse el cierre y/o el sellado. Obviamente de este modo pueden generarse varias cámaras, antes de que el envase se cierre y se selle definitivamente.

Diversos procedimientos de confección como envase multicámara se describe a continuación con mayor detalle.

El procedimiento de la presente invención puede aplicarse con preferencia, en especial cuando se quiera obtener un detergente o producto de limpieza de volumen mínimo, para ello en el curso del procedimiento de fabricación se genera una depresión en el envase ya lleno. En una forma preferida de ejecución, la presente invención se refiere, pues, a un procedimiento de fabricación de detergentes o productos de limpieza en porciones, que consta de los pasos siguientes:

- a) moldear un material soluble en agua para formar un envase (recipiente) con por lo menos una abertura, un canto que rodea esta abertura y por lo menos otro ángulo y/o canto;
  - b) envasar una masa fundida detergente o limpiadora y solidificar la masa fundida de tal manera que por lo menos el o los demás ángulos y/o cantos del envase queden llenos por lo menos parcialmente de la masa fundida solidificada;
  - c) llenar el envase por lo menos con otro detergente o producto de limpieza;
- c1) colocar una banda (cinta) de lámina soluble en agua sobre el envase lleno;
  - c2) sellar el envase lleno;
  - c3) confeccionar el envase lleno y sellado;

caracterizado porque en el curso del procedimiento se genera una depresión en el envase lleno, para generar esta presión negativa se extrae (se elimina) el aire existente entre el material envasado y la banda de lámina soluble en

agua, colocada en el paso c1), por lo menos parcialmente por las aberturas existentes en la banda de lámina soluble en agua colocada en el paso c1).

5 Para generar la presión negativa requerida en el procedimiento de la invención son idóneas todas las bombas adecuadas para este fin que los expertos ya conocen, pueden utilizarse con preferencia especial las bombas de succión por chorro de agua, por chorro de vapor de líquido, de anillo hidráulico o de émbolo que generan un vacío grosero. Pero también pueden utilizarse con preferencia por ejemplo las bombas rotativas de paletas, bomba de émbolo rotatorio, bombas de trocoides y bombas de sorción y también las bombas llamadas soplante de Roots y las bombas criostáticas. Para un ajuste fino del vacío son preferidas las bombas rotatorias de paletas, las bombas de 10 difusión, la soplante de Roots, las bombas volumétricas (de desplazamiento positivo), las bombas turbomoleculares, las bombas de sorción, las bombas iónicas (Getter).

15 En una forma preferida de ejecución del procedimiento de la invención, la presión negativa (depresión) generada en esta variante de procedimiento se sitúa entre -100 y -1013 mbares, con preferencia entre -200 y -1013 mbares, con preferencia especial entre -400 y -1013 mbares y en especial entre -800 y -1013 mbares. Son también preferidos aquellos procedimientos, en los que la presión negativa generada se sitúa entre -50 y -1013 mbares, con preferencia entre -100 y -800 mbares y en especial entre -200 y -500 mbares.

20 En una variante preferida del proceso se genera la presión negativa en el envase lleno después de colocar la banda de lámina soluble en agua sobre el envase lleno en el paso c1) y antes del sellado del paso c2).

En otra variante preferida del proceso se genera la presión negativa en el envase lleno después del sellado del paso c2) y antes de la confección del paso d).

25 Son especialmente preferidos los procedimientos de la invención, en los que la presión negativa se genera no solo debajo de la banda de lámina aplicada en el paso c1), sino también fuera del envase lleno, por encima de la banda de lámina aplicada en el paso c1). Semejante realización especialmente ventajosa del procedimiento puede llevarse a cabo por ejemplo llenando el material soluble en agua moldeado para formar un envase con un producto y después cubriendo el producto envasado con la colocación encima de él de una banda de lámina soluble en agua. 30 El envase lleno y cubierto se coloca seguidamente en una cámara de vacío. Gracias a las aberturas existentes en la banda de lámina soluble en agua colocada sobre el envase, cuando se aplica un vacío en la cámara de presión negativa se genera una depresión no solo en los envases llenos, es decir, por debajo de la banda de lámina aplicada en el paso c1), sino también fuera del envase lleno, por encima de la banda de lámina colocada en el paso c1) (pero que se halla dentro de la cámara de vacío), porque el aire existente debajo de la banda de lámina colocada en el paso c1) se desplaza a través de estas aberturas hacia el espacio existente sobre la banda de lámina aplicada en el paso c1) y desde allí se elimina gracias al vacío generado dentro de la cámara de presión negativa. En un paso posterior del proceso se sella la banda de lámina colocada en el paso c1) con el envase lleno, de manera que el envase quede cerrado por los cuatro costados y en especial no pueda penetrar en el envase nada de aire a través de las aberturas de la banda de lámina colocada en el paso c1). Cuando se saca el envase sellado de la cámara de 40 presión negativa, la presión atmosférica que actúa sobre el envase desde fuera provoca que las paredes externas del envase, en especial la banda de lámina colocada en el paso c1) se pegue estrechamente sobre el material envasado.

45 Otro objeto preferido de la presente solicitud es, pues, un procedimiento que consta de los pasos siguientes:

- a) moldear (deformar) un material soluble en agua para formar un envase que tiene por lo menos una abertura, un canto que rodea esta abertura y por lo menos otro ángulo y/o canto;
- b) envasar una masa fundida detergente o limpiadora y solidificar la masa fundida de tal manera que por lo menos el o los demás ángulos y/o cantos del envase queden llenos por lo menos en parte de la masa fundida solidificada;
- 50 c) introducir en el envase por lo menos otro detergente o producto de limpieza;
  - c1) colocar una banda de lámina solubles en agua sobre el envase lleno;
  - c2) introducir el envase cubierto con la banda de lámina en una cámara de presión negativa y generar el vacío en esta cámara;
  - c3) sellar el envase lleno;
  - 55 c4) neutralizar la presión negativa de la cámara de vacío;
- d) confeccionar el envase lleno y sellado;

60 caracterizado porque gracias al vacío generado en el paso c2) se aplica una presión negativa no solo en el envase lleno, es decir, debajo de la banda de lámina colocada en el paso c1), sino también fuera del envase lleno, por encima de la banda de lámina colocada en el paso c1), con lo cual desaparece (se extrae) por lo menos parcialmente el aire que se halla entre el material envasado y la banda de lámina soluble en agua colocada en el paso c1) a través de las aberturas de la banda de lámina soluble en agua colocada en el paso c1).

65 Esta variante especialmente ventajosa del proceso permite la fabricación de envases en porciones de poco volumen, compactos y de forma estable. Con el sellado del envase en el paso c3) se cierra el envase con preferencia

completa y por los cuatro costados. El sellado puede realizarse de diferentes maneras. Son especialmente preferidos los procedimientos de sellado en caliente. Durante el sellado es especialmente preferido que las aberturas de la banda de lámina soluble en agua colocada en el paso c1) se cierren durante el proceso de sellado, es decir, se suelden o bien que queden separadas del interior del envase por un cordón de sellado. En el último caso, después del sellado, las aberturas se encuentran fuera del cordón de sellado y pueden separarse junto con el material de lámina envolvente por ejemplo en el contexto del confectionado para la formación de las dosis individuales.

En una forma preferida de ejecución de la variante de procedimiento antes descrita para la fabricación de productos confectionados de varias cámaras se llena solo parcialmente el recipiente formado en el paso a) y el recipiente provisto de masa fundida en el paso b). Para ello son preferidos los procedimientos, en los que el grado de llenado del envase se sitúa entre el 10 y el 95 % en vol., con preferencia entre el 20 y el 90 % en vol. y en especial entre el 40 y el 80 % en vol. En función de la finalidad de uso de los productos en porciones de la invención puede ser preferido elegir un grado de llenado alto para la primera cámara de producto. Este grado se sitúa con preferencia entre el 10 y el 99 % en vol., en especial entre el 30 y el 96 % en vol. y con preferencia especial entre el 60 y el 94 % en vol.

Una vez neutralizada la presión negativa (el vacío) en el paso c4), la banda de lámina soluble en agua queda aplastada contra el envase por acción de la presión atmosférica, pegándose estrechamente sobre el material envasado. De este modo se forma en el envase una primera cámara de producto separada en la zona de la base del envase, sobre la cual se halla el restante volumen sin llenar del envase soluble en agua del paso a) y en el que puede introducirse un segundo producto en un segundo proceso de envasado. Este segundo producto envasado puede cubrirse de nuevo con una lámina de sellado y después sellarse. Los productos resultantes se caracterizan por un aspecto visual (una óptica) de 2 fases y las dos cámaras formadas están separadas entre sí por banda de lámina soluble en agua colocada en el paso c1). Si con el segundo envasado se llena de nuevo solo parcialmente el envase soluble en agua formado en el paso a) y se realiza el segundo sellado de nuevo en una cámara de presión negativa con arreglo al procedimiento descrito previamente, entonces con el procedimiento de la invención podrán fabricarse detergentes o productos de limpieza compactos con una óptica de 3 fases y tres cámaras de producto separadas entre sí. Por consiguiente, otro objeto de la presente solicitud es un procedimiento que consta de los pasos siguientes:

- a) moldear un material soluble en agua para formar un envase con por lo menos una abertura, un canto que rodea dicha y por lo menos otro ángulo y/o canto;
- b) envasar una masa fundida detergente o limpiadora y solidificar la masa fundida de tal manera que por lo menos el o los demás ángulos y/o cantos del envase queden llenos por lo menos en parte de la masa fundida solidificada;
- c) llenar parcialmente el envase por lo menos con otro detergente o producto de limpieza;
  - c1) colocar una banda de lámina soluble en agua sobre el envase parcialmente lleno;
  - c2) introducir el envase cubierto con la banda de lámina en una cámara de vacío y generar una presión negativa en esta cámara;
  - c3) sellar el envase parcialmente lleno;
  - c4) neutralizar la presión negativa de la cámara de vacío formando la primera cámara de producto llena y separada y una segunda cámara sin llenar, situada por encima de esta cámara de producto, que en lo esencial equivale al volumen restante no llenado del envase formado en el paso a);
  - c5) llenar por lo menos por lo menos este volumen restante con un producto elegido entre detergentes y productos de limpieza;
  - c6) colocar opcionalmente una banda de lámina soluble en agua sobre el envase que está por lo menos parcialmente lleno;
- d) confectionar el envase lleno y sellado;

caracterizado porque generando una presión negativa en el paso c2) se aplica un vacío no solo sobre el envase lleno, es decir, por debajo de la banda de lámina colocada en el paso c1), sino también fuera del envase lleno, por encima de la banda de lámina colocada en el paso c1), con lo cual se elimina por lo menos parcialmente el aire existente entre el producto envasado y la banda de lámina soluble en agua colocada en el paso c1) a través de las aberturas de la banda de lámina soluble en agua colocada en el paso c1). Los productos de este procedimiento son detergentes o productos de limpieza compactos en porciones, alojados en cámaras separadas y en una artesa moldeada, que no está rodeada por los cuatro costados por material soluble en agua. Si se coloca la banda de lámina soluble en agua en el paso c6), entonces el producto del procedimiento es un detergente o producto de limpieza compacto en porciones, alojado en dos cámaras separadas entre sí.

En una forma preferida de ejecución de este procedimiento después del paso c6) y antes de la confection se repiten los pasos de c2) a c4), con preferencia los pasos de c2) a c5) y en especial los pasos de c2) a c6). Con otras palabras, en la presente solicitud son especialmente preferidos los procedimientos, que constan de los pasos siguientes:

- a) moldear un material soluble en agua para formar un envase (recipiente) que tiene por lo menos una abertura, un canto que rodea esta abertura y por lo menos otro ángulo y/o canto;

b) envasara una masa fundida detergente o limpiadora y solidificar la masa fundida de tal manera que por lo menos el o los demás ángulos y/o cantos del envase se llenen por lo menos parcialmente de la masa fundida solidificada;

c) llenar parcialmente el envase por lo menos con otro detergente o producto de limpieza;

c1) colocar una banda de lámina soluble en agua sobre el envase parcialmente lleno;

c2) introducir el envase cubierto con la banda de lámina en una cámara de vacío y generar una presión negativa en esta cámara;

c3) sellar el envase parcialmente lleno;

c4) neutralizar la presión negativa de la cámara de vacío formando la primera cámara de producto llena y separada y una segunda cámara sin llenar, situada por encima de esta cámara de producto, que en lo esencial equivale al volumen restante sin llenar del envase formado en el paso a);

c5) llenar este volumen restante con un producto elegido entre el grupo de los detergentes y productos de limpieza;

c6) colocar una banda de lámina soluble en agua sobre el envase por lo menos parcialmente lleno;

c7) introducir el envase cubierto con la banda de lámina en una cámara de vacío y generar una presión negativa en esta cámara;

c8) sellar el envase parcialmente lleno;

c9) neutralizar la presión negativa de la cámara de vacío formando la primera cámara de producto llena y separada y un segunda cámara de producto llena, separada, situada encima de la primera cámara de producto;

d) confeccionar el envase lleno y sellado,

caracterizado porque con la generación de vacío en los pasos c2) y c7) se genera una presión negativa no solo en el envase lleno, es decir, debajo de la banda de lámina colocada en el paso c1) o en el paso c6), sino también fuera del envase lleno, por encima de la banda de lámina colocada en el paso c1) o en el paso c6), con lo cual se elimina (se extrae) por lo menos parcialmente el aire que se encuentra entre el producto envasado y banda de lámina soluble en agua colocada en el paso c1) a través de las aberturas de la banda de lámina colocada en el paso c1). Los productos de este procedimiento son detergentes o productos de limpieza compactos, divididos en porciones, con dos cámaras de producto separadas entre sí.

Un objeto preferido de la presente solicitud es también un procedimiento que consta de los pasos siguientes:

a) moldear un material soluble en agua para formar un envase (recipiente) que tiene por lo menos una abertura, un canto que rodea esta abertura y por lo menos otro ángulo y/o canto;

b) envasar una masa fundida detergente o limpiadora y solidificar la masa fundida de tal manera que por lo menos el o los demás ángulos y/o cantos del envase se llenen por lo menos parcialmente de la masa fundida solidificada;

c) llenar parcialmente el envase por lo menos con otro detergente o producto de limpieza;

c1) colocar una banda de lámina soluble en agua sobre el envase parcialmente lleno;

c2) introducir el envase cubierto con la banda de lámina en una cámara de vacío y generar una presión negativa en esta cámara;

c3) sellar el envase parcialmente lleno;

c4) neutralizar la presión negativa de la cámara de vacío formando la primera cámara de producto llena y separada y una segunda cámara llena de producto situada sobre esta primera cámara de producto, la segunda equivale en lo esencia al volumen restante sin llenar del envase formado en el paso a);

c5) llenar por lo menos parcialmente este volumen restante con un producto elegido entre el grupo de los detergentes y productos de limpieza;

c6) colocar una banda de lámina soluble en agua sobre el envase llenado por lo menos parcialmente;

c7) introducir el envase cubierto con la banda de lámina en una cámara de vacío y generar una presión negativa en esta cámara;

c8) sellar el envase parcialmente lleno;

c9) neutralizar la presión negativa de la cámara de vacío formando la primera cámara de producto llena y separada y una segunda cámara de producto llena, separada, situada encima de la primera cámara de producto, y una tercera cámara de producto sin llenar, situada encima de la segunda cámara de producto, que equivale en lo esencial al volumen restante sin llenar del envase formado en el paso a);

c10) llenar por lo menos parcialmente este volumen restante con un producto elegido entre el grupo de los detergentes y productos de limpieza;

d) confeccionar el envase lleno y sellado,

caracterizado porque con la generación de una presión negativa en los pasos c2) y c7) se genera un vacío no solo en el recipiente lleno, es decir, debajo de la banda de lámina colocada en el paso c1) o en el paso c6), sino también fuera del recipiente lleno, por encima de la banda de lámina colocada en el paso c1) o en el paso c6), con lo cual se elimina por lo menos parcialmente el aire situado entre el producto envasado y la banda de lámina soluble en agua colocada en el paso c1) a través de las aberturas de la banda de lámina soluble en agua colocada en el paso c1) o en el paso c6). Los productos de este procedimiento son detergentes o productos de limpieza compactos, divididos en porciones, con dos cámaras de producto separadas entre sí y una artesa llena, pero el producto que llena la artesa no está rodeado por los cuatro costados por un material soluble en agua.

Otro objeto preferido de la presente solicitud es finalmente un procedimiento que consta de los pasos siguientes:

- a) moldear un material soluble en agua para formar un envase (recipiente) con por lo menos una abertura, un canto que rodea esta abertura y por lo menos otro ángulo y/o canto;
- 5 b) envasar una masa fundida detergente o limpiadora y solidificar la masa fundida de tal manera que por lo menos el o los demás ángulos y/o cantos del envase se llenen por lo menos parcialmente con la masa fundida solidificada;
- c) llenar parcialmente el envase con por lo menos otro detergente o producto de limpieza;
- 10 c1) introducir el envase cubierto con la banda de lámina en una cámara de vacío y generar una presión negativa en esta cámara;
- c2) sellar el envase parcialmente lleno;
- c3) neutralizar la presión negativa de la cámara de vacío formando la primera cámara de producto llena y separada así como una segunda cámara de producto llena, situada encima de la primera cámara de producto, que equivale en lo esencial al volumen restante sin llenar del envase formado en el paso a);
- 15 c5) llenar por lo menos parcialmente este volumen restante con un producto elegido entre el grupo de los detergentes y productos de limpieza;
- c6) colocar una banda de lámina soluble en agua sobre el envase llenado por lo menos parcialmente;
- c7) introducir el envase cubierto con la banda de lámina en una cámara de vacío y generar una presión negativa en esta cámara;
- c8) sellar el envase parcialmente lleno;
- 20 c9) neutralizar la presión negativa de la cámara de vacío formando la primera cámara de producto llena y separada y una segunda cámara de producto llena, separada, situada encima de la primera cámara de producto, y una tercera cámara de producto sin llenar, situada encima de la segunda cámara de producto, que equivale en lo esencial al volumen restante sin llenar del envase formado en el paso a);
- c10) llenar por lo menos parcialmente este volumen restante con un producto elegido entre el grupo de los detergentes y productos de limpieza;
- 25 c11) colocar una banda de lámina soluble en agua sobre el envase llenado por lo menos parcialmente;
- d) confeccionar el envase lleno y sellado,

30 caracterizado porque con la generación de una presión negativa en los pasos c2) y c7) se genera un vacío no solo en el envase lleno, es decir, debajo de la banda de lámina colocada en el paso c1) o en el paso c6), sino también fuera del recipiente lleno, por encima de la banda de lámina colocada en el paso c1) o en el paso c6), con lo cual se elimina por lo menos parcialmente el aire situado entre el producto envasado y la banda de lámina soluble en agua colocada en el paso c1) a través de las aberturas de la banda de lámina soluble en agua colocada en el paso c1) o en el paso c6). Los productos de este procedimiento son detergentes o productos de limpieza compactos, divididos en porciones, con tres cámaras de producto separadas entre sí.

35

En los procedimientos de la invención descritos previamente y en sus variantes ventajosas es especialmente preferido que se elimine (se extraiga) la totalidad del aire existente entre el producto envasado y la banda de lámina soluble en agua colocada en el paso c1) a través de las aberturas de la banda de lámina soluble en agua colocada en el paso c1).

40

En los procedimientos de la invención descritos previamente es también especialmente preferido estabilizar la forma tridimensional de los envases formados en el paso a) después de introducirlos en la cámara de vacío para evitar el colapso (derrumbamiento) del envase debido al vacío generado entre el producto envasado y la banda de lámina soluble en agua. Esto vale en especial para los procedimientos, en los que los envases formados en el paso a) tienen un grosor de pared inferior a 800  $\mu\text{m}$ , con preferencia inferior a 600  $\mu\text{m}$ , con preferencia especial inferior a 400  $\mu\text{m}$  y en especial inferior a 200  $\mu\text{m}$ . Estos requisitos se cumplen por ejemplo en aquellos procedimientos de la invención, en los que el moldeo del material soluble del paso a) se realiza por embutición profunda de una banda de lámina soluble en agua. En estos procedimientos es especialmente preferido, sostener los envases por abajo con un molde de apoyo mientras dura la acción del vacío generado en la cámara de presión negativa. Es especialmente preferido utilizar como molde apoyo los moldes (matrices inferiores) empleados para la embutición profunda de los envases o bien otras matrices similares o idénticas a ellos. Es especialmente preferido generar un segundo vacío entre el molde de apoyo y el envase para estabilizar dicho envase en la cámara de vacío. Este segundo vacío se sitúa con preferencia entre -100 y -1013 mbares, con preferencia entre -200 y -1013 mbares, con preferencia especial entre -400 y -1013 mbares y en especial entre -800 y -1013 mbares. Son también preferidos los procedimientos, en los que el vacío generado se sitúa entre -50 y -1013 mbares, con preferencia entre -100 y -800 mbares y en especial entre -200 y -500 mbares. Es especialmente preferido que este segundo vacío generado entre el molde de apoyo y el envase tenga un valor superior al vacío generado en la cámara de vacío.

45

50

55

60 Estos procedimientos, en los que se genera un vacío durante el proceso de fabricación de envases multicámara, pueden realizarse de manera que la masa fundida solidificada se halle en una, en varias o en todas las cámaras.

Como alternativa, la totalidad del envase formado en el paso a) puede llenarse por lo menos parcialmente, con preferencia por completo, en los demás ángulos y/o cantos con la masa fundida. El llenado con otro detergente o producto de limpieza se realiza entonces hasta una altura determinada, después se coloca una lámina de

65

separación, para formar las cámaras. En esta variante, la masa fundida solidificada puede considerarse como parte del envase, que después se llena con diferentes detergentes o productos de limpieza, que se alojan en diversas cámaras.

5 Según la presente invención, un envase multicámara puede formarse también del modo siguiente. En primer lugar se extiende una primera lámina en un molde para formar una primera cámara. Esta cámara se llena con arreglo al procedimiento de la presente invención. Después se coloca una segunda lámina en el molde, para formar una segunda cámara, que a continuación se llena con una composición de detergente. Finalmente se realiza un sellado. En este procedimiento, la primera lámina está perforada y la segunda lámina se fija sobre el molde por succión a través de la primera lámina. Por consiguiente, la primera cámara de producto, sobre la que se extiende la segunda lámina para formar otra cámara de producto, solamente podrá emplearse para envasar productos sólidos, porque los productos líquidos o los geles podrían salir por las perforaciones debido al vacío que se aplica. Semejante procedimiento se ha descrito por ejemplo en WO 03/031266 (Procter & Gamble), documento al que se remite para encontrar más detalles acerca de la puesta en práctica del procedimiento. Este procedimiento es también adecuado para la fabricación de envase con más de dos cámaras. Sin embargo, por las razones antes indicadas, está limitado a la utilización de composiciones sólidas en las cámaras de producto, a través de las cuales las láminas colocadas en cada caso tienen que fijarse sobre el molde.

20 Según la presente invención, en este procedimiento pueden llenarse una o varias cámaras del envase total según el procedimiento de la invención. Para asegurar una buena estabilidad es preferido llenar todas las cámaras del recipiente multicámara con arreglo al procedimiento de la invención. Debido a la introducción del envase total en una cámara de vacío se podrán utilizar también como producto envasado líquidos y geles. Como alternativa se puede llenar con la masa fundida también en este caso la totalidad del envase formado en el paso a) por lo menos parcialmente, con preferencia por completo en los demás ángulos y/o cantos. El envasado de otro detergente o producto de limpieza se realiza entonces hasta una altura determina, después se coloca una lámina de separación, para formar las cámaras. En esta variante, la masa fundida solidificada puede considerarse como parte del envase, que después se llena con diversos detergentes o productos de limpieza, que se alojan en diferentes cámaras.

#### 30 Procedimientos de moldeo

Como procedimientos de moldeo para procesar los materiales de envoltura, es decir, para fabricar el envase soluble en agua o dispersable en agua en el paso a), es apropiado por ejemplo el moldeo por embutición profunda, el moldeo de inyección o de colada. El procedimiento preferido según la invención es la embutición profunda.

35 En el contexto de esta solicitud se denominan "procedimientos de embutición profunda" aquellos procedimientos, en los que se moldea un primer material de envoltura de tipo lámina, una vez colocado sobre una artesa receptora situada sobre la matriz que forma el plano de la embutición profunda y realizada la deformación del material de envoltura en esta artesa receptora por acción de la presión y/o del vacío. Antes o durante el moldeo, el material de envoltura puede pretratarse por aportación de calor y/o por acción de disolventes y/o por acondicionado a temperaturas y/o humedades relativas del aire diferentes de las reinantes en el ambiente. La presión puede aplicarse con las dos partes que forman el molde, que se comportan como positiva y negativa recíprocamente y que deforman la lámina colocada entre ellas cuando dichas partes presionan una sobre la otra. Como fuerza de compresión es también apropiada la introducción de aire comprimido y/o el peso propio de la lámina y/o el peso propio de una sustancia activa colocada sobre la cara superior de la lámina.

45 Los materiales de envoltura sometidos a embutición profunda se fijan después de dicha embutición profunda con preferencia aplicando vacío dentro de artesas receptoras y de este modo se consolida su forma tridimensional conseguida con la embutición profunda. El vacío se aplica con preferencia en continuo desde la embutición profunda hasta el envasado y con preferencia hasta el sellado y en especial hasta la división en cámaras individuales de producto. De todos modos es posible lograr un éxito similar empleando un vacío discontinuo, por ejemplo para la embutición profunda de las cámaras de producto y (después de una interrupción) antes y durante el envasado de producto en las cámaras. El vacío continuo o discontinuo puede variarse también de intensidad y adoptar por ejemplo valores más elevados al principio del procedimiento (durante la embutición profunda de la lámina) y menos altos al final (durante el envasado, el sellado o la separación de las unidades individuales).

55 Tal como se ha mencionado antes, el material de envoltura puede someterse a un tratamiento térmico antes o durante el moldeo en las artesas receptoras de las matrices. El material de envoltura, con preferencia una lámina polimérica soluble en agua o dispersable en agua, se calienta a temperaturas superiores a 60°C, con preferencia superiores a 80°C, con preferencia especial entre 100 y 120°C y en especial entre 105 y 115°C durante un tiempo de hasta 5 segundos, con preferencia de 0,1 a 4 segundos, con preferencia especial de 0,2 a 3 segundos y en especial de 0,4 a 2 segundos. Para la evacuación de este calor, pero también en especial para la evacuación del calor aportado a los productos envasados en las cámaras de producto resultantes de la embutición profunda (en especial las masas fundidas), es preferido enfriar las matrices empleadas y las artesas receptoras existentes en dichas matrices (molde). El enfriamiento se realiza con preferencia a temperaturas inferiores a 20°C, con preferencia inferiores a 15°C, con preferencia especial a una temperatura entre 2 y 14°C y en especial a una temperatura entre 4

y 12°C. El enfriamiento se realiza con preferencia en continuo desde el principio del proceso de embutición profunda hasta el sellado y la separación en cámaras de producto individuales. Para el enfriamiento son especialmente apropiados los líquidos refrigerantes, con preferencia el agua, que circulan por conductos especiales de enfriamiento existentes en el interior de los moldes (matrices).

5 Al igual que la aplicación de vacío continuo o discontinuo, descrita previamente, este enfriamiento tiene la ventaja de impedir la contracción de los envases obtenidos con la embutición profunda, con lo cual no solo se mejora el aspecto visual del producto del procedimiento, sino que al mismo tiempo se evita también la salida del producto envasado fuera de las cámaras de producto, por encima del borde de dichas cámaras, por ejemplo en las zonas de sellado de las cámaras. De este modo se evitan problemas de sellado de las cámaras que ya contienen producto.

15 Entre los procedimientos de embutición profunda cabe distinguir entre procedimientos, en los que el material de envoltura se transporta en sentido horizontal hacia el molde y al salir del molde se acarrea en sentido horizontal hacia la máquina de envasado y/o sellado y/o separación en dosis individuales y los procedimientos, en los que el material de envoltura se transporta con un cilindro de matriz de molde que gira en continuo (eventualmente con un cilindro de molde macho opuesto, que introducen los moldes machos o punzones en las cavidades del cilindro de matrices de molde). La variante del procedimiento mencionada en primer lugar del proceso de mesa plana puede llevarse a la práctica en continuo y también en discontinuo, mientras que la variante de procedimiento que emplea un cilindro de moldes se realiza por lo general en continuo. Todos los procedimientos de embutición profunda mencionados son apropiados para la fabricación de los productos preferidos de la invención. Las artesas receptoras que se hallan en las matrices pueden estar dispuestas "en fila" o bien desplazadas (desalineadas).

25 Otro procedimiento utilizado para la fabricación de los envases solubles en agua o dispersables en agua de la invención es el moldeo por inyección. Se denomina inyección al moldeo de una masa, que se reblandece plásticamente (se funde) mientras avanza empujada por un husillo giratorio en el interior de un cilindro calentado y con la presión aplicada con el mismo husillo se introduce en la cavidad hueca de un molde cerrado previamente. Este procedimiento se aplica principalmente a materiales no reticulables, que solidifican en el interior del molde por enfriamiento. La inyección es un procedimiento moderno muy económico para la fabricación de artículos moldeados sin arranque de virutas y se apropiado en especial para la fabricación automatizada de artículos en serie. En la producción práctica se calientan las masas termoplásticas de moldeo (povos, gránulos, cubos, pastas, etc.) hasta convertirlas en líquidas (hasta 180°C) y se inyectan con una presión elevada (hasta 140 MPa) en moldes huecos cerrados, de dos piezas, es decir, formados por una parte hembra o fija del molde (antes matriz) y un macho o parte móvil del molde (antes macho), enfriados con agua, en cuyo interior las piezas moldeadas se enfrían y solidifican. Pueden utilizarse máquinas de inyección de émbolo y de husillo. Como masas moldeables (masas inyectables) son apropiados los polímeros solubles en agua, por ejemplo los antes citados éteres de celulosa, pectinas, polietilenglicoles, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, alginatos, gelatinas o almidones.

Los materiales de envoltura pueden moldearse también por colada en moldes huecos.

#### 40 Materiales del envase (recipiente)

Los detergentes o productos de limpieza de la invención se caracterizan por tener un envase soluble en agua o dispersable en agua. A continuación se mencionan algunos materiales de envase solubles en agua o dispersables en agua especialmente preferidos.

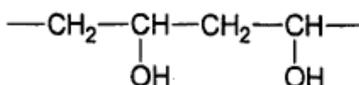
- 45 a) polímeros no iónicos solubles en agua del grupo de los
- a1) polivinilpirrolidonas,
  - a2) copolímeros de vinilpirrolidona/éster vinílico,
  - a3) éteres de celulosa
- 50 b) polímeros anfóteros solubles en agua del grupo de los
- b1) copolímeros de alquilacrilamida/ácido acrílico
  - b2) copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico
  - b3) copolímeros de alquilacrilamida/metacrilato de metilo
  - b4) copolímeros de alquilacrilamida/ácido acrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico
  - 55 b5) copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico
  - b6) copolímeros de alquilacrilamida/ácido metilmetacrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico,
  - b7) copolímeros de alquilacrilamida/metacrilato de alquilo/metacrilato de alquilaminoetilo/metacrilato de alquilo
  - b8) copolímeros de
    - b8i) ácidos carboxílicos insaturados,
    - 60 b8ii) ácidos carboxílicos insaturados derivatizados con cationes y
    - b8iii) eventualmente de otros monómeros iónicos y no iónicos
- c) polímeros bipolares (zwitteriónicos) solubles en agua del grupo de los
- c1) copolímeros de cloruro de acrilamidoalquiltrialquilamonio/ácido acrílico y de sus sales alcalinas y amónicas,

- c2) copolímeros de cloruro de acrilamidoalquiltrialquilamonio/ácido metacrílico y sus sales alcalinas y amónicas y  
 c3) copolímeros de metacroiletilbetaína/metacrilato
- d) polímeros aniónicos solubles en agua del grupo de los
- 5 d1) copolímeros de acetato de vinilo/ácido crotonico  
 d2) copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato de vinilo  
 d3) terpolímeros de ácido acrílico/acrilato de etilo/N-tert-butilacrilamida  
 d4) polímeros de injerto de ésteres vinílicos, ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico, solos o en forma de mezcla, copolimerizados con ácido crotonico, ácido acrílico o ácido metacrílico con poli(óxidos de alquileo) y/o
- 10 polialquilenglicoles  
 d5) copolímeros injertados y reticulados de la copolimerización de  
 d5i) por lo menos un monómero de tipo no iónico,  
 d5ii) por lo menos un monómero de tipo iónico,  
 d5iii) de polietilenglicol y  
 15 d5iv) un reticulante
- d6) por copolimerización por lo menos de un monómero de cada uno de los grupos siguientes de copolímeros obtenidos:
- d6i) ésteres de alcoholes insaturados y ácidos carboxílicos saturados de cadena corta y/o ésteres de alcoholes saturados de cadena corta y ácidos carboxílicos insaturados,  
 20 d6ii) ácidos carboxílicos insaturados,  
 d6iii) ésteres de ácidos carboxílicos de cadena larga y alcoholes insaturados y/o ésteres de ácidos carboxílicos del grupo d6ii) con alcoholes C<sub>8-18</sub> saturados o insaturados de cadena lineal o ramificada,  
 d7) terpolímeros de ácido crotonico, acetato de vinilo y un éster de alilo o metalilo  
 d8) tetra- y pentapolímeros de
- 25 d8i) ácido crotonico o ácido aliloxiacético  
 d8ii) acetato de vinilo o propionato de vinilo  
 d8iii) ésteres de alilo o metalilo ramificados  
 d8iv) éteres vinílicos, ésteres vinílicos o ésteres de alilo o metalilo de cadena lineal
- d9) copolímeros de ácido crotonico con uno o varios monómeros del grupo del etileno, vinilbenceno, vinilmetiléter, acrilamida y sus sales solubles en agua  
 30 d10) terpolímeros de acetato de vinilo, ácido crotonico y ésteres vinílicos de un ácido monocarboxílico alifático saturado ramificado en posición α
- e) polímeros catiónicos solubles en agua del grupo de los
- 35 e1) derivados de celulosa cuaternizados  
 e2) polisiloxanos con grupos cuaternarios  
 e3) derivados catiónicos de guar  
 e4) sales de dimetildialilamonio polímeras y sus copolímeros con ésteres y amidas de ácido acrílico y ácido metacrílico  
 e5) copolímeros de vinilpirrolidona con derivados cuaternizados de dialquilaminoacrilato y -metacrilato  
 40 e6) copolímeros de vinilpirrolidona-cloruro de metoimidazolínio  
 e7) alcohol polivinílico cuaternizado  
 e8) polímeros que llevan las siguientes denominaciones INCI: Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 y Polyquaternium 27.

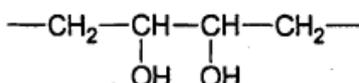
45 Son polímeros solubles en agua en el sentido de la invención aquellos polímeros, que a temperatura ambiente son solubles en agua en más del 2,5 % en peso.

50 Los materiales de envoltura preferidos abarcan en especial por lo menos parcialmente una sustancia del grupo del alcohol polivinílico (acetalizado), polivinilpirrolidona, poli(óxido de etileno), gelatinas.

“Alcoholes polivinílicos” (abreviatura: PVAL, en ocasiones también: PVOH) es la denominación empleada para los polímeros de la estructura general:



55 que en pequeñas cantidades (aprox. 2%) contienen también unidades estructurales del tipo:



5 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.

10 Los alcoholes polivinílicos son solubles en agua y en unos pocos disolventes orgánicos polares (formamida, dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo) en función del grado de hidrolización; no son atacados por los hidrocarburos (clorados), ésteres, grasas ni aceites. Los alcoholes polivinílicos están clasificados como toxicológicamente inocuos 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. Los recubrimientos de alcohol polivinílico son prácticamente impermeables para gases como el oxígeno, nitrógeno, helio, hidrógeno, dióxido de carbono, sin embargo son permeables al vapor de agua.

20 En el contexto de la presente invención es preferido que el producto de la invención tenga por lo menos un material de envase o de envoltura, que contenga por lo menos una porción de alcohol polivinílico, cuyo grado de hidrolización se sitúe 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, por lo menos un material de envoltura 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 material de envoltura 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.

35 Como materiales de envoltura se utilizan con preferencia alcoholes polivinílicos de un determinado intervalo de pesos moleculares, siendo preferido según la invención que el material de envoltura contenga un alcohol polivinílico, cuyo peso molecular esté comprendido entre 10.000 y 100.000 g mol<sup>-1</sup>, con preferencia entre 11.000 y 90.000 g mol<sup>-1</sup>, con preferencia especial entre 12.000 y 80.000 g mol<sup>-1</sup> y en especial entre 13.000 y 70.000 g mol<sup>-1</sup>.

40 El grado de polimerización de los alcoholes polivinílicos preferidos se sitúa aproximadamente entre 200 y 2100, con preferencia aproximadamente entre 220 y 1890, con preferencia especial aproximadamente entre 240 y 1680 y en especial aproximadamente entre 260 y 1500. Los detergentes o productos de limpieza preferidos según la invención con envase soluble en agua o dispersable en agua se caracterizan porque el material de envase soluble en agua o dispersable en agua contiene alcoholes polivinílicos y/o copolímeros PVAL, cuyo grado medio de polimerización se sitúa entre 80 y 700, con preferencia entre 150 y 400, con preferencia especial entre 180 y 300 y/o su proporción de pesos moleculares PM(50%) y PM(90%) se sitúa entre 0,3 y 1, con preferencia entre 0,4 y 0,8 y en especial entre 0,45 y 0,6.

45 Los alcoholes polivinílicos recién descritos son productos fácilmente asequibles en el mercado, suministrándose por ejemplo con las marcas de Mowiol® (Clariant). En el contexto de la presente invención son alcoholes polivinílicos especialmente indicados por ejemplo el Mowiol® 3-83, Mowiol® 4-88, Mowiol® 5-88, Mowiol® 8-88 y los tipos L648, L734, Mowiflex LPTC 221 de la empresa KSE así como los compuestos de la empresa Texas Polymers, por ejemplo el Vinex 2034.

Otros alcoholes polivinílicos especialmente apropiados como materiales de envase son los recogidos en la tabla siguiente.

nombre	grado de hidrólisis [%]	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

Otros alcoholes polivinílicos adecuados como materiales para las láminas y/o envases solubles en agua o dispersables en agua 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, MM11Q, KZ-06 (marcas registradas de Nippon Gohsei K.K.). Son también apropiados los tipos ERKOL de Wacker.

El contenido de agua de los materiales preferidos de envase PVAL se sitúa con preferencia en menos del 10 % en peso, con mayor preferencia en menos del 8 % en peso, con preferencia especial en menos del 6 % en peso y en especial en menos del 4 % en peso.

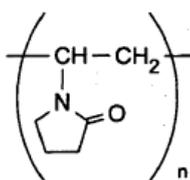
La solubilidad del PVAL en agua puede modificarse con un tratamiento posterior con aldehídos (acetalización) o cetonas (cetalización). Son especialmente preferidos y debido a su excelente solubilidad en agua en frío se ha constatado que son especialmente ventajosos los alcoholes polivinílicos, que se 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.

Son ejemplos de láminas PVAL solubles en agua idóneas las láminas PVAL de la marca registrada "SOLUBLON®" suministradas por la empresa Syntana Handelsgesellschaft E. Harke GmbH & Co. Su solubilidad en agua puede ajustar con exactitud de un grado y dentro de esta serie de productos se suministran láminas que son solubles en fase acuosa en todos los intervalos de temperatura relevantes para esta aplicación (utilización).

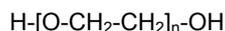
Los detergentes o productos de limpieza preferidos de la invención con un envase soluble en agua o dispersable en agua se caracterizan porque el envase soluble en agua o dispersable en agua contiene hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), que presenta un grado de sustitución (número promedio de grupos metoxi por cada unidad glucosa anhidra de la celulosa) de 1,0 a 2,0, con preferencia de 1,4 a 1,9, y una sustitución molar (número promedio de grupos hidroxipropoxilo por cada unidad glucosa anhidra de la celulosa) de 0,1 a 0,3, con preferencia de 0,15 a 0,25.

Las polivinilpirrolidonas, abreviadas por PVP, se ajustan a la siguiente fórmula general:



Las PVP pueden obtenerse mediante polimerización por radicales de la 1-vinilpirrolidona. Las PVP 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.

Los 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. El uso de las gelatinas como material de envoltura soluble en agua es muy especialmente generalizado en farmacia, en forma de cápsulas de gelatina blanda o dura. La gelatina se emplea muy poco como en forma de láminas debido a que su precio es relativamente elevado con respecto al de los polímeros mencionados previamente.

En el contexto de la presente invención son también preferidos los materiales de envoltura, 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  $\alpha$ -glicosídico. El almidón está formado por dos componentes de pesos moleculares distintos: aprox. un 20-30 % de amilosa de cadena lineal (PM aprox. de 50.000 a 150.000) y un 70-80 % de amilopeptina de cadena ramificada (PM aprox. de 300.000 a 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 amilopeptina 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 de las porciones de detergentes, abrillantadoras y productos de limpieza 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 funciones 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.

La celulosa pura tiene una fórmula condensada de  $(C_6H_{10}O_5)_n$  y desde el punto de vista formal es el  $\beta$ -1,4-poliacetal de la celobiosa, que a su vez está formada por dos moléculas de glucosa. Las celulosa apropiadas están formadas por aprox. de 500 a 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.

#### Masas fundidas

La masa fundida detergente o limpiadora puede ser una sustancia pura fundida o una mezcla de varias sustancias. Naturalmente es posible mezclar las distintas sustancias de una masa fundida de varias sustancias antes de fundirlas o preparar masas fundidas separadas, que después se mezclan. Las masas fundidas de mezclas de sustancias pueden ser ventajosas p.ej. cuando forman mezclas eutécticas, que funden a una temperatura notablemente inferior y, por lo tanto, reducen los costes del procedimiento.

Según la presente invención, el material de la masa fundida material contiene por lo menos parcialmente detergentes o productos de limpieza. Es preferido que la masa fundida en su totalidad esté formada por una o varias sustancias detergentes o limpiadoras.

Es preferido que la masa fundida esté formada por lo menos por un material o mezcla de materiales, cuyo punto de fusión se sitúe entre 40 y 1000°C, con preferencia entre 42,5 y 500°C, con preferencia especial entre 45 y 200°C y en especial entre 50 y 160°C.

El material de la masa fundida presenta con preferencia una solubilidad elevada en agua, que se sitúa por ejemplo por encima de 100 g/l, siendo preferidas las solubilidades superiores a 200 g/l de agua destilada a 20°C.

Tales sustancias proceden de los grupos más diversos de sustancias. En el contexto de la presente invención han demostrado ser especialmente indicadas las masas fundidas que proceden del grupo de los ácidos carboxílicos, anhídridos de ácidos carboxílicos, ácidos dicarboxílicos, anhídridos de ácidos dicarboxílicos, hidrogenocarbonatos, hidrogenosulfatos, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, acetato sódico trihidratado y/o urea. Aquí son especialmente preferidos los productos de la invención divididos en porciones, en los que el material del envase hueco contiene una o varias sustancias pertenecientes al grupo de los ácidos carboxílicos, anhídridos de ácidos

carboxílicos, ácidos dicarboxílicos, anhídridos de ácidos dicarboxílicos, hidrogenocarbonatos, hidrogenosulfatos, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, acetato sódico trihidratado y/o urea en cantidades de por lo menos el 40 % en peso, con preferencia por lo menos el 60 % en peso y en especial por lo menos el 80 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso del envase hueco.

- 5 Aparte de los ácidos dicarboxílicos son también apropiados los ácidos carboxílicos y sus sales como materiales para la fabricación de la masa fundida solidificada. Dentro de este grupo de sustancias son especialmente apropiados el ácido cítrico y el citrato trisódico así como el ácido salicílico y el ácido glicólico. Pueden emplearse también con ventaja especial los ácidos grasos, con preferencia los que tienen más de 10 átomos de carbono y sus sales como
- 10 materiales para la fabricación del envase hueco abierto. En el contexto de la presente invención, los ácidos carboxílicos que pueden emplearse son por ejemplo el ácido hexanoico (caproico), ácido heptanoico (enántico), ácido octanoico (caprílico), ácido nonanoico (pelargónico), ácido decanoico (cáprico), ácido undecanoico, etc. En el contexto de la presente invención es preferida la utilización de ácidos grasos como el ácido dodecanoico (láurico), ácido tetradecanoico (mirístico), ácido hexadecanoico (palmitico), ácido octadecanoico (esteárico), ácido eicosanoico (aráquico), ácido docosanoico (behénico), ácido tetracosanoico (lignocérico), ácido hexacosanoico (cerotínico), ácido triacotanoico (melísico) así como los compuestos insaturados como el ácido 9c-hexadecenoico (palmitoleico), ácido 6c-octadecenoico (petroselínico), ácido 6t-octadecenoico (petroselaídico), ácido 9c-octadecenoico (oleico), ácido 9t-octadecenoico (elaídico), ácido 9c,12c-octadecadienoico (linoleico), ácido 9t,12t-octadecadienoico (linolaídico) y ácido 9c,12c,15c-octadecatrienoico (linolénico). Por razones de costes es preferible
- 20 no utilizar los compuestos puros, sino mezclas industriales de los distintos ácidos, tal como se obtienen en la descomposición industrial de las grasas. Estas mezclas son por ejemplo las formadas por los ácidos grasos de aceite de coco (aprox. 6 % en peso de C<sub>8</sub>, 6 % en peso de C<sub>10</sub>, 48 % en peso de C<sub>12</sub>, 18 % en peso de C<sub>14</sub>, 10 % en peso de C<sub>16</sub>, 2 % en peso de C<sub>18</sub>, 8 % en peso de C<sub>18</sub>, 1 % en peso de C<sub>18</sub>), ácidos grasos de aceite de palmiste (aprox. 4 % en peso de C<sub>8</sub>, 5 % en peso de C<sub>10</sub>, 50 % en peso de C<sub>12</sub>, 15 % en peso de C<sub>14</sub>, 7 % en peso de C<sub>16</sub>, 2 % en peso de C<sub>18</sub>, 15 % en peso de C<sub>18</sub>, 1 % en peso de C<sub>18</sub>), ácidos grasos de sebo (aprox. 3 % en peso de C<sub>14</sub>, 26 % en peso de C<sub>16</sub>, 2 % en peso de C<sub>16</sub>, 2 % en peso de C<sub>17</sub>, 17 % en peso de C<sub>18</sub>, 44 % en peso de C<sub>18</sub>, 3 % en peso de C<sub>18</sub>, 1 % en peso de C<sub>18</sub>), ácidos grasos de sebo hidrogenados (aprox. 2 % en peso de C<sub>14</sub>, 28 % en peso de C<sub>16</sub>, 2 % en peso de C<sub>17</sub>, 63 % en peso de C<sub>18</sub>, 1 % en peso de C<sub>18</sub>), ácido oleico industrial (aprox. 1 % en peso de C<sub>12</sub>, 3 % en peso de C<sub>14</sub>, 5 % en peso de C<sub>16</sub>, 6 % en peso de C<sub>16</sub>, 1 % en peso de C<sub>17</sub>, 2 % en peso de C<sub>18</sub>, 70 % en peso de C<sub>18</sub>, 10 % en peso de C<sub>18</sub>, 0,5 % en peso de C<sub>18</sub>), ácidos palmítico/esteárico industriales (aprox. 1 % en peso de C<sub>12</sub>, 2 % en peso de C<sub>14</sub>, 45 % en peso de C<sub>16</sub>, 2 % en peso de C<sub>17</sub>, 47 % en peso de C<sub>18</sub>, 1 % en peso de C<sub>18</sub>) y ácidos grasos de soja (aprox. 2 % en peso de C<sub>14</sub>, 15 % en peso de C<sub>16</sub>, 5 % en peso de C<sub>18</sub>, 25 % en peso de C<sub>18</sub>, 45 % en peso de C<sub>18</sub>, 7 % en peso de C<sub>18</sub>).
- 25
- 30
- 35 Los ácidos carboxílicos nombrados previamente se obtienen en la industria en gran medida por hidrólisis de grasas y aceites nativos. La saponificación alcalina realizada en el último siglo permitía obtener directamente las sales alcalinas (jabones), pero actualmente la industria trabaja solamente con agua para realizar la descomposición de las grasas en glicerina y ácidos grasos libres. Los procedimientos empleados a escala industrial son por ejemplo la descomposición en autoclaves o la descomposición continua a alta presión. Para la fabricación del envase hueco
- 40 abierto pueden utilizarse también las sales de metales alcalinos de los ácidos carboxílicos mencionados anteriormente o las mezclas de dichos ácidos carboxílicos, eventualmente mezclados con otros materiales. Pueden utilizarse también por ejemplo el ácido salicílico y/o el ácido acetilsalicílico o sus sales, con preferencia sus sales de metales alcalinos.
- 45 Otros materiales apropiados, que pueden transformarse a través del estado de masa fundida hasta los envases huecos abiertos, son los hidrogenocarbonatos, en especial los hidrogenocarbonatos de metales alcalinos, en especial el hidrogenocarbonato sódico o potásico, así como los hidrogenosulfatos, en especial los hidrogenosulfatos de metales alcalinos, en especial el hidrogenosulfato potásico y/o el hidrogenosulfato sódico. Ha demostrado ser también especialmente indicada la mezcla eutéctica del hidrogenosulfato potásico y el hidrogenosulfato sódico, que
- 50 está formada por un 60 % en peso de NaHSO<sub>4</sub> y un 40 % en peso de KHSO<sub>4</sub>.

En la siguiente tabla se recogen otros materiales especialmente idóneos para la masa fundida.

	punto de fusión [°C]	solubilidad [g/l de H <sub>2</sub> O]
sulfato de aluminio y amonio dodecahidratado	93	150
sulfato de aluminio y potasio dodecahidratado	92	110
sulfato de aluminio monohidratado	90	600
sulfato de aluminio octadecahidratado	90	600
fosfinato sódico monohidratado	90	1000
dihidrogenofosfato sódico	100	1103

dihidrogenofosfato sódico monohidratado	100	1103
hidrogenofosfato sódico-amónico tetrahidratado	79	167
hidrogenofosfato disódico heptahidratado	48	154
fosfato trisódico dodecahidratado	75	258
fosfato tripotásico heptahidratado	46	900
sulfato amónico-ferroso (II) hexahidratado	100	269
sulfato férrico heptahidratado	64	400
glucosa	83	820
acetato magnésico tetrahidratado	80	1200
cloruro de manganeso (II) tetrahidratado	58	1980
acetato sódico trihidratado	58	762
hidrogenosulfato sódico monohidratado	58	670
carbonato sódico peroxohidratado	60	150
tiosulfato sódico pentahidratado	48	680
tartrato sódico-potásico tetrahidratado	70-80	630
D(+)-glucosa monohidratada	83	820
acetato de cinc dihidratado	100	430
sulfato de cinc heptahidratado	40	960

- 5 Tal como se desprende de la tabla, también los azúcares son materiales apropiados para la masa fundida. Son también preferidos los productos caracterizados porque el material del envase hueco contiene una o varias sustancias del grupo de los azúcares y/o ácidos de azúcar y/o alcoholes de azúcar, con preferencia del grupo de los azúcares, con preferencia especial del grupo de los oligosacáridos, derivados de oligosacáridos, monosacáridos, disacáridos, derivados de monosacáridos y derivados de disacáridos así como sus mezclas, en especial del grupo de la glucosa y/o la fructosa y/o la ribosa y/o la maltosa y/o la lactosa y/o la sacarosa y/o la maltodextrina y/o el Isomalt®.
- 10 En el contexto de la presente invención han demostrado ser materiales especialmente apropiados para la masa fundida los azúcares, los ácidos de azúcar y los alcoholes de azúcar. Por lo general estas sustancias no son suficientemente solubles, sino que se caracterizan además por sus costes reducidos y facilidad de transformación. Por ejemplo, los azúcares y derivados de azúcar, en especial los mono- y disacáridos y sus derivados pueden procesarse por ejemplo en forma de sus masas fundidas, dichas masas fundidas tienen una buena capacidad de disolución no solo para colorantes sino también para muchas sustancias detergentes y limpiadoras. Los artículos sólidos resultantes de la solidificación de estas masas fundidas de azúcar se caracterizan por una superficie lisa y un aspecto visual ventajoso, por ejemplo un gran brillo superficial o un aspecto transparente.
- 15 En el contexto de la presente solicitud en el grupo de los azúcares preferidos como materiales para la masa fundida se cuentan los azúcares del grupo de los mono- y disacáridos y derivados de mono- y disacáridos, en especial la glucosa, fructosa, ribosa, maltosa, lactosa, sacarosa, maltodextrina y el Isomalt® así como las mezclas de dos, tres, cuatro o más mono- y/o disacáridos y/o de derivados de mono- y/o disacáridos. Por ejemplo, como materiales para la masa fundida son especialmente preferidas las mezclas de Isomalt® y glucosa, Isomalt® y lactosa, Isomalt® y fructosa, Isomalt® y ribosa, Isomalt® y maltosa, glucosa y sacarosa, Isomalt® y maltodextrina o Isomalt® y
- 20 sacarosa. La porción ponderal del Isomalt® dentro del peso total de las mezclas recién mencionadas se sitúa con preferencia por lo menos en el 20 % en peso, con preferencia especial por lo menos en el 40 % en peso y en especial por lo menos en el 80 % en peso.
- 25 Son también especialmente preferidas como material de la masa fundida las mezclas de maltodextrina y glucosa, maltodextrina y lactosa, maltodextrina y fructosa, maltodextrina y ribosa, maltodextrina y maltosa o maltodextrina y sacarosa. La porción ponderal de la maltodextrina dentro del peso total de las mezclas recién mencionadas se sitúa con preferencia por lo menos en el 20 % en peso, con preferencia especial por lo menos en el 40 % en peso y en especial por lo menos en el 80 % en peso.
- 30

5 En el contexto de la presente solicitud se denominan maltodextrinas los hidratos de carbono solubles en agua obtenidos por degradación enzimática del almidón (equivalentes de dextrosa DE = 3-20) de una longitud de cadena de 5 a 10 unidades de glucosa anhidra y una porción elevada de maltosa. Las maltodextrinas se añaden a los alimentos para mejorar sus propiedades reológicas y calóricas, tienen un sabor levemente dulce y no tienden a la retrogradación. Los productos comerciales, por ejemplo de la empresa Cerestar, se suministran normalmente en forma de polvos secados por atomización, de buena fluidez, que presentan un contenido de agua del 3 al 5 % en peso.

10 En el contexto de la presente solicitud se denomina Isomalt<sup>®</sup> una mezcla de la 6-O- $\alpha$ -D-glucopiranosil-D-sorbita (1,6-GPS) y 1-O- $\alpha$ -D-glucopiranosil-D-manita (1,1-GPM). En una forma preferida de ejecución, la porción ponderal de la 1,6-GPS dentro del peso total de la mezcla es inferior al 57 % en peso. Semejantes mezclas pueden fabricarse industrialmente por ejemplo por trasposición enzimática de la sacarosa en isomaltosa y posterior hidrogenación catalítica de la isomaltosa resultante, formándose un sólido cristalino, incoloro e inodoro.

15 La masa fundida solidificada puede formar un envase hueco. Semejantes envases huecos contienen por lo menos otro sólido adicional, dicho sólido adicional está ubicado por lo menos parcialmente en las paredes del envase hueco.

20 En el contexto de la presente invención se entiende por el término "envase hueco" un envase o forma geométrica que delimita un volumen, dicho volumen delimitado pueden llenarse con un material. Además del volumen delimitado, el envase hueco puede albergar otros volúmenes delimitados y/o volúmenes no totalmente rodeados (delimitados). En el contexto de la presente invención, el envase hueco no tiene que estar formado necesariamente por un solo material de pared, sino que puede componerse de varios materiales distintos.

25 Es posible integrar en la pared del envase hueco por lo menos un sólido cuando la masa fundida solidificada rodea por lo menos un sólido por lo menos parcialmente. Este envase hueco puede llenarse seguidamente y cerrarse, por ejemplo con una masa fundida que tenga una composición diferente.

30 Ingredientes de los detergentes o productos de limpieza

Los productos de la invención descritos previamente o los productos fabricados por los procedimientos de la invención descritos previamente contienen sustancias detergentes o limpiadoras, con preferencia sustancias detergentes o limpiadoras del grupo de las sustancias soportes (builder), tensioactivos, polímeros, blanqueantes, activadores de blanqueo, enzimas, inhibidores de corrosión del vidrio, inhibidores de corrosión, auxiliares desintegrantes, aromas y fragancias. Estos ingredientes preferidos se describen a continuación con mayor detalle.

Sustancias soporte (builder)

40 Se cuentan entre las sustancias soporte (builder) en especial las zeolitas, los silicatos, los carbonatos, las sustancias soporte complementarias (cobuilder) orgánica y, si no hay objeciones ecológicas contra su utilización, también los fosfatos.

45 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<sup>®</sup> (producto comercial de la empresa Crosfield). Sin embargo, son también apropiadas la zeolita X y las mezclas de zeolitas A, X y/o P. Es un producto comercial que puede utilizarse de modo especialmente preferido en el contexto de la presente invención por ejemplo el co-cristalizado de zeolita X y zeolita A (aprox. un 80 % en peso de zeolita X), que la empresa Condea Augusta S.p.A. suministra con el nombre comercial de VEGOBOND<sup>®</sup> AX y puede describirse con la fórmula:

50 
$$n\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-n)\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2 - 2,5)\text{SiO}_2 \cdot (3,5 - 5,5)\text{H}_2\text{O}.$$

55 La zeolita puede utilizarse no solo como sustancia soporte (builder) en un combinado granulado, sino también como una especie de "espolvoreo antiapelmazante" de una mezcla granulada, con preferencia de una mezcla que tenga que comprimirse, en tal caso puede recurrirse normalmente a los dos métodos de incorporación de la zeolita a la premezcla. Las zeolitas adecuadas tienen un tamaño medio de partícula menor de 10  $\mu\text{m}$  (distribución de volumen; método de medición: contador de Coulter) y contienen con preferencia del 18 al 22% en peso, en particular del 20 al 22% en peso, de agua fijada.

60 Los silicatos sódicos laminares cristalinos apropiados tienen la fórmula general  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , en la que M significa sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 4 e "y" es un número de 0 a 20 y los valores preferidos de x se sitúan entre 2,3 y 4. Son silicatos laminares cristalinos preferidos de la fórmula indica aquellos, en los que M significa sodio y x adopta los valores 2 ó 3. Son preferidos en especial no solo los disilicatos sódicos  $\beta$ , sino también los  $\delta$  de la fórmula  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

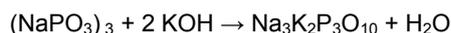
- Se emplean con preferencia especial, sobre todo como componentes de detergentes para máquinas lavavajillas, los silicatos laminares cristalinos de la fórmula general  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , en la que M significa sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 22, con preferencia de 1,9 a 4, pero los valores especialmente preferidos de x son el 2, 3 ó 4, e "y" es un número de 0 a 33, con preferencia de 0 a 20. Los silicatos laminares cristalinos de la fórmula  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  se suministran por ejemplo en la empresa Clariant GmbH (Alemania) con el nombre comercial de Na-SKS. Son ejemplos de estos silicatos el Na-SKS-1 ( $\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , kenaita), Na-SKS-2 ( $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_{29} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , magadiita), Na-SKS-3 ( $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) o Na-SKS-4 ( $\text{Na}_2\text{Si}_1\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , macatita).
- Para los fines de la presente invención son especialmente indicados los silicatos laminares cristalinos de la fórmula  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , en los que x es el número 2. Entre ellos son preferidos el Na-SKS-5 ( $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ), Na-SKS-7 ( $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , natrosilita), Na-SKS-9 ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), Na-SKS-10 ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , camenita), Na-SKS-11 ( $t\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) y Na-SKS-13 ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5$ ), pero en especial el Na-SKS-6 ( $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ).
- Si los silicatos se emplean como componente de un detergente para máquinas lavavajillas, entonces estos detergentes contendrán con preferencia una porción ponderal del silicato laminar cristalino de la fórmula  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  comprendida entre el 0,1 y el 20 % en peso, sobre todo entre el 0,2 y el 15 % en peso y en especial entre el 0,4 y el 10 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total de estos detergentes. Es especialmente preferido sobre todo que semejantes detergentes para máquinas lavavajillas contengan un total de silicatos inferior al 7 % en peso, con preferencia inferior al 6 % en peso, sobre todo inferior al 5 % en peso, con preferencia especial inferior al 4 % en peso, con preferencia muy especial inferior al 3 % en peso y en especial inferior al 2,5 % en peso, en tal caso el silicato, referido al peso total del silicato presente, tendrá con preferencia por lo menos un contenido como máximo del 70 % en peso, sobre todo como máximo del 80 % en peso y en especial como máximo del 90 % en peso del silicato de la fórmula general  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ .
- Pueden utilizarse también los silicatos sódicos amorfos de un módulo  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  de 1:2 a 1:3,3, con preferencia de 1:2 a 1:2,8 y en especial de 1:2 a 1:2,6, cuya solución es retardada y poseen propiedades detergentes secundarias. El retraso en la disolución con respecto a los silicatos amorfos convencionales puede provocarse de distintas maneras, por ejemplo mediante un tratamiento superficial, por formación de combinados, por compactación/condensación o por sobresecado. En el contexto de esta invención se entiende también por el término "amorfo" el significado de "radiológicamente amorfo". Es decir, que los silicatos sometidos a un análisis radiológico (rayos X) no producen reflejos nítidos, que son típicos de las sustancias cristalinas, sino que en cualquier caso tienen uno o varios máximos de la radiación dispersa (difusa), que presentan una amplitud de varias unidades de grados del ángulo de difracción. Sin embargo es posible conseguir incluso propiedades de sustancia soporte (builder) excelentes, cuando las partículas de silicato en los análisis de difracción electrónica presentan máximos de difracción borrosos o incluso nítidos. Esto puede interpretarse diciendo que los productos presentan zonas microcristalinas del tamaño de una decena a varias centenas de nm, siendo preferidos los valores de como máximo de 50 nm y en especial como máximo de 20 nm. Semejantes silicatos llamados radiológicamente amorfos presentan también una solución retrasada con respecto a los vidrios solubles convencionales. Son especialmente preferidos los silicatos amorfos compactados/condensados, los silicatos amorfos mixtos y los silicatos radiológicamente amorfos sobresecados.
- En el contexto de la presente invención es preferido que este o estos silicatos, con preferencia silicatos alcalinos, con preferencia especial disilicatos alcalinos cristalinos o amorfos, estén presentes en los detergentes 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.
- Obviamente es también posible la utilización de los fosfatos ya conocidos en general como sustancias soporte (builder), en el supuesto de que tal utilización no tenga que evitarse por razones de tipo ecológico. Esto vale en especial para la utilización de los productos de la invención o fabricados por el producto de la invención, destinados a detergentes para máquinas lavavajillas, que son especialmente preferidos en el contexto de la presente solicitud. Entre el gran número de fosfatos que son productos comerciales, los más importantes para la industria de los detergentes y productos de limpieza son los fosfatos de metales alcalinos, con preferencia especial el trifosfato pentasódico o pentapotásico (tripolifosfato sódico o potásico).
- Los fosfatos de metales alcalinos es la denominación genérica de las sales de metales alcalinos (en especial sódicas y potásicas) de los distintos ácidos fosfóricos, entre los que cabe distinguir entre el ácido metafosfórico  $(\text{HPO}_3)_n$  y el ácido ortofosfórico  $\text{H}_3\text{PO}_4$  aparte de otros compuestos de peso molecular más elevado. Los fosfatos reúnen en sí varias ventajas: actúan como portadores alcalinos, evitan las deposiciones de cal sobre las partes (piezas) de las máquinas o las incrustaciones de cal en los tejidos y contribuyen además a aumentar la eficacia limpiadora.
- El término genérico de fosfatos de metales alcalinos se aplica a las sales de metales alcalinos (en especial sódicas y potásicas) de los diferentes ácidos fosfóricos, entre los que cabe distinguir entre los ácidos metafosfóricos  $(\text{HPO}_3)_n$  y ácidos ortofosfóricos  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y otros compuestos de peso molecular más elevado. Los fosfatos reúnen en sí varias

ventajas: actúan como soportes (portadores) de álcalis, impiden la deposición de cal en las diferentes partes de las máquinas y también las incrustaciones de cal en los tejidos y contribuyen además a aumentar la eficacia del lavado.

Son fosfatos idóneos por ejemplo el dihidrogenofosfato sódico,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , en la forma dihidratada (densidad  $1,91 \text{ gcm}^{-3}$ , punto de fusión  $60^\circ$ ) o en la forma monohidratada (densidad  $2,04 \text{ gcm}^{-3}$ ), del hidrogenofosfato disódico (fosfato sódico secundario),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , que puede utilizarse anhidro o con 2 moles (densidad  $2,066 \text{ gcm}^{-3}$ , pérdida de agua a  $95^\circ$ ), 7 moles (densidad  $1,68 \text{ gcm}^{-3}$ , punto de fusión  $48^\circ$  pérdida de  $5 \text{ H}_2\text{O}$ ) y 12 moles de agua (densidad  $1,52 \text{ gcm}^{-3}$ , punto de fusión  $35^\circ$  pérdida de  $5 \text{ H}_2\text{O}$ ), pero en especial el fosfato trisódico (fosfato sódico terciario)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , que puede utilizarse en forma dodecahidratada, en forma decahidratada (equivalente a un 19-20% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) y en forma anhidra (equivalente a un 39-40% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ).

Otro fosfato preferido es el fosfato tripotásico (fosfato potásico terciario o tribásico),  $\text{K}_3\text{PO}_4$ . Son también preferidos el difosfato tetrasódico (pirofosfato sódico),  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , que existe en forma anhidra (densidad  $2,534 \text{ gcm}^{-3}$ , punto de fusión  $988^\circ\text{C}$ , también se ha indicado  $880^\circ\text{C}$ ) y en forma decahidratada (densidad  $1,815\text{-}1,836 \text{ gcm}^{-3}$ , punto de fusión  $94^\circ\text{C}$  con pérdida de agua), así como la correspondiente sal potásica, el difosfato potásico (pirofosfato potásico),  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

El trifosfato pentasódico técnicamente (industrialmente) importante,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (tripolifosfato sódico), es una sal anhidra o que cristaliza con  $6 \text{ H}_2\text{O}$ , no higroscópica, incolora, soluble en agua, de la fórmula general  $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{-O}]_n\text{-Na}$ , en la que  $n = 3$ . La sal potásica correspondiente, el trifosfato pentapotásico  $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (tripolifosfato potásico), se comercializa por ejemplo en forma de una solución al 50 % en peso ( $> 23\%$  de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $25\%$  de  $\text{K}_2\text{O}$ ). Los polifosfatos potásicos se emplean en muchos casos en la industria de los detergentes y productos de limpieza. Existen también los tripolifosfatos sódico-potásicos, que pueden utilizarse también en el contexto de la presente invención. Se obtienen por ejemplo, por hidrólisis del trimetafosfato sódico con  $\text{KOH}$ :



Estos pueden utilizarse según la invención exactamente en forma de tripolifosfato sódico, tripolifosfato potásico o de 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.

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.

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.

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. Debido a que su compatibilidad química escasa 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, 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.

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.

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

10 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 glutámico, 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 glutámico, ácido tartárico, ácido sacárico y mezclas de los mismos.

15 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 glutámico, ácido adípico, ácido glucónico y cualquier mezcla de los mismos.

20 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.

25 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.

35 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.

40 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.

45 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.

50 Para mejorar su solubilidad en agua, los polímeros pueden contener también como monómeros ácidos alilsulfónicos, por ejemplo el ácido aliloxibencenosulfónico o el ácido metalilsulfónico.

55 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.

60 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.

65 Otras sustancias soporte (builder) apropiadas son los poliactales, 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 poliactales 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. La hidrólisis puede realizarse por procesos habituales, por ejemplo, procesos catalizados por ácidos o por enzimas. Los productos de hidrólisis tienen con preferencia masas moleculares promedio comprendidas entre 400 y 500 000 g/mol. Es preferido un polisacárido que tenga un equivalente de dextrosa (DE) comprendido entre 0,5 y 40, en particular entre 2 y 30, siendo DE el índice habitual del efecto reductor de un polisacárido en comparación con la dextrosa, que posee un DE de 100. Es posible emplear no solo las maltodextrinas que tienen un DE entre 3 y 20 y jarabes de glucosa seca que tienen un DE entre 20 y 37, sino también las llamadas dextrinas amarillas y dextrinas blancas que tienen masas moleculares mayores, en el intervalo de 2.000 hasta 30.000 g/mol.

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

Los oxidisuccinatos y otros derivados de los disuccinatos, con preferencia los disuccinatos de etilenodiamina, son también sustancias soporte adecuadas (builder). El N,N'-disuccinato de etilenodiamina (EDDS) se emplea con preferencia en forma de sus sales sódicas o magnésicas. En este contexto son también preferidos los disuccinatos de glicerina y los trisuccinatos de glicerina. Las cantidades apropiadas para el uso en formulaciones que contengan zeolitas y/o silicatos se sitúan entre el 3 y el 15 % en peso.

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

Pueden utilizarse además como sustancias soporte (builder) todos los compuestos capaces de formar complejos con iones alcalinotérreos.

Tensioactivos

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 C<sub>12-14</sub> con 3 EO ó 4 EO, alcohol C<sub>9-11</sub> con 7 EO, alcoholes C<sub>13-15</sub> con 3 EO, 5 EO, 7 EO ó 8 EO, alcoholes C<sub>12-18</sub> con 3 EO, 5 EO ó 7 EO, o mezclas de los mismos, así como las mezclas de alcoholes C<sub>12-14</sub> con 3 EO y C<sub>12-18</sub> 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)<sub>x</sub>, 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 1,2 y 1,4.

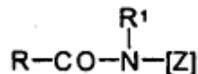
Otro grupo de tensioactivos no iónicos que se emplean con preferencia, ya sea en forma de tensioactivos no iónicos individuales, ya sea en combinación con otros tensioactivos no iónicos, es el formado por los ésteres de alquilo de ácidos grasos alcoxilados, con preferencia etoxilados o propoxilados, 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-dihidroietilamina, 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.

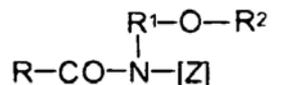
Pertenece también al grupo de las amidas de ácidos polihidroxisgrasos los compuestos de la fórmula

5



10 en la que R significa un resto acilo alifático de 6 a 22 átomos de carbono, R<sup>1</sup> significa un resto alquilo o hidroxi-alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y [Z] significa un resto polihidroxialquilo lineal o ramificado, de 3 a 10 átomos de carbono y de 3 a 10 grupos hidroxilo. Las amidas de ácidos polihidroxisgrasos son compuestos conocidos, que normalmente se obtiene por aminación reductora de un azúcar reductor con amoníaco, una alquilamina o una alcanolamina y posterior acilación con un ácido graso, un éster de alquilo de ácido graso o un cloruro de ácido graso.

15 Pertenece también al grupo de las amidas de ácidos polihidroxisgrasos los compuestos de la fórmula



20 en la que R significa un resto alquilo o alqueno lineal o ramificado de 7 a 12 átomos de carbono, R<sup>1</sup> significa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico o un resto arileno de 2 a 8 átomos de carbono y R<sup>2</sup> 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 C<sub>1-4</sub> 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.

25 [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 polihidroxisgrasos deseadas.

30 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.

35 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.

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

45 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.

50 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 espumación.

55 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 monohidroxialcohol 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.

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 C<sub>16-20</sub>), con preferencia un alcohol C<sub>18</sub> 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).

Con preferencia especial pueden utilizarse los tensioactivos no iónicos etoxilados, que se obtienen a partir de monohidroxialcanoles C<sub>6-20</sub> o (alquil C<sub>6-20</sub>)-fenoles o alcoholes grasos C<sub>16-20</sub> 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.

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 monohidroxialcanoles 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.

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<sup>®</sup> SLF-18.

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



en la que R<sup>1</sup> significa un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado de 4 a 18 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R<sup>2</sup> 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.

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



en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> significan restos hidrocarburo alifático o aromático, saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, R<sup>3</sup> significa H o un resto metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x adopta valores entre 1 y 30, k y j adoptan valores entre 1 y 12, con preferencia entre 1 y 5. Si el valor de x es ≥ 2, entonces cada resto R<sup>3</sup> de la anterior fórmula R<sup>1</sup>O[CH<sub>2</sub>CH(R<sup>3</sup>)O]<sub>x</sub>[CH<sub>2</sub>]<sub>k</sub>CH(OH)[CH<sub>2</sub>]<sub>l</sub>OR<sup>2</sup> podrá ser distinto. R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son con preferencia restos hidrocarburo alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen de 6 a 22 átomos de carbono, siendo especialmente preferidos los restos que tienen de 8 a 18 átomos de C. El resto R<sup>3</sup> puede significar con preferencia especial H, -CH<sub>3</sub> o -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. Los valores especialmente preferidos de x se sitúan en el intervalo de 1 a 20, en especial de 6 a 15.

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

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



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

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

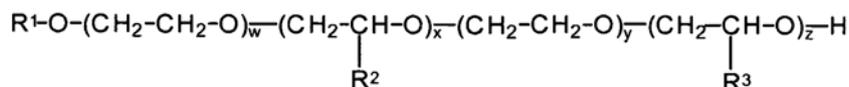


en la que  $R^1$  y  $R^2$  significan restos hidrocarburo alifático o aromático, saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 30 átomos de carbono,  $R^3$  significa H o un resto metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo,  $x$  adopta valores entre 1 y 30,  $k$  y  $j$  adoptan valores entre 1 y 12, con preferencia entre 1 y 5, siendo especialmente preferidos los tensioactivos del tipo:



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

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



en la que  $R^1$  significa un resto alquilo o alquileo  $C_{6-24}$  saturado, monoinsaturado o poliinsaturado, lineal o ramificado; cada grupo  $R^2$  o  $R^3$  se elige con independencia entre  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH_2-CH_3$ ,  $CH(CH_3)_2$  y los subíndices  $w$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  significan con independencia entre sí números enteros de 1 a 6.

Los tensioactivos no iónicos preferidos de la fórmula anterior pueden obtenerse por métodos ya conocidos a partir de los correspondientes alcoholes  $R^1-OH$  y óxidos de etileno o de alquileo. El resto  $R^1$  de la fórmula anterior puede variar en función del origen del alcohol. Si se recurre a fuentes naturales, entonces el resto  $R^1$  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 son 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  $R^1$  en la fórmula anterior significa un resto alquilo de 6 a 24 átomos de carbono, con preferencia de 8 a 20, con preferencia especial de 9 a 15 y en especial de 9 a 11.

Como unidad óxido de 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  $-CH_2CH_2-CH_3$  y  $-CH(CH_3)_2$ . Se utilizan con preferencia los tensioactivos no iónicos de la fórmula anterior, en los que  $R^2$  o  $R^3$  significan un resto  $-CH_3$ ,  $w$  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.

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:



5 en la que en la que R<sup>1</sup> significa restos hidrocarburo alifático o aromático, saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, R<sup>2</sup> significa restos hidrocarburo alifático o aromático, saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, R<sup>3</sup> significa H o un resto metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x adopta valores entre 1 y 40.

10 En una forma especialmente preferida de ejecución de la presente solicitud, R<sup>3</sup> 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:



15 son especialmente preferidos aquellos tensioactivos no iónicos en los que R<sup>1</sup> 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<sup>2</sup> 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.

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



25 en la que además de un resto R<sup>1</sup> 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<sup>2</sup> 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 -CH<sub>2</sub>CH(OH)-. En esta fórmula, "x" adopta valores entre 1 y 90.

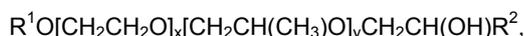
30 Son especialmente preferidos los tensioactivos no iónicos de la fórmula general:



35 en la que además de un resto R<sup>1</sup> 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<sup>2</sup> 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 -CH<sub>2</sub>CH(OH)-, y en ellos "x" adopta valores entre 40 y 60.

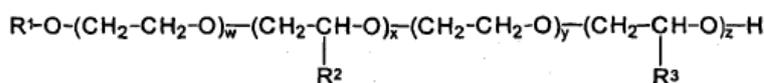
40 Los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) de grupos terminales cerrados en cuestión de la fórmula anterior pueden obtenerse por ejemplo por reacción de un epóxido terminal de la fórmula R<sup>2</sup>CH(O)CH<sub>2</sub> con un alcohol etoxilado de la fórmula R<sup>1</sup>O[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>x-1</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH.

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



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

55 Son preferidos según la invención los tensioactivos de la fórmula general



60 en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> con independencia entre sí significan un resto hidrocarburo saturado, mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado, de 2 a 26 átomos de carbono, R<sup>3</sup> con independencia de su aparición se elige entre -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, pero significa con preferencia -CH<sub>3</sub>, y "x" e "y" con independencia entre sí adoptan valores

entre 1 y 32, siendo 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.

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

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

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 C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>, los olefinasulfonatos, es decir, las mezclas de alqueno- e hidroxialcanosulfonatos y también los disulfonatos, que se obtienen por ejemplo a partir de monoolefinas C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> 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.

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.

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 C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, que se obtienen por ejemplo a partir de alcoholes grasos de coco, alcoholes grasos de sebo, alcohol láurico, mirístico, cetílico o estearílico o de oxoalcoholes C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> 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 C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>)sulfatos, los (alquil C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>)sulfatos así como los (alquil C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>)sulfatos. Son también tensioactivos aniónicos apropiados los 2,3-alquilsulfatos que la empresa Shell Oil Company suministra con el nombre comercial de DAN<sup>®</sup>.

Son también apropiados los monoésteres de ácido sulfúrico con alcoholes C<sub>7-21</sub> lineales o ramificados, etoxilados con 1 - 6 moles de óxidos de etileno, por ejemplo los alcoholes C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub> ramificados con metilo en posición 2, que tienen en promedio 3,5 moles de óxido de etileno (EO) o los alcoholes grasos C<sub>12-18</sub> que llevan 1-4 EO. Por su elevado comportamiento de espumación se emplean en los productos de limpieza solamente en cantidades relativamente pequeñas, por ejemplo en cantidades comprendidas entre el 1 y el 5 % en peso.

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 C<sub>8-18</sub> o mezclas de los mismos. Los sulfosuccinatos especialmente preferidos contienen un resto alcohol graso, derivado de alcoholes grasos etoxilados, que de por sí ya constituyen tensioactivos no iónicos. De nuevo son especialmente preferidos los sulfosuccinatos, cuyos restos alcohol graso se derivan de alcoholes grasos etoxilados de una distribución estrecha de homólogos. Es también posible utilizar el ácido alqu(en)il-succínico con preferencia de 8 a 18 átomos de carbono en la cadena del alqu(en)ilo o sus sales.

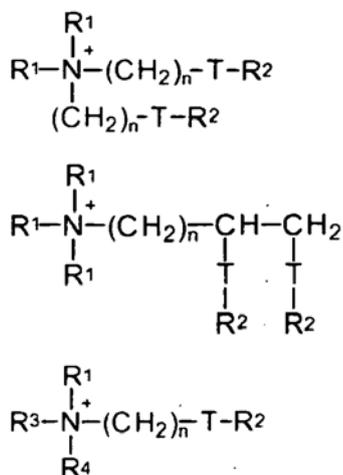
Como tensioactivos aniónicos adicionales se toman en consideración en especial los jabones. Son idóneos los jabones de ácidos grasos saturados, por ejemplo las sales del ácido láurico, mirístico, palmítico, esteárico, ácido erúrico hidrogenado y ácido behénico y en especial las mezclas de jabones derivadas de ácidos grasos naturales, p.ej. ácidos grasos de coco, de palmiste o de sebo.

Los tensioactivos aniónicos incluidos los jabones pueden presentarse en forma de sus sales sódicas, potásicas o amónicas así como en forma de sales solubles de bases orgánicas, por ejemplo de mono-, di- o trietanolamina. Los tensioactivos aniónicos se presentan con preferencia en forma de sales sódicas o potásicas, en especial en forma de sales sódicas.

Si los tensioactivos aniónicos son componentes de detergentes para máquinas lavavajillas, entonces su cantidad será con preferencia inferior al 4 % en peso, con ventaja inferior al 2 % en peso, y con preferencia muy especial inferior al 1 % en peso, porcentajes referidos al peso total del producto. Son especialmente preferidos los detergentes para máquinas lavavajillas que no contienen tensioactivos aniónicos.

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:



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

La cantidad de tensioactivos catiónicos y/o anfóteros puede situarse con preferencia en valores inferiores al 6 % en peso, con preferencia inferiores al 4 % en peso, con preferencia muy especial en valores inferiores al 2 % en peso y en especial inferiores al 1 % en peso. Son especialmente preferidos los detergentes para máquinas lavavajillas que no contienen tensioactivos catiónicos ni anfóteros.

#### Polímeros

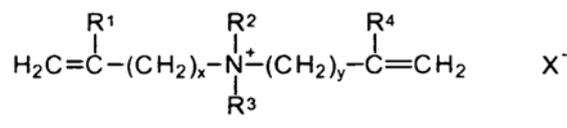
Se cuentan en el grupo de los polímeros en especial los polímeros activos detergentes o limpiadores, por ejemplo los polímeros descalcificadores. En los detergentes o productos de limpieza pueden utilizarse en general polímeros no iónicos y además polímeros catiónicos, aniónicos y anfóteros.

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.

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.

Los detergentes o productos de limpieza preferidos, sobre todo los detergentes para máquinas lavavajillas, se

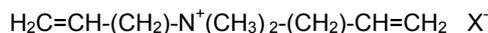
caracterizan porque contienen un polímero a), que presenta unidades estructurales de la fórmula  $R^1R^2C=CR^3R^4$ , en la que cada resto  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  se elige con independencia de los demás entre hidrógeno, grupos hidroxil derivados, grupos alquilo  $C_{1-30}$  lineales o ramificados, grupos arilo, grupos alquilo  $C_{1-30}$  lineales o ramificados sustituidos por arilo, grupos alquilo polialcoxilados, grupos orgánicos con heteroátomos que tienen por lo menos una carga positiva sin nitrógeno cargado, por lo menos un átomo de N cuaternario o por lo menos un grupo amino con carga positiva en el intervalo parcial de pH de 2 a 11, o las sales de los mismos, con la condición de que por lo menos uno de los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  tenga un grupo orgánico provisto de heteroátomo con por lo menos una carga positiva sin que el nitrógeno esté cargado, por lo menos un átomo de N cuaternario o por lo menos un grupo amino con una carga positiva. En el contexto de la presente solicitud, los polímeros catiónicos o anfóteros especialmente preferidos contienen como unidad monomérica un compuesto de la fórmula general:



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

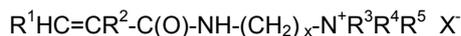
Los restos  $R^1$  y  $R^4$  preferidos de la fórmula anterior se eligen entre  $-CH_3$ ,  $-CH_2-CH_3$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_3$ ,  $-CH(CH_3)-CH_3$ ,  $-CH_2-OH$ ,  $-CH_2-CH_2-OH$ ,  $-CH(OH)-CH_3$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ ,  $-CH_2-CH(OH)-CH_3$ ,  $-CH(OH)-CH_2-CH_3$  y  $-(CH_2CH_2-O)_nH$ .

Son especialmente preferidos los polímeros que contienen una unidad monomérica catiónica de la fórmula general anterior, en la que  $R^1$  y  $R^4$  significan H,  $R^2$  y  $R^3$  significan metilo y "x" e "y" son en cada caso el número 1. La unidad monomérica en cuestión de la fórmula



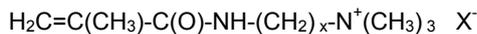
en el caso de que  $X^-$  = cloruro se denomina también DADMAC (cloruro de dialildimetilamonio).

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



en la que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  con independencia entre sí significan un resto alquilo o hidroxialquilo, saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 6 átomos de carbono, con preferencia un resto alquilo lineal o ramificado elegido entre  $-CH_3$ ,  $-CH_2-CH_3$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_3$ ,  $-CH(CH_3)-CH_3$ ,  $-CH_2-OH$ ,  $-CH_2-CH_2-OH$ ,  $-CH(OH)-CH_3$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ ,  $-CH_2-CH(OH)-CH_3$ ,  $-CH(OH)-CH_2-CH_3$  y  $-(CH_2CH_2-O)_nH$  y x significa un número entero entre 1 y 6.

En el marco de la presente solicitud son especialmente preferidos los polímeros que poseen una unidad monomérica catiónica de la fórmula general anterior, en la que  $R^1$  significa H y  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  significan metilo y x significa el número 3. Las correspondientes unidades monoméricas de la fórmula



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 alilfosfónicos.

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/ácido metilmetacrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/metacrilato de alquilo/metacrilato de alquilaminoetilo/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 copolímeros de cloruro de acrilamidoalquiltrialquilamonio/ácido metacrílico y sus sales alcalinas y amónicas y de los copolímeros de metacroiletilbetaina/metacrilato.

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.

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 metacril-amidoalquiltrialquilamonio/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.

En una forma especialmente preferida de ejecución de la presente invención, los polímeros se presentan en forma preconfeccionada. Para el confeccionado de los polímeros es apropiado entre otros:

- el encapsulado de los polímeros con un recubrimiento soluble en agua o dispersable en agua, con preferencia con polímeros naturales o sintéticos solubles en agua o dispersables en agua;

- el encapsulado de los polímeros con un recubrimiento fusible, insoluble en agua, con preferencia con un recubrimiento insoluble en agua del grupo de las ceras o de las parafinas, que tengan un punto de fusión superior a 30°C;

- la cogranulación de los polímeros con materiales soporte inertes, con preferencia con materiales soporte elegidos entre el grupo de las sustancias detergentes o limpiadoras, con preferencia especial del grupo de las sustancias soporte (builder) o de las sustancias soporte complementarias.

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, sobre todo entre el 0,01 y el 6 % en peso, con preferencia entre el 0,01 y el 4 % en peso, con preferencia especial entre el 0,01 y el 2 % en peso, en especial entre el 0,01 y el 1 % en peso, porcentaje referido en cada caso al peso total del detergente para máquinas lavavajillas.

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

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:



en la que de R<sup>1</sup> a R<sup>3</sup> con independencia entre sí significan -H, -CH<sub>3</sub>, 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 alquenoilo sustituidos por -NH<sub>2</sub>, -OH o -COOH o significan -COOH o -COOR<sup>4</sup>, dicho R<sup>4</sup> es un resto alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado de 1 a 12 átomos de carbono.

## ES 2 441 729 T3

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

5

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

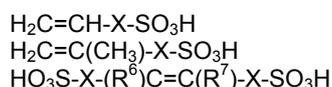


10 en la que de  $R^5$  a  $R^7$  con independencia entre sí significan -H, -CH<sub>3</sub>, un resto alquilo saturado lineal o ramificado de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alquilo saturado o insaturado una o varias veces, lineal o ramificado de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alquenoil sustituidos por -NH<sub>2</sub>, -OH o -COOH o significan -COOH o -COOR<sup>4</sup>, dicho R<sup>4</sup> significa un resto alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado de 1 a 12 átomos de carbono, y X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, elegido entre -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- en el que n es un número de 0 a 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- en el que k es un número de 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- y -C(O)-NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>1</sub>-.

15

Entre estos monómeros son preferidos los de las fórmulas:

20



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

30

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

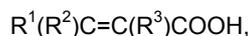
35 Se toman en consideración como monómeros iónicos o no iónicos adicionales los compuestos que tienen insaturaciones etilénicas. La cantidad de estos monómeros iónicos o no iónicos adicionales dentro de los polímeros empleados se sitúa en menos del 20 % en peso, porcentaje referido al peso del polímero. Los polímeros que pueden utilizarse con preferencia especial contienen solamente monómeros de la fórmula  $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$  y monómeros de la fórmula  $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$ .

40

Resumiendo pueden utilizarse con preferencia especial los copolímeros de:

i) carboxílicos insaturados de la fórmula:

45



en la que de  $R^1$  a  $R^3$  con independencia entre sí significan -H, -CH<sub>3</sub>, 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 -NH<sub>2</sub>, -OH o -COOH o significan -COOH o -COOR<sup>4</sup>, dicho R<sup>4</sup> significa un resto alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado de 1 a 12 átomos de carbono;

50

ii) monómeros que llevan grupos ácido sulfónico de la fórmula:

55



en la que de  $R^5$  a  $R^7$  con independencia entre sí significan -H, -CH<sub>3</sub>, 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 -NH<sub>2</sub>, -OH o -COOH o significan -COOH o -COOR<sup>4</sup>, dicho R<sup>4</sup> significa un resto alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado de 1 a 12 átomos de carbono, y X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, elegido entre -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- en el que n es un número de 0 a 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- en el que k es un número de 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- y -C(O)-NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>1</sub>-;

60

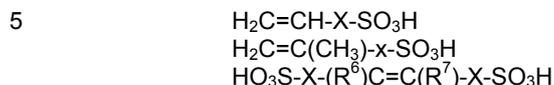
iii) eventualmente otros monómeros iónicos o no iónicos.

Otros copolímeros especialmente preferidos están formados por:

65

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

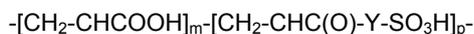
ii) uno o varios monómeros que contienen grupos ácido sulfónico de las fórmulas:



10 en las que  $\text{R}^6$  y  $\text{R}^7$  con independencia entre sí se eligen entre -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- en el que n es un número de 0 a 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-, en el que k es un número de 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- y -C(O)-NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),  
iii) eventualmente monómeros iónicos o no iónicos adicionales.

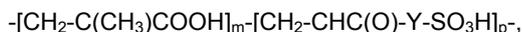
15 Los copolímeros pueden contener monómeros de los grupos i) y ii) y eventualmente del iii) en cantidades variables, pudiendo combinarse entre sí los componentes del grupo i) con los componentes del grupo ii) y con los componentes del grupo iii). Los polímeros especialmente preferidos poseen determinadas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

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



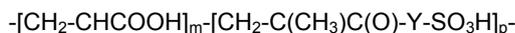
25 en la que m y p significan en cada caso un número entero comprendido entre 1 y 2000 e Y significa un grupo espaciador, que se elige entre restos hidrocarburo alifáticos sustituidos o sin sustituir, aromáticos o aromáticos sustituidos, que tienen de 1 a 24 átomos de carbono, siendo preferidos los grupos espaciadores, en los que Y significa -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> siendo n un número de 0 a 4, -O-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-, -NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- o -NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-

30 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

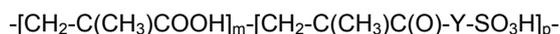


35 en la que m y p significan en cada caso un número entero comprendido entre 1 y 2000 e Y significa un grupo espaciador que se elige entre restos hidrocarburo alifáticos sustituidos o sin sustituir, restos aromáticos y aromáticos sustituidos, que tienen de 1 a 24 átomos de carbono, siendo preferidos los grupos espaciadores, en los que Y significa -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- en el que n es un número de 0 a 4, -O-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-, -NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- o -NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-

40 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

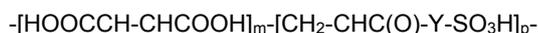


45 en la que m y p significan en cada caso un número entero comprendido entre 1 y 2000 e Y significa un grupo espaciador que se elige entre restos hidrocarburo alifáticos sustituidos o sin sustituir, restos aromáticos y aromáticos sustituidos, que tienen de 1 a 24 átomos de carbono, siendo preferidos los grupos espaciadores, en los que Y significa -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- en el que n es un número de 0 a 4, -O-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-, -NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- o -NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-, al igual que los copolímeros que contienen unidades estructurales de la fórmula



55 en la que m y p significan en cada caso un número entero comprendido entre 1 y 2000 e Y significa un grupo espaciador que se elige entre restos hidrocarburo alifáticos sustituidos o sin sustituir, restos aromáticos y aromáticos sustituidos, que tienen de 1 a 24 átomos de carbono, siendo preferidos los grupos espaciadores, en los que Y significa -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- en el que n es un número de 0 a 4, -O-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-, -NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- o -NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-

60 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

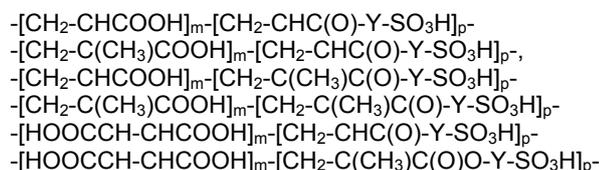


en la que m y p significan en cada caso un número entero comprendido entre 1 y 2000 e Y significa un grupo espaciador que se elige entre restos hidrocarburo alifáticos sustituidos o sin sustituir, restos aromáticos y aralifáticos, que tienen de 1 a 24 átomos de carbono, siendo preferidos los grupos espaciadores, en los que Y significa  $-(CH_2)_n-$  en el que n es un número de 0 a 4,  $-O-(C_6H_4)-$ ,  $-NH-C(CH_3)_2-$  o  $-NH-CH(CH_2CH_3)-$ . 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  $-O-(CH_2)_n-$  en el que n es un número de 0 a 4,  $-O-(C_6H_4)-$ ,  $-NH-C(CH_3)_2-$  o  $-NH-CH(CH_2CH_3)-$ .

Resumen son preferidos según la invención aquellos copolímeros que contienen unidades estructurales de las fórmulas siguientes:



en las que m y p significan en cada caso un número entero comprendido entre 1 y 2000 e Y significa un grupo espaciador que se elige entre restos hidrocarburo alifáticos sustituidos o sin sustituir, restos aromáticos y aromáticos sustituidos, que tienen de 1 a 24 átomos de carbono, siendo preferidos los grupos espaciadores, en los que Y significa  $-O-(CH_2)_n-$  en el que n es un número de 0 a 4,  $-O-(C_6H_4)-$ ,  $-NH-C(CH_3)_2-$  o  $-NH-CH(CH_2CH_3)-$ .

Los grupos ácido sulfónico de los polímeros pueden estar presentes total o parcialmente en forma neutralizada, es decir que el átomo de hidrógeno ácido de algunos o de todos los grupos ácido sulfónico se ha sustituido por iones metálicos, con preferencia por iones de metales alcalinos y en especial por iones sodio. Es preferida según la invención la utilización de copolímeros que contengan grupos ácido sulfónico parcial o totalmente neutralizados.

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

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

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

#### Blanqueantes

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 diperoxidodecanodioico.

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

decildiperoxibutano-1,4-dioico, el ácido N,N-tereftaloil-di(6-aminopercaproico).

5 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.

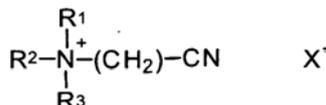
10 Son preferidos según la invención los detergentes o productos de limpieza que contienen del 1 al 35 % en peso, con preferencia del 2,5 al 30 % en peso, con preferencia especial del 3,5 al 20 % en peso y en especial del 5 al 15 % en peso de blanqueantes, con preferencia de percarbonato sódico.

15 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.

20 Activadores de blanqueo

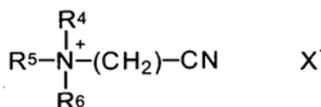
Los activadores de blanqueo se emplean en los detergentes y productos de limpieza para conseguir un mejor efecto blanqueante durante la limpieza a temperaturas de 60°C e inferiores. Como activadores de blanqueo pueden utilizarse compuestos, que en las condiciones de perhidrólisis generan ácidos peroxocarboxílicos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

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



40 en la que R<sup>1</sup> significa -H, -CH<sub>3</sub>, un resto alquilo o alqueno C<sub>2-24</sub>, un resto alquilo o alqueno C<sub>2-24</sub> sustituido por lo menos por un sustituyente del grupo -Cl, -Br, -OH, -NH<sub>2</sub>, -CN; un resto alquil- o alquenoil-arilo que tiene un resto alquilo C<sub>1-24</sub>, o un resto alquil- o alquenoil-arilo sustituido por un resto alquilo C<sub>1-24</sub> y por lo menos otro sustituyente sobre el anillo aromático; R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> con independencia entre sí se eligen entre -CH<sub>2</sub>-CN, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH(OH)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>3</sub>, -CH(OH)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> y -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>H en el que n es el número 1, 2, 3, 4, 5 ó 6 y X es un anión.

45 Es especialmente preferido un nitrilo catiónico de la fórmula:



50 en la que R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> con independencia entre sí se eligen entre -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>, además R<sup>4</sup> puede ser también -H y X es un anión, pero se aplica con preferencia que R<sup>5</sup> = R<sup>6</sup> = -CH<sub>3</sub> y en especial R<sup>4</sup> = R<sup>5</sup> = R<sup>6</sup> = -CH<sub>3</sub> y son especialmente preferidos los compuestos de las fórmulas (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>(+)</sup>CH<sub>2</sub>-CN X<sup>-</sup>, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>(+)</sup>CH<sub>2</sub>-CN X<sup>-</sup>, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>(+)</sup>CH<sub>2</sub>-CN X<sup>-</sup>, (CH<sub>3</sub>CH(CH<sub>3</sub>))<sub>3</sub>N<sup>(+)</sup>CH<sub>2</sub>-CN X<sup>-</sup> o (HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>(+)</sup>CH<sub>2</sub>-CN X<sup>-</sup> siendo especialmente preferido a su vez entre el grupo de estas sustancias el nitrilo catiónico de la fórmula (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>(+)</sup>CH<sub>2</sub>-CN X<sup>-</sup> en la que X<sup>-</sup> significa un anión elegido entre el grupo formado por el cloruro, bromuro, yoduro, hidrogenosulfato, metosulfato, p-toluenosulfonato (tosilato) y xilenosulfonato.

Como activadores de blanqueo pueden utilizarse también compuestos, que en 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 poliaciladas, en especial la tetraacetiltilenodiamina (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 tetraacetiltilenodiamina (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.

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

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; se emplean en las cantidades habituales, con preferencia en una cantidad inferior al 5 % en peso, en especial del 0,0025 % en peso al 1 % en peso y con preferencia especial del 0,01 % en peso al 0,25 % en peso, porcentaje referido en cada caso al peso total del producto que contiene activadores de blanqueo. Pero en caso especiales puede utilizarse incluso una cantidad mayor de activador de blanqueo.

#### Enzimas

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 preferencia en una cantidad total de  $1 \times 10^{-6}$  al 5 % en peso, referido a la proteína activa. La concentración de proteína puede determinarse mediante métodos ya conocidos, por ejemplo el procedimiento BCA o el procedimiento del biuret.

Entre las proteasas son preferidas las del tipo subtilisina. Son ejemplos de ello las subtilisinas BPN' y Carlsberg, la proteasa PB92, las subtilisinas 147 y 309, la proteasa alcalina del Bacillus lentus, la subtilisina DY y las enzimas termitasa, proteinasa K y las proteasas TW3 y TW7 que pertenecen al grupo de las subtilisinas, pero que en sentido estricto no pertenecen al grupo de las subtilisinas. La subtilisina Carlsberg puede adquirirse en su forma desarrollada ulterior con el nombre comercial de Alcalase<sup>®</sup> que suministra la empresa Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dinamarca.

La empresa Novozymes suministra las subtilisinas 147 y 309 con el nombre comercial de Esperase<sup>®</sup> y Savinase<sup>®</sup> respectivamente. De la proteasa del Bacillus lentus DSM 5483 se derivan variantes que se comercializan con el nombre de BLAP<sup>®</sup>.

Otras proteasas utilizables son por ejemplo las que la empresa Novozymes suministra con los nombres de Durazym<sup>®</sup>, Relase<sup>®</sup>, Everlase<sup>®</sup>, Nafizym, Natalase<sup>®</sup>, Kannase<sup>®</sup> y Ovozymes<sup>®</sup>, la empresa Genencor con los nombres comerciales de Purafect<sup>®</sup>, Purafect<sup>®</sup> OXP y Properase<sup>®</sup>, la empresa Advanced Biochemicals Ltd., Thane, India, con el nombre comercial de Protosol<sup>®</sup>, la empresa Wuxi Snyder Bioproducts Ltd., China, con el nombre comercial de Wuxi<sup>®</sup>, la empresa Amano Pharmaceuticals Ltd., Nagoya, Japón, con los nombres comerciales de

Proleather<sup>®</sup> y Protease<sup>®</sup> P y la empresa Kao Corp., Tokyo, Japón, con el nombre comercial de Proteinase K-16.

Los ejemplos de amilasas que pueden utilizarse según la invención son las  $\alpha$ -amilasas del *Bacillus licheniformis*, del *B. amyloliquefaciens*, del *B. stearothermophilus*, así como sus desarrollos posteriores mejorados para el uso en detergentes y productos de limpieza. La empresa Novozymes suministra la enzima del *B. licheniformis* con el nombre de Termamyl<sup>®</sup> y la empresa Genencor con el nombre de Purastar<sup>®</sup> ST. La empresa Novozymes suministra productos de desarrollo posterior de estas  $\alpha$ -amilasas con los nombres comerciales de Duramyl<sup>®</sup> y Termamyl<sup>®</sup> ultra, la empresa Genencor con el nombre de Purastar<sup>®</sup> OxAm y la empresa Daiwa Seiko Inc., Tokyo, Japón, con el nombre de Keistase<sup>®</sup>. La empresa Novozymes suministra la  $\alpha$ -amilasa del *B. amyloliquefaciens* con el nombre comercial de BAN<sup>®</sup> y también la empresa Novozymes suministra las variantes derivadas de la  $\alpha$ -amilasa del *B. stearothermophilus* con los nombres comerciales de BSG<sup>®</sup> y Novamyl<sup>®</sup>, también de la empresa Novozymes.

Por lo demás cabe destacar para esta finalidad la  $\alpha$ -amilasa del *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) y la ciclodextrinoglucanotransferasa (CGTasa) del *B. agaradherens* (DSM 9948).

Son también apropiados los desarrollos posteriores mejorados de la  $\alpha$ -amilasa del *Aspergillus niger* y de *A. oryzae* que la empresa Novozymes suministra con el nombre comercial de Fungamyl<sup>®</sup>. Otro producto comercial es por ejemplo la Amylase<sup>®</sup> LT.

Los productos de la invención pueden contener lipasas o cutinasas. Pertenecen a ellas, por ejemplo, las lipasas derivadas inicialmente de la *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) o sometidas a un desarrollo ulterior, en especial las que tienen la sustitución de aminoácidos D96L. La empresa Novozymes por ejemplo las suministra con los nombres comerciales de Lipolase<sup>®</sup>, Lipotase<sup>®</sup> Ultra, LipoPrime<sup>®</sup>, Lipozyme<sup>®</sup> y Lipex<sup>®</sup>. Pueden utilizarse también, por ejemplo, las cutinasas que inicialmente se aislaron del *Fusarium solani* pisi y de la *Humicola insolens*. Pueden utilizarse también las lipasas que por ejemplo la empresa Amano suministra con los nombres comerciales de Lipase<sup>®</sup> CE, Lipase<sup>®</sup> P, Lipase<sup>®</sup> B, o bien Lipase<sup>®</sup> CES, Lipase<sup>®</sup> AKG, *Bacillus* sp. Lipase<sup>®</sup>, Lipase<sup>®</sup> AP, Lipase<sup>®</sup> M-AP y Lipase<sup>®</sup> AML. La empresa Genencor suministra por ejemplo lipasas o cutinasas, cuyas enzimas de partida se aislaron inicialmente del *Pseudomonas mendocina* y del *Fusarium solani*. Otros productos comerciales importantes que se pueden mencionar son los preparados que primitivamente suministraba la empresa Gist-Brocades con los nombres de M1 Lipase<sup>®</sup> y Lipomax<sup>®</sup> y la empresa Meito Sangyo KK, Japón, con los nombres de Lipase<sup>®</sup> MY-30, Lipase<sup>®</sup> OF y Lipase<sup>®</sup> PL; también el producto Lumafast<sup>®</sup> que suministra la empresa Genencor.

Los productos de la invención pueden contener otras enzimas, que se agrupan en el término de hemicelulasas. Pertenecen a ellas por ejemplo las mananasas, las xantaliasas, las pectinaliasas (= pectinasas), las pectinaestearasas, las pectatoliasas, las xiloglucanasas (= xilanasas), las pululanasas y las  $\beta$ -glucanasas. Las mananasas apropiadas son por ejemplo las que suministra la empresa Novozymes con los nombres de Gamanase<sup>®</sup> y Pektinex<sup>®</sup> AR, la empresa AB Enzymes con el nombre de Rohapec<sup>®</sup> B1 L y la empresa Diversa Corp., San Diego, CA, EE.UU. con el nombre de Pyrolase<sup>®</sup>. La  $\beta$ -glucanasa obtenida del *B. subtilis* es la que suministra la empresa Novozymes con el nombre de Cereflo<sup>®</sup>.

Para incrementar el efecto blanqueante pueden utilizarse según la invención las oxidorreductasas, por ejemplo oxidasas, oxigenasas, catalasas, peroxidadas, como son las halo-, cloro-, bromo-, lignina-, glucosa- o manganeso-peroxidadas, dioxigenasas o laccasas (fenoloxidasas, polifenoloxidasas). Cabe mencionar como productos comerciales apropiados la Denilite<sup>®</sup> 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 sustratos (mediadores).

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.

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.

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.

5 Como alternativa, las enzimas pueden encapsularse para la forma de presentación sólida o líquida, por ejemplo por secado de atomización o por extrusión de la solución enzimática junto con un polímero con preferencia natural o bien incorporarse a una forma de presentación de tipo cápsula, por ejemplo aquellas, en las que las enzimas están ocluidas dentro de un gel solidificado, o en las cápsulas de tipo núcleo-cáscara, en las que el núcleo enzimático está forrado con una capa protectora de recubrimiento que es impermeable al agua, al aire y/o a los productos químicos. En las capas de recubrimiento pueden alojarse también los ingredientes activos adicionales, por ejemplo  
10 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.

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

Una proteína y/o enzima puede protegerse en especial durante el almacenaje contra el deterioro causado por ejemplo por la inactivación, la desnaturalización o la descomposición debidas por ejemplo a factores físicos, a la oxidación o la descomposición proteolítica. En la obtención microbiana de las proteínas y/o las enzimas es preferida  
20 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.

25 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  
30 proteasas e inhibidores peptídicos.

Otros estabilizadores enzimáticos son los aminoalcoholes, por ejemplo la mono-, di- trietanol- y -propanol-amina y sus mezclas, los ácidos carboxílicos alifáticos de hasta C<sub>12</sub>, 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  
35 grasos con grupos terminales cerrados. También algunos ácidos orgánicos empleados como sustancias soporte (builder) pueden utilizarse adicionalmente para estabilizar enzimas.

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  
40 cálcicas, por ejemplo el acetato cálcico o el formiato cálcico y las sales magnésicas.

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  
45 estabilizadores poliméricos son los polioxialquilenos C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> 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.

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

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  
55 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.

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  
60 enzimas.

Inhibidores de corrosión del vidrio

65

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

5 Un grupo preferido de compuestos, que pueden emplearse para impedir la corrosión del vidrio, es el formado por las sales insolubles de cinc.

10 Las sales insolubles de cinc en el sentido de esta forma de ejecución preferida son las sales de cinc que tienen una solubilidad como máximo de 10 gramos de sal de cinc por litro de agua a 20°C. Son ejemplos de sales de cinc insolubles especialmente preferidas según la invención el silicato de cinc, el carbonato de cinc, el óxido de cinc, el carbonato básico de cinc ( $Zn_2(OH)_2CO_3$ ), el hidróxido de cinc, el oxalato de cinc, el monofosfato de cinc ( $Zn_3(PO_4)_2$ ) y el pirofosfato de cinc ( $Zn_2(P_2O_7)$ ).

15 Los compuestos de cinc mencionados se emplean con preferencia en cantidades que equivalen a contenidos de iones cinc en el producto comprendidas entre el 0,02 y el 10 % en peso, con preferencia entre el 0,1 y el 5,0 % en peso y en especial entre el 0,2 y el 1,0 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al producto que contiene los inhibidores de corrosión del vidrio. El contenido exacto de sal de cinc o de sales de cinc dentro del producto dependerá por naturaleza del tipo de las sales de cinc: cuanto menos soluble sea la sal de cinc empleada, tanto  
20 mayor deberá ser su concentración dentro de los productos.

Dado que las sales insolubles de cinc permanecen inalterables durante el proceso de lavado en el lavavajillas, el tamaño de partícula de dichas sales será un criterio a tener en cuenta, para que dichas sales no se adhieran sobre la vajilla de vidrio ni sobre partes de la máquina. Son preferidos los productos, que contienen sales insolubles de  
25 cinc de un tamaño de partícula inferior a 1,7 milímetros.

Si el tamaño de partícula máximo de las sales insolubles de cinc es inferior a 1,7 mm, entonces no habrá que temer la presencia de restos insolubles en la máquina lavavajillas. La sal insoluble de cinc tiene con preferencia un tamaño medio de partícula situado claramente por debajo de este valor, con el fin de seguir minimizando el riesgo de restos  
30 insolubles, por ejemplo un tamaño medio de partícula inferior a 250  $\mu m$ . Lo dicho se aplica con mayor razón cuanto menos soluble sea la sal de cinc. Además, la eficacia inhibidora de la corrosión del vidrio aumenta a medida que disminuye el tamaño de las partículas. Cuando las sales de cinc tengan muy mala solubilidad, entonces el tamaño medio de partícula se situará con preferencia por debajo de 100  $\mu m$ . En el caso de sales todavía menos solubles, el tamaño podrá ser todavía menor; por ejemplo, en el caso del óxido de cinc difícilmente soluble, son preferidos los  
35 tamaños medios de partícula inferiores a 60  $\mu m$ .

Otro grupo preferido de compuestos es el formado por las sales de magnesio y/o de cinc de por lo menos un ácido orgánico monomérico y/o polimérico. Estos compuestos hacen que no se alteren por corrosión las superficies de la vajilla de vidrio incluso después de una utilización repetida, en especial no provocan turbideces, estrías (ráfagas), rayado ni el irisado (tornasolado) de las superficies de vidrio.

Aunque pueden utilizarse todas las sales de magnesio y/o de cinc de ácidos orgánicos monoméricos y/o poliméricos, está claro que son preferidas las sales de magnesio y/o de cinc de ácidos orgánicos monoméricos y/o poliméricos elegidos entre los grupos de los ácidos dicarboxílicos saturados o insaturados lineales, los ácidos monocarboxílicos saturados o insaturados ramificados, los ácidos monocarboxílicos saturados o insaturados, los ácidos mono-, di- o tricarboxílicos aromáticos, los ácidos de azúcar, los hidroxiaácidos, los oxoácidos, los aminoácidos y/o los ácidos carboxílicos poliméricos.

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

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

En el contexto de la presente invención, el contenido de sal de cinc dentro de los productos de limpieza se sitúa con preferencia entre el 0,1 y el 5 % en peso, sobre todo entre el 0,2 y el 4 % en peso y en especial entre el 0,4 y el 3 % en peso, o bien el contenido de cinc en forma oxidada (calculado como  $Zn^{2+}$ ) entre el 0,01 y el 1 % en peso, con

preferencia entre el 0,02 y el 0,5 % en peso y en especial entre el 0,04 y el 0,2 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso del producto que contiene al inhibidor de corrosión del vidrio.

#### Inhibidores de corrosión

5 Los inhibidores de corrosión sirven para proteger la vajilla o incluso la máquina lavadora, teniendo una importancia especial para el sector de las máquinas lavavajillas los productos de protección de la plata. Pueden utilizarse todos los compuestos ya conocidos por el estado de la técnica. En general pueden utilizarse agentes de protección de la plata elegidos sobre todo entre el grupo de los triazoles, los benzotriazoles, los bisbenzotriazoles, los aminotriazoles, los alquilaminotriazoles y las sales y complejos de metales de transición. Se emplearán con preferencia especial el benzotriazol y/o los alquilaminotriazoles. Como ejemplos de los 3-amino-5-alquil-1,2,4-triazoles empleados con preferencia según la invención cabe mencionar los que resultan de tomar como alquil: el propil, butil, pentil, heptil, octil, nonil, decil, undecil, dodecil, isononil, alquil de ácido versático-10, fenil, p-tolil, (4-tert-butil-fenil), (4-metoxifenil), (2-, 3-, 4-piridil), (2-tienil), (5-metil-2-furil), (5-oxo-2-pirrolidinil). En los productos para máquinas lavavajillas se emplean con preferencia los 3-amino-5-alquil-1,2,4-triazoles o sus sales fisiológicamente compatibles en una concentración del 0,001 al 10 % en peso, con preferencia del 0,0025 al 2 % en peso, con preferencia especial del 0,01 al 0,04 % en peso. Los ácidos preferidos para la formación de sales son el ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido carbónico, ácido sulfuroso, los ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo los ácidos acético, glicólico, cítrico, succínico. Son muy especialmente eficaces los 5-pentilo, 5-heptilo, 5-nonilo, 5-undecilo, 5-isononilo, 5-(alquil de ácido versático-10)-3-amino-1,2,4-triazoles y las mezclas de estos compuestos.

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

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

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

Los complejos metálicos en el sentido de la invención son compuestos formados por un átomo central y uno o varios ligandos y eventualmente además uno o varios de los aniones mencionados anteriormente. El átomo central es uno de los metales mencionados antes en uno de los estados de oxidación ya mencionados. Los ligandos son moléculas neutras o aniones, que pueden tener uno o varios "dientes"; el término "ligando" en el sentido de la invención se ha descrito con detalle p.ej. en el diccionario "Römpp Chemie Lexikon", editorial Georg Thieme, Stuttgart/Nueva York, 9ª edición, 1990, página 2507. Si la carga del átomo central de un complejo metálico y la carga del o de los ligandos no se complementan a cero, entonces, en función de si existe un exceso de carga catiónico o aniónico, para equilibrar la carga será necesario uno o varios aniones de los mencionados anteriormente o uno o varios cationes, p.ej. iones sodio, potasio, amonio. Los secuestrantes apropiados son p.ej. el citrato, el acetilacetato o el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato.

La definición corriente en química del "estado de oxidación" se encontrará p.ej. en el diccionario "Römpp Chemie Lexikon", editorial Georg Thieme, Stuttgart/Nueva York, 9ª edición, 1991, página 3168.

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

Estas sales metálicas o complejos metálicos son por lo general productos comerciales, que pueden utilizarse sin limpieza previa en los detergentes o productos de limpieza con el fin de proteger la plata contra la corrosión. Es

idónea p.ej. la mezcla ya conocida de la fabricación del  $\text{SO}_3$  (proceso de contacto), formada por el vanadio pentavalente y tetravalente ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_4$ ) y también el sulfato de titanilo  $\text{TiOSO}_4$  resultante de diluir una solución de  $\text{Ti}(\text{O}_4)_2$ .

5 Las sustancias activas redox inorgánicas, en especial las sales o complejos metálicos, están con preferencia recubiertos, es decir, están completamente revestidos con una material impermeable al agua pero fácilmente soluble a las temperaturas de lavado, con el fin de impedir su descomposición u oxidación prematuras durante el almacenado. Los materiales preferidos de recubrimiento, que se aplican por procedimientos ya conocidos, por ejemplo por el procedimiento de recubrimiento con masa fundida de Sandwik practicado en la industria alimentaria, son las parafinas, las microceras, las ceras de origen natural, como la cera de carnauba, la cera de candelilla, la cera de abejas, los alcoholes de punto de fusión elevado, por ejemplo el hexadecanol, los jabones y los ácidos grasos. Para ello el material de recubrimiento, que es sólido a temperatura ambiente, se aplica en estado fundido sobre el material a recubrir, p.ej. centrifugando el material de partícula fina a recubrir en una corriente continua a través de una zona de nebulización del material de recubrimiento fundido, generada también en continuo. El punto de fusión tiene que elegirse de manera que el material de recubrimiento se disuelva fácilmente o se funda rápidamente durante el tratamiento de la plata. De modo ideal, el punto de fusión debería situarse entre  $45^\circ\text{C}$  y  $65^\circ\text{C}$  y con preferencia entre  $50^\circ\text{C}$  y  $60^\circ\text{C}$ .

20 Las sales y/o complejos metálicos mencionados estarán presentes en los productos de limpieza con preferencia en una cantidad comprendida entre el 0,05 y el 6 % en peso, en especial entre el 0,2 y el 2,5 % en peso, porcentajes referidos al peso total del producto que contiene el inhibidor de corrosión.

#### Desintegrantes

25 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 Römpf (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.

40 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.

45 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  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$  y desde el punto de vista forma constituye un  $\beta$ -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.

65 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  $\mu\text{m}$ , se sitúan con preferencia por lo menos hasta un 90 % en peso entre 300 y 1600  $\mu\text{m}$  y en especial por lo menos hasta un 90 % en peso entre 400 y 1200  $\mu\text{m}$ . 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 Arbocel<sup>®</sup> 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  $\mu\text{m}$  y pueden compactarse por ejemplo para formar granulados de un tamaño medio de partícula de 200  $\mu\text{m}$ .

Como desintegrantes preferidos, con preferencia un desintegrante basado en celulosa, con preferencia en forma granulada, cogrulada 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<sup>®</sup> 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.

#### 55 Fragancias

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, lilial y bourgeonal; pertenecen al grupo de las cetonas p.ej. las yononas,  $\alpha$ -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. 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, gálbano y láudano y también esencia de azahar, neroliol, esencia de pieles de naranja y esencia de madera de sándalo.

La descripción general de los perfumes utilizables (ver párrafos anteriores) define en general los diferentes grupos de sustancias a las que pertenecen las fragancias. Para que sea perceptible, la fragancia tiene que ser volátil, en este sentido, aparte de la índole de los grupos funcionales y de la estructura del compuesto químico, desempeña también un papel importante el peso molecular. En efecto, la mayoría de las fragancias tienen pesos moleculares de aprox. 200 daltones, mientras que los pesos moleculares de 300 daltones y superiores constituyen más bien una excepción. Debido a las diferentes volatilidades de las fragancias, el aroma de un perfume compuesto por una o varias fragancias varían durante la evaporación, es decir, cabe distinguir entre las sensaciones olfativas de tipo "nota dominante" (nota inicial) ("top note"), la "nota central o cuerpo" ("middle note" o "body") y la "nota base" (nota final) ("end note" o "dry out"). La percepción del olor depende en gran manera de la intensidad de dicho olor, la nota dominante de un perfume o fragancia no está formada solo por compuestos muy volátiles, mientras que la nota de base en su mayor parte está formada por fragancias menos volátiles, es decir, más persistentes. En el momento de componer un perfume se pueden anclar las fragancias más volátiles por ejemplo en determinados fijadores, con lo cual se impide que se evaporen con demasiada rapidez. Con la siguiente división de las fragancias en "muy volátiles" o "persistentes" no se afirma, pues, nada sobre la impresión olfativa ni sobre si la fragancia en cuestión se percibe como nota dominante o como nota central.

Las fragancias semipersistentes, que pueden utilizarse en el contexto de la presente invención, son por ejemplo los aceites etéreos, por ejemplo la esencia de raíces de angélica, de anís, de flores de árnica, de albahaca, de pimienta (bay), de bergamota, de flores de champaca, de abeto blanco (pinabete), de piña de abeto blanco, de elemí, de eucalipto, de hinojo, de hojas de abeto rojo, de gálbano, de geranio, de hierba de jengibre, de madera de guayacol, de bálsamo de gurrjun, de inmortal (helicriso), de ho, de jengibre, lirio, cayeput, ácoro (cálamo aromático), manzanilla, alcanfor, canaga, cardamomo, casia, hojas de pino, bálsamo de copaiba, cilantro, menta rizada, comino (alcaravea), cumina, lavanda (espliego), limonero, limero dulce (lima), mandarina, melisa, semillas de abelmosco, mirra, clavel, neroli, niauli, olíbano, naranja, orégano, palmarrosa, patchuli, bálsamo de Perú, petitgrain, pimienta, menta piperita, pimienta de Jamaica, pino, rosa, romero, madera de sándalo, apio, espliego, anís estrellado, trementina, tuya, tomillo, verbena, vetiver, bayas de enebro, ajeno (absintio), wintergreen (pirola), ilang-ilang, hisopo, canela, hojas de canela, citronela, limón, ciprés. Pero en el contexto de la presente invención pueden utilizarse también como fragancias o mezclas de fragancias persistentes, es decir, como aromas, las fragancias sólidas o de punto de ebullición elevado, de origen natural o sintético. Pertenecen a estos compuestos las sustancias que se mencionan a continuación y las mezclas de las mismas: la ambretólida,  $\alpha$ -amilcinamaldehído, anetol, anisalaldehído, alcohol del anís, anisol, antranilato de metilo, acetofenona, bencilacetona, benzaldehído, benzoato de etilo, benzofenona, alcohol bencílico, acetato de bencilo, benzoato de bencilo, formiato de bencilo, valerianato de bencilo, borneol, acetato de bornilo,  $\alpha$ -bromoestireno, n-decicaldehído, n-dodecicaldehído, eugenol, éter metílico de eugenol, eucaliptol, farnesol, fencon, acetato de fenquilo, acetato de geraniol, formiato de geraniol, heliotropina, heptinocarboxilato de metilo, heptaldehído, éter de dimetilo de hidroquinona, hidroxicinamalaldehído, alcohol hidroxicinámico, indol, irona, isoeugenol, éter metílico de isoeugenol, isosafrol, jazmona, alcanfor, carvacrol, carvona, éter metílico de p-cresol, cumarina, p-metoxiacetofenona, metil-n-amilcetona, metilantranilato de metilo, p-metilacetofenona, metilchavicol, p-metil-quinolina, metil- $\beta$ -naftilcetona, metil-n-nonilacetaldéhído, metil-n-nonilcetona, muscona, éter etílico de  $\beta$ -naftol, éter metílico de  $\beta$ -naftol, nerol, nitrobenzono, n-nonilaldehído, alcohol nonílico, n-octilaldehído, p-oxi-acetofenona, pentadecanolida, alcohol  $\beta$ -feniletílico, dimetilacetal del fenilacetaldéhído, ácido fenilacético, pulegona, safrol, salicilato de isoamilo, salicilato de metilo, salicilato de hexilo, salicilato de ciclohexilo, santalol, escatol, terpineol, timeno, timol,  $\gamma$ -undelactona, vainilina, aldehído verátrico, aldehído cinámico, alcohol cinámico, ácido cinámico, cinamato de etilo, cinamato de bencilo. Pertenecen a las fragancias más volátiles en especial las fragancias de punto de ebullición más bajo, de origen natural o sintético, que pueden utilizarse a título individual o en forma de mezclas. Son ejemplos de fragancias muy volátiles los isotiocianatos de alquilo (esencias de alquil-mostaza), la butadiona, limoneno, linalool, acetato y propionato de linalilo, mentol, mentona, metil-n-heptenona, felandreno, fenilacetaldéhído, acetato de terpinilo, citral, citronelal.

Las fragancias pueden procesarse directamente, pero puede ser ventajoso depositarlas sobre un material soporte que proporcione un aroma más prolongado gracias a una liberación más lenta. Han dado buenos resultados como materiales soportes de este tipo por ejemplo las ciclodextrinas, además los complejos de fragancia-ciclodextrina pueden recubrirse adicionalmente con otros auxiliares.

#### Colorantes

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.

5 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  
10 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  
15 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.

20 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  
25 como las mezclas de estos con colorantes azules adecuados. Como colorantes adicionales pueden utilizarse el Pigmosol® Azul 6900 (CI 74160), Pigmosol® Verde 8730 (CI 74260), Basonyl® 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 12219-32-8, CI Acid Blue 221), Nylosan® Amarillo N-7GL SGR (CAS 61814-57-1, CI Acid yellow 218) y/o Sandolan® Azul (CI Acid blue 182, CAS 12219-26-0).

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  
35 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.

40 Como electrolitos del grupo de las sales inorgánicas puede utilizarse un gran número de las sales más diversas. Los cationes preferidos son los de los metales alcalinos y alcalinotérreos, los aniones preferidos son los halogenuros y los sulfatos. Desde el punto de vista de la técnica de producción es preferida la utilización del NaCl o  $MgCl_2$  en los detergentes o productos de limpieza.

45 Para ajustar el pH del detergente o producto de limpieza al valor o intervalo deseado, puede ser indicado utilizar un agente de ajuste de pH. Pueden utilizarse para ello todos los ácidos y bases conocidos, en el supuesto de que su utilización no esté prohibida por razones de índole técnica ni ecológica o por razones de protección del usuario. Normalmente la cantidad de estos agentes de ajuste de pH no superan el 1 % en peso total de la formulación.

50 Como inhibidores de espumación se toman en consideración entre otros los jabones, aceites, grasas, parafinas y aceites de silicona, que eventualmente pueden haberse incorporado a materiales soporte. Como materiales soporte son idóneos por ejemplo las sales inorgánicas de tipo carbonatos o sulfatos, los derivados de celulosa, los silicatos o las mezclas de los materiales recién nombrados. Los productos preferidos en el contexto de la presente solicitud  
55 contienen parafinas, con preferencia parafinas lineales (n-parafinas) y/o siliconas, con preferencia siliconas polímeras lineales, que se ajustan a la estructura siguiente:  $(R_2SiO)_x$  y se denominan aceites de silicona. Estos aceites de silicona son normalmente líquidos transparentes, incoloros, neutros, inodoros, hidrófobos, sus pesos moleculares se sitúan entre 1000 y 150.000 y sus viscosidades entre 10 y 1.000.000 mPa·s.

60 Son agentes antirredeposición idóneos, que se denominan también "soil repellents", por ejemplo los éteres de celulosa no iónicos, por ejemplo la metilcelulosa y metilhidroxipropilcelulosa que tenga una concentración de grupos metoxi del 15 al 30 % en peso y de grupos hidroxipropilo del 1 al 15 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso de los éteres de celulosa no iónicos así como los polímeros del ácido ftálico y del ácido tereftálico ya

conocidos por el estado de la técnica o bien sus derivados, en especial los polímeros de tereftalato de etileno y/o poli(tereftalato de etilenglicol) o los derivados aniónicos y/o no iónicos de los mismos. Entre ellos son especialmente preferidos los derivados sulfonados de los polímeros de ácido ftálico y de ácido tereftálico.

5 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.

10 15 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 mucilago, 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.

20 25 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.

30 35 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.

40 45 50 55 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.

60 65 Para impedir que se produzcan alteraciones molestas, debidas 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 dimetiloletilenurea.

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 polidialquil- 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 acuosos, 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, acetoniitrilo), compuestos de azufre (sulfuro de carbono, sulfóxido de dimetilo, sulfolano), compuestos nitro (nitrobenceno), 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.

5

### Ejemplos

En la figura 1 se muestra una forma de ejecución de la presente invención, en la que se ha formado un envase paralelepípedo por embutición profunda de PVA con un grosor de pared de 180 µm; su base (fondo), los cantos de la zona inferior del envase y los ángulos de la zona inferior del envase y parcialmente los cantos de la zona lateral del envase paralelepípedo se han llenado con una masa fundida detergente. Una vez llenado el envase con masa fundida y una vez solidificada la masa fundida se envase un detergente pulverulento, después se realiza la introducción de un componente en forma de gel. A continuación se cierra el envase llenado de este modo con una pieza de cierre en forma de lámina del mismo material que el envase y del mismo grosor de pared realizando un sellado en caliente. En la zona superior de la foto 1 se observa también una burbuja de aire. Con esta forma de ejecución puede lograrse un envase estabilizado que en lo esencial es paralelepípedo, que conserva en gran parte su forma paralelepípeda y que en especial está estabilizado en la zona inferior con la masa fundida solidificada.

10

15

En la foto 2 se muestra una forma de ejecución mejorada de la presente invención con los mismos productos envasados y los mismos materiales de envoltura que en la foto 1, pero, a diferencia de la foto 1, ahora la masa fundida ocupa todas las zonas de los ángulos y cantos del envase paralelepípedo, excepto el canto que rodea la abertura. Además, la pared lateral del paralelepípedo que se halla en la parte izquierda de la foto se ha llenado también por completo con la masa fundida, al igual que la cara opuesta. Con respecto a la forma de ejecución 1, esta forma de ejecución tiene la ventaja de que se logra una mayor estabilización. La forma de paralelepípedo se conserva mejor que en la foto 1. A través de la pared lateral frontal es todavía visible en la foto 2 el componente pulverulento del detergente o producto de limpieza envasado. A través de la burbuja situada en la parte superior puede verse también el componente pulverulento del detergente.

20

25

En la foto 3 se muestra otra forma de ejecución todavía más mejorada en lo que respecta a la estabilidad, a la forma y a la estabilidad de forma del envase paralelepípedo. Se emplea una vez más el mismo producto envasado y el mismo material de envoltura. Pero ahora aparte de los cantos y los ángulos del envase paralelepípedo se han dotado de masa fundida solidificada todas las paredes laterales del paralelepípedo. De este modo se ha dotado también de masa fundida solidificada incluso la zona del canto que rodea la abertura. En el interior del envase paralelepípedo se genera una forma de arte de masa fundida solidificada, en la que a continuación se alojan un polvo y un gel. El detergente pulverulento que se aloja en ella es visible solamente a través de la burbuja de aire situada en la parte superior. Fundamentalmente no se establece ningún contacto entre el componente pulverulento y la lámina de envoltura. Se este modo puede evitarse el deterioro de la envoltura por fricción con el detergente pulverulento. Además se excluye por completo la penetración del polvo entre la lámina y la masa fundida, a diferencia de lo que ocurre en las fotos 1 y 2.

30

35

40

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para la fabricación de detergentes o productos de limpieza en porciones, que consta de los pasos siguientes:
- a) moldear un material soluble en agua para formar un envase (recipiente) con por lo menos una abertura, un canto que rodea esta abertura y por lo menos otro ángulo y/o canto;
- b) envasar una masa fundida detergente o limpiadora y solidificar la masa fundida;
- 10     c) llenar el envase con por lo menos otro detergente o producto de limpieza; y
- d) confeccionar el envase lleno,
- caracterizado porque el envase formado en el paso a) se llena en el paso b) con la masa fundida de tal manera que por lo menos el o los demás ángulos y/o cantos del envase se llenen por lo menos parcialmente con la masa fundida solidificada.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso c) se envase un componente pulverulento adicional del detergente y/o producto de limpieza.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el moldeo del paso a) se realiza por embutición profunda.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizado porque el paso b) se ejecuta de tal manera que la masa fundida una vez solidificada ocupa en lo esencial exclusivamente la zona del o de los demás ángulos y/o cantos.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizado porque el paso b) se ejecuta de tal manera que la masa fundida solidificada ocupa también las demás zonas del envase formado en el paso a) distintos del o de los demás ángulos y/o cantos.
- 30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones de 1 a 5, caracterizado porque en el paso a) se forma un envase con una superficie de base (fondo) poligonal, con preferencia un envase prismático, con preferencia especial un envase paralelepípedo.
- 35 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el paso a) se ejecuta de tal manera que se forme un envase paralelepípedo y en el paso b) aparte del o de los demás ángulos y/o cantos se llene o se llenen también con la masa fundida solidificada por lo menos parcialmente, en especial por completo por lo menos una pared lateral, con preferencia dos paredes laterales, con mayor preferencia dos paredes laterales opuestas, con mayor preferencia todavía las cuatro paredes laterales del envase paralelepípedo.
- 40 8. Procedimiento según la reivindicación 6 ó 7, caracterizado porque el paso b) se ejecuta de tal manera que la base del envase esté cubierta con la masa fundida solidificada.
- 45 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones de 1 a 8, caracterizado porque el paso b) se ejecuta de tal manera que por lo menos el 70 % del o de los demás ángulos y/o cantos, con preferencia por lo menos el 80%, con mayor preferencia por lo menos el 90 % y con mayor preferencia todavía el 100% se llene o se llenen con la masa fundida solidificada.
- 50 10. Detergente o producto de limpieza en porciones con las características siguientes:
- a) un envase de material soluble en agua con por lo menos una abertura rodeada por un canto y con por lo menos otro ángulo y/o canto;
- b) una masa fundida solidificada detergente o limpiadora, alojada en el envase, dicha masa fundida solidificada llena por lo menos el o los demás ángulos y/o cantos del envase por lo menos parcialmente;
- c) por lo menos otro detergente o producto de limpieza en la cavidad hueca que queda en el envase después de haber introducido la masa fundida solidificada; y
- 55     d) por lo menos un cierre, que cierra el envase por la o por las aberturas rodeadas por un canto,
- caracterizado porque en calidad de detergente y/o producto de limpieza adicional contiene un detergente o producto de limpieza pulverulento y opcionalmente uno o varios detergentes o productos de limpieza adicionales.
- 60 11. Detergente y/o producto de limpieza en porciones según la reivindicación 10, caracterizado porque la masa fundida solidificada se halla en lo esencial exclusivamente en la zona de los demás ángulos y/o cantos.
- 65 12. Detergente y/o producto de limpieza en porciones según la reivindicación 10, caracterizado porque la masa fundida solidificada ocupa también otras zonas del envase formado en el paso a) distintas del o de los demás ángulos y/o cantos.

13. Detergente y/o producto de limpieza en porciones según una de las reivindicaciones de 10 a 12, caracterizado porque el envase (recipiente) es un envase de base poligonal, con preferencia un envase prismático, con preferencia especial un envase paralelepípedo.
- 5 14. Detergente y/o producto de limpieza en porciones según la reivindicación 13, caracterizado porque el envase es paralelepípedo, en dicho envase paralelepípedo además del o de los demás ángulos y/o cantos están también cubiertos con la masa fundida solidificada por lo menos parcialmente, en especial por completo por lo menos una pared lateral, con preferencia dos paredes laterales, con mayor preferencia dos paredes laterales opuestas, con mayor preferencia todavía las cuatro paredes laterales.
- 10 15. Detergente y/o producto de limpieza en porciones según la reivindicación 13 ó 14, caracterizado porque la base (el fondo) del envase está cubierta con la masa fundida solidificada.
- 15 16. Detergente y/o producto de limpieza en porciones según una de las reivindicaciones de 10 a 15, caracterizado porque por lo menos el 70 % de los demás ángulos y/o cantos, con preferencia por lo menos el 80%, con mayor preferencia todavía por lo menos el 90 % y con preferencia especial el 100% de los demás ángulos y/o cantos se han llenado con de la masa fundida solidificada.
- 20 17. Detergente y/o producto de limpieza en porciones según una de las reivindicaciones de 10 a 16, caracterizado porque se presenta en forma de artículo de varias cámaras.

Foto n° 1

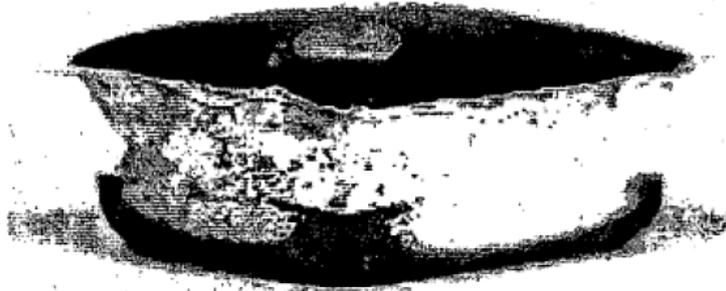


Foto n° 2

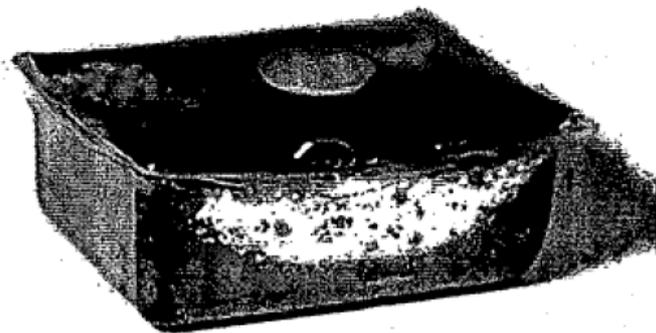


Foto n° 3

