

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 442 387**

51 Int. Cl.:

C11D 3/34 (2006.01)

C11D 1/722 (2006.01)

C11D 1/72 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.07.2005 E 05770951 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2013 EP 1781764**

54 Título: **Detergentes y productos de limpieza que contienen un abrillantador y aminoácidos azufrados**

30 Prioridad:

18.08.2004 DE 102004039921

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

11.02.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KESSLER, ARND;
PEGELOW, ULRICH;
NITSCH, CHRISTIAN y
GENTSCHEV, PAVEL**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 442 387 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

Detergentes y productos de limpieza que contienen un abrillantador y aminoácidos azufrados

- 5 La invención se refiere a un detergente o producto de limpieza, que contiene por lo menos una sustancia abrillantadora y por lo menos un aminoácido azufrado, a un procedimiento para la fabricación de este detergente o producto de limpieza y a la utilización del detergente o producto de limpieza como producto para máquinas lavavajillas.
- 10 La superficie de los cubiertos de plata se corroe por reacción con componentes del aire, formando finas capas de productos de corrosión. Estas capas provocan colores de interferencia o reducen el brillo de las superficies de plata. La formación de capas irisadas y negruzcas tiene lugar cuando los cubiertos de plata no se utilizan y se denomina habitualmente "deslustrado" (oxidación) de la plata.
- 15 También cuando los cubiertos de plata se lavan en el lavavajillas surgen repetidamente en la práctica problemas de tipo deslustrado y coloración fea de las superficies de la plata. La plata puede reaccionar en este caso con sustancias azufradas, disueltas o dispersadas en el baño de lavado, ya que cuando se lavan los cubiertos y la vajilla en las máquinas lavavajillas domésticas puede ocurrir que se incorporen al baño de lavado restos de comida y por lo tanto entre otros también mostaza, guisantes, huevo y compuestos azufrados diversos. Durante el lavado en el lavavajillas pueden aplicarse temperaturas mucho más elevadas y tiempos de contacto prolongados con los restos de comida
- 20 azufrados, que favorecen en mayor medida el deslustrado de la plata que cuando se realiza un fregado manual. Además, debido al proceso intensivo de limpieza del lavavajillas, la superficie de la plata se desengrasa por completo y por ello es más sensible al ataque de los agentes químicos.
- 25 Cuando se emplean productos de limpieza que contienen cloro activo puede evitarse en gran manera el deslustrado causado por los compuestos azufrados, porque estos compuestos por oxidación de los grupos funcionales sulfurosos se convierten en una reacción secundaria en sulfonas o sulfatos.
- 30 El problema del deslustrado de la plata vuelve a estar de actualidad porque como alternativa a los compuestos de cloro activo se han utilizado compuestos de oxígeno activo, por ejemplo perborato sódico o percarbonato sódico, que sirven para eliminar suciedades blanqueables, por ejemplo manchas de té/incrustaciones de té, restos de café, colorantes de las verduras, restos de barra de carmín y similares.
- 35 Estos compuestos de oxígeno activo se utilizan junto con activadores de blanqueo sobre todo los detergentes modernos de la última generación de productos de limpieza para máquinas lavavajillas que tienen un bajo contenido de álcalis. Estos productos modernos están formados en general por los siguientes ingredientes funcionales: componente sustancia soporte (builder) (secuestrante/dispersante), vehículo alcalino, sistema de blanqueo (blanqueante + activador de blanqueo), enzimas y tensioactivos.
- 40 Las superficies de plata reaccionan de modo fundamentalmente más sensible frente a los parámetros cambiados de las formulaciones de la nueva generación de productos de limpieza libres de cloro activo, que tienen valores de pH más bajos y agentes de blanqueo de tipo oxígeno activo. Durante el lavado en la máquina lavavajillas, estos productos liberan en el curso del lavado el agente blanqueante propiamente dicho, el peróxido de hidrógeno u oxígeno activo. La acción blanqueante de los productos de limpieza que contienen oxígeno activo se intensifica con activadores de blanqueo, de modo que se consigue un buen efecto de blanqueo incluso a temperaturas bajas. En presencia
- 45 de estos activadores de blanqueo se forma como compuesto intermedio reactivo el ácido peracético. En estas condiciones cambiadas de lavado y en presencia de la plata se forman sobre las superficies de la plata no solo depósitos sulfurosos, sino también depósitos con preferencia de tipo óxido debidos al ataque oxidante de los compuestos intermedios de tipo peróxido u oxígeno activo. En presencia de concentraciones elevadas de sal pueden formarse además depósitos de tipo cloruro. El deslustrado de la plata se intensifica además cuando la dureza del agua residual es elevada durante el proceso de lavado.
- 50 Evitar la corrosión de la plata se ha convertido ya en el tema de numerosas publicaciones del sector del lavado en máquinas lavavajillas. Como agentes anticorrosivos para la plata se utilizan en muchos casos los benzotriazoles.
- 55 Por la patente británica GB 1 131 738 se conocen productos alcalinos para máquinas lavavajillas, que como inhibidores de la corrosión de la plata contienen benzotriazoles. En la patente americana US 3 549 539 se describen productos lavavajillas muy alcalinos, utilizables en máquinas, que como oxidante contienen entre otros el perborato y un activador de blanqueo orgánico. Como producto para evitar el deslustrado se recomiendan aditivos también de benzotriazol e incluso el cloruro de hierro (III). En las patentes europeas EP 135226 y EP 135227 se describen
- 60 productos para máquinas lavavajillas débilmente alcalinos que contienen compuestos peroxi y activadores y que, como agentes protectores de la plata, pueden contener benzotriazoles y ácidos grasos. En la solicitud GB 1 400 444 se describen granulados, que pueden utilizarse en polvos de tensioactivos y que entre otros contienen benzotriazoles como inhibidores de corrosión.
- 65 Pero cuando las dureza del agua son elevadas (p.ej. 21º dH), entonces el efecto anticorrosivo de los benzotriazoles

ya no es suficiente. La vajilla adquiere una coloración fea y se forman depósitos de aspecto desagradable. Además, los benzotriazoles tienden a oxidarse en la fase sólida de las tabletas de productos lavavajillas y a provocar coloraciones amarillas.

5 Con la utilización de cisteína/cistina en lugar de los benzotriazoles pueden soslayarse los inconvenientes recién mencionados.

10 Por ejemplo, en el documento WO 96/41860 se describe la fabricación de un granulado que contiene enzimas y, como agente protector de la plata, contiene cistina. Los granulados enzimáticos pueden utilizarse para la fabricación de productos de limpieza sólidos, en especial divididos en partículas.

15 En el documento WO 96/37596 se describe un producto para limpiar vajillas, que contiene cistina como agente protector de la plata. En el documento WO 94/07891 se describe la utilización de cisteína como inhibidor de corrosión en un producto débilmente alcalino para máquinas lavavajillas.

20 Pero como los agentes protectores de la plata conocidos por el estado de la técnica no siempre satisfacen las exigencias de los usuarios, sigue habiendo demanda de nuevos productos protectores de la plata, mejorados, aptos para la utilización en máquinas lavavajillas o de combinaciones de agentes protectores de la plata que tengan efectos sinérgicos.

25 Es objeto de la presente invención proporcionar un detergente o producto de limpieza que reprima la corrosión de la plata y de este modo permita conservar en buen estado la vajilla o cubertería de plata, sin que presente coloraciones negruzcas ni azuladas ni depósitos de productos de corrosión. El producto debería tener además propiedades óptimas de lavado y limpieza y ser superior a los productos del estado de la técnica no solo en su poder detergente y limpiador sino también en su protección anticorrosiva de la plata.

30 De modo sorprendente ahora se ha encontrado que el efecto protector de la plata de los aminoácidos azufrados cisteína, cistina y metionina en combinación con determinadas sustancias abrillantadoras es superior al efecto protector de la plata que tienen los aminoácidos azufrados e incluso los benzotriazoles.

35 Es objeto de la presente invención un detergente o producto de limpieza que contiene:

a) por lo menos una sustancia abrillantadora del grupo de:

35 a') los hidroxiéteres mixtos y

a") los copolímeros de monómeros que contienen ácidos sulfónicos y

b) por lo menos un aminoácido azufrado del grupo de la metionina, cisteína y cistina.

40 Los detergentes o productos de limpieza de la invención, que aparte de por lo menos uno de los aminoácidos azufrados contienen hidroxiéteres mixtos y/o copolímeros de monómeros que contienen ácidos sulfónicos, despliegan un efecto protector de la plata netamente mayor que los detergentes o productos de limpieza de la misma formulación, pero que no contienen los compuestos abrillantadores recién mencionados.

45 El efecto anticorrosivo de la plata de la invención se observa dentro de una amplia gama de formulaciones de productos para máquinas lavavajillas, p.ej. en presencia de sistemas de sustancias soporte (builder), que en su mayor parte están formados por el citrato, o de sistemas basados en citrato y policarboxilato, sistemas de sustancias soporte (builder) sin fosfatos o incluso en presencia de sustancias soporte (builder) con fosfatos. También el sistema alcalino puede variarse dentro de amplios márgenes, p.ej. sosa (carbonato sódico)/hidrogenocarbonato, disilicato o sosa/disilicato.

50 Es objeto de la presente invención un detergente o producto de limpieza que contiene:

a) por lo menos una sustancia abrillantadora del grupo de:

55 a') los hidroxiéteres mixtos y

a") los copolímeros de monómeros que contienen ácidos sulfónicos y

b) por lo menos un aminoácido azufrado del grupo de la metionina, cisteína y cistina y

c) los sistemas de sustancias soporte (builder) basados en citrato y/o policarboxilato,

60 Dichos sistemas contienen del 20 al 60 % en peso, con preferencia 25 al 55 % en peso, en especial del 30 al 50 % en peso de citrato y del 5 al 60 % en peso, con preferencia del 15 al 55 % en peso y en especial del 25 al 50 % en peso de policarboxilato, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto.

Es también objeto de la presente invención un detergente o producto de limpieza que contiene:

65 a) por lo menos una sustancia abrillantadora del grupo de:

- a') los hidroxiéteres mixtos y
 a") los copolímeros de monómeros que contienen ácidos sulfónicos y
 b) por lo menos un aminoácido azufrado del grupo de la metionina, cisteína y cistina y
 c) los sistemas de sustancias soporte (builder) basados en fosfatos,

5 en los que del 5 al 65 % en peso, con preferencia del 15 al 60 % en peso, con preferencia especial del 25 al 55 % en peso y en especial del 25 al 50 % en peso de fosfato, porcentajes referidos al peso total del producto.

10 Con respecto a los benzotriazoles, los aminoácidos azufrados se caracterizan por una mayor estabilidad. Son ecológicamente inocuos y, dado que su efecto puede intensificarse con las sustancias abrillantadoras antes mencionadas, pueden utilizarse en los detergentes o productos de limpieza en cantidades sustancialmente menores que los benzotriazoles.

15 Se entiende aquí por el término "aminoácidos azufrados" no solo los ácidos, sino también sus sales y ésteres. Se emplean con preferencia los halohidratos de ácidos, las sales de metales alcalinos y alcalinotérreos, de aluminio, cinc, silicio y los ésteres de los ácidos. Son especialmente preferidas las sales del ácido clorhídrico, las sales sódicas, potásicas, magnésicas, cálcicas y de cinc así como los ésteres de alquilo de los ácidos.

20 Es también objeto de la presente invención la utilización de un detergente o producto de limpieza de la invención como producto para la limpieza en máquinas lavavajillas.

Sustancias abrillantadoras a)

25 Los detergentes o productos de limpieza de la invención contienen por lo menos una sustancia abrillantadora del grupo de los hidroxiéteres mixtos a') y los copolímeros de monómeros que contienen ácidos sulfónicos a"). Estos compuestos despliegan efectos sinérgicos con los aminoácidos azufrados empleados. Con la combinación de la o de las sustancias abrillantadoras y del o de los aminoácidos azufrados se consigue una protección anticorrosiva de la plata que supera netamente la de los productos convencionales de protección de la plata. La cantidad ponderal de sustancia abrillantadora es con preferencia del 0,01 al 80 % en peso, sobre todo del 0,5 al 65 % en peso, con preferencia especial del 0,8 al 50 % en peso, con preferencia muy especial del 1,1 al 35 % en peso y en especial del 1,4 al 20 % en peso, porcentajes referidos al peso total del producto.

Hidroxiéteres mixtos a')

35 En una forma de ejecución del procedimiento de la invención se utilizan como sustancia abrillantadora los hidroxiéteres mixtos. Los hidroxiéteres mixtos pueden combinarse como sustancia única entre las sustancias abrillantadoras mencionadas en el apartado a) con el o los aminoácidos azufrados, sin embargo es preferida también la combinación con otra sustancia abrillantadora del grupo a).

40 El detergente o producto de limpieza de la invención contiene con preferencia hidroxiéteres mixtos en una cantidad del 0,5 al 15 % en peso, sobre todo del 1 al 12,5 % en peso, con preferencia especial del 1,5 al 10 % en peso, con preferencia muy especial del 2 al 8 % en peso y en especial del 2,5 al 6 % en peso, porcentajes referidos al peso total del producto. En este intervalo se observan los mayores efectos sinérgicos entre los hidroxiéteres mixtos y los aminoácidos azufrados referidos a la protección de la plata.

45 Es especialmente preferida la utilización de los hidroxiéteres mixtos con unidades óxido de etileno-óxido de alquileo alternantes.

Como hidroxiéteres mixtos (a'), el producto contiene compuestos de la fórmula:



en la que

R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes y

55 R¹ significa un resto hidrocarburo saturado o insaturado, alifático o aromático, lineal o ramificado de 1 a 30 átomos de carbono o mezclas de los mismos,

R² significa un resto hidrocarburo saturado o insaturado, alifático o aromático, lineal o ramificado de 1 a 30 átomos de carbono, que contiene opcionalmente hasta 5 grupos funcionales hidroxilo y/o hasta 3 grupos funcionales éter,

R³ significa H o un resto metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-butilo, pero cuando x ≥ 2, entonces cada R³ puede adoptar un significado distinto y

60 x tiene valores mayores que 1,

y/o tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) con grupos terminales cerrados de la fórmula



65 en la que R¹ y R² significan restos hidrocarburo saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, lineales o ramifica-

dos 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-butilo, x adopta valores entre 1 y 30, k y j tienen valores entre 1 y 12, con preferencia entre 1 y 5. Cuando el valor de $x = 2$, entonces cada R^3 de la anterior fórmula $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)(CH_2)_jOR^2$ puede tener significados diferentes. R^1 y R^2 son con preferencia restos hidrocarburo saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, lineales o ramificados de 6 a 22 átomos de carbono, siendo especialmente preferidos los restos que tienen de 8 a 18 átomos de C. Para el resto R^3 son especialmente preferidos el H, $-CH_3$ o $-CH_2CH_3$. Los valores especialmente preferidos de x se sitúan entre 1 y 20, en especial entre 6 y 15.

Son especialmente preferidos los hidroxiéteres mixtos de la fórmula



en la que R^1 significa un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado de 4 a 18 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R^2 significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y x adopta valores entre 0,6 y 1,5 mientras que "y" tiene un valor por lo menos de 15.

Tal como se ha descrito previamente, cada R^3 de la fórmula anterior de los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) de grupos terminales cerrados puede adoptar significados diferentes, cuando $x = 2$. Por ello puede variar la unidad óxido de alquileo indicada entre corchetes. Si x adopta por ejemplo el valor 3, entonces el resto R^3 puede elegirse para formar unidades óxido de etileno ($R^3 = H$) u óxido de propileno ($R^3 = CH_3$), que pueden unirse entre sí en cualquier orden, por ejemplo (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) y (PO)(PO)(PO). Para x se ha elegido en este caso el valor 3 a título ilustrativo, pero puede adoptar perfectamente un valor mayor, en tal caso a medida que aumenta el valor de x aumenta también la amplitud de variación y se incluirán por ejemplo un número grande de grupos (EO) que se combinarán con un número más reducido de grupos (PO); o viceversa.

Los hidroxiéteres mixtos especialmente preferidos de la fórmula anterior tienen valores de $k = 1$ y de $j = 1$, con la cual se simplifica la forma anterior para dar la siguiente:



En la fórmula citada en último lugar R^1 , R^2 y R^3 tienen los significados definidos anteriormente y x es un número de 1 a 30, con preferencia de 1 a 20 y en especial de 6 a 18. Son especialmente preferidos los hidroxiéteres mixtos, cuyos 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 anteriormente son preferidos los hidroxiéteres mixtos de grupos terminales cerrados de la fórmula:



en la que R^1 y R^2 significan restos hidrocarburo saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, lineales o ramificados 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 hidroxiéteres mixtos del tipo:



en los que x adopta valores de 1 a 30, con preferencia de 1 a 20 y en especial de 6 a 18.

Resumiendo, son hidroxiéteres mixtos especialmente preferidos aquellos que tienen un resto alquilo C_{9-15} con 1 - 4 unidades de óxido de etileno, seguidas por 1 - 4 unidades de óxido de propileno, seguidas por 1 - 4 unidades de óxido de etileno, seguidas por 1 - 4 unidades de óxido de propileno. Estos tensioactivos presentan en solución acuosa la viscosidad baja requerida y pueden utilizarse con preferencia especial según la invención.

Son especialmente preferidos los hidroxiéteres mixtos de grupos terminales cerrados de la fórmula



en la que además de un resto R^1 significa restos hidrocarburo alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, con preferencia de 4 a 20 átomos de carbono, también R^2 significa restos hidrocarburo alifático o aromático, saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, y es contiguo a un grupo intercalado monohidroxilado $-CH_2CH(OH)-$. En esta fórmula, "x" adopta valores entre 1 y 90.

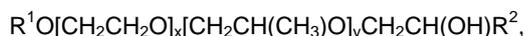
Son especialmente preferidos los hidroxiéteres mixtos de la fórmula general:



5 en la que además de un resto R^1 significa restos hidrocarburo alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, con preferencia de 4 a 22 átomos de carbono, también R^2 significa restos hidrocarburo alifático o aromático, saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, con preferencia de 2 a 22 átomos de carbono, y es contiguo a un grupo intercalado monohidroxilado $-CH_2CH(OH)-$, y en ellos "x" adopta valores entre 40 y 60.

10 Los hidroxiéteres mixtos de grupos terminales cerrados en cuestión de la fórmula anterior pueden obtenerse por ejemplo por reacción de un epóxido terminal de la fórmula $R^2CH(O)CH_2$ con un alcohol etoxilado de la fórmula $R^1O[CH_2CH_2O]_{x-1}CH_2CH_2OH$.

15 Son también especialmente preferidos los hidroxiéteres mixtos de grupos terminales cerrados de la fórmula:



20 en la que R^1 y R^2 con independencia entre sí significan un resto hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado, de 2 a 26 átomos de carbono, R^3 con independencia de su aparición se elige entre $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $CH(CH_3)_2$, pero significa con preferencia $-CH_3$, y "x" e "y" con independencia entre sí adoptan valores entre 1 y 32, siendo especialmente preferidos los tensioactivos no iónicos que tienen valores de x comprendido entre 15 y 32 y valores de "y" comprendidos entre 0,5 y 1,5.

25 Son preferidos según la invención los hidroxiéteres mixtos de la fórmula general:



30 en la que R^1 y R^2 con independencia entre sí significan un resto hidrocarburo saturado, mono o poliinsaturado, lineal o ramificado, de 2 a 26 átomos de carbono, R^3 con independencia de su aparición se elige entre $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $CH(CH_3)_2$, pero que significa con preferencia $-CH_3$, y "x" e "y" con independencia entre sí adoptan valores entre 1 y 32, siendo especialmente preferidos los hidroxiéteres mixtos en los que x adopta valores de 15 a 32 e "y" adopta valores de 0,5 y 1,5.

35 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.

40 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.

50 Son especialmente preferidos los hidroxiéteres mixtos, que tienen un punto de fusión superior a la temperatura ambiente. Son especialmente preferidos los hidroxiéteres mixtos que tienen un punto de fusión superior a 20°C, con preferencia superior a 25°C, situado con preferencia especial entre 25 y 60°C y en especial entre 26,6 y 43,3°C.

Es objeto de la presente invención un detergente o producto de limpieza que contiene:

a) por lo menos una sustancia abrillantadora del grupo de:

55 a') los hidroxiéteres mixtos, que tienen un punto de fusión superior a 20°C, con preferencia superior a 25°C, situado con preferencia especial entre 25 y 60°C y en especial entre 26,6 y 43,3°C y
a") los copolímeros de monómeros que contienen ácidos sulfónicos y

60 b) por lo menos un aminoácido azufrado del grupo de la metionina, cisteína y cistina.

Si se emplean hidroxiéteres mixtos, 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 (Brookfield, varilla 31, 30 rpm, 20°C). Son también preferidos los hidroxiéteres mixtos, que a temperatura ambiente tienen una consistencia cerosa.

65

Si el producto para máquinas lavavajillas de la invención contiene dos, tres, cuatro o más hidroxietéres mixtos, entonces la proporción ponderal de los hidroxietéres mixtos presentes en el producto se situará con preferencia dentro de límites estrechos. Si se emplea una mezcla de dos hidroxietéres mixtos (H 1 y H 2), entonces la proporción ponderal de los hidroxietéres mixtos empleados entre sí (proporción ponderal entre H 1 y H 2) se situará con preferencia entre 10:1 y 1:10, sobre todo entre 8:1 y 1:8, con preferencia especial entre 6:1 y 1:6 y en especial entre 4:1 y 1:4.

Si el producto para máquinas lavavajillas de la invención contiene una mezcla de dos, tres, cuatro o más hidroxietéres mixtos, entonces es preferido que por lo menos uno los hidroxietéres mixtos esté presente en una cantidad superior al 1,0 % en peso, con preferencia superior al 1,75 % en peso y en especial superior al 2,5 % en peso, porcentajes referidos al peso total del producto.

Es objeto de la presente invención un detergente o producto de limpieza que contiene:

a) por lo menos una sustancia abrillantadora del grupo de:

a') los hidroxietéres mixtos y por lo menos uno los hidroxietéres mixtos estará presente en una cantidad superior al 1,0 % en peso, con preferencia superior al 1,75 % en peso y en especial superior al 2,5 % en peso, porcentajes referidos al peso total del producto, y

a") los copolímeros de monómeros que contienen ácidos sulfónicos y

b) por lo menos un aminoácido azufrado del grupo de la metionina, cisteína y cistina.

Polímeros con una unidad monomérica catiónica

Como sustancias abrillantadoras adicionales pueden utilizarse en especial polímeros derivados de una unidad monomérica catiónica.

En el detergente o producto de limpieza de la invención se emplean con preferencia polímeros derivados de una unidad monomérica catiónica en una cantidad del 0,01 al 7,5 % en peso, sobre todo del 0,02 al 5 % en peso, con preferencia especial del 0,03 al 2,5 % en peso, con preferencia muy especial del 0,04 al 1 % en peso y en especial del 0,05 al 1 % en peso, porcentajes referidos al peso total del producto.

El detergente o producto de limpieza de la invención contiene con preferencia polímeros con un grupo funcional catiónico, que pertenecen al grupo de los polímeros catiónicos.

En el sentido de la presente invención, los "polímeros catiónicos" son aquellos polímeros, que llevan una carga positiva en su molécula. Esta puede realizarse por ejemplo con los grupos (alquil)amonio existentes en la cadena del polímero o con otros grupos provistos de carga positiva. Los polímeros catiónicos especialmente preferidos proceden del grupo de los derivados de celulosa cuaternarios, de los polisiloxanos con grupos cuaternarios, de los derivados catiónicos de guar, de las sales de dimetildialilamonio polímeras y sus copolímeros con ésteres y amidas del ácido acrílico y ácido metacrílico, de los copolímeros de la vinilpirrolidona con derivados cuaternizados del aminoacrilato y del metacrilato de dialquilo, de los copolímeros de vinilpirrolidona y cloruro de metoimidazolinio, de los alcoholes polivinílicos cuaternizados o de los polímeros que llevan las denominaciones INCI de Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 y Polyquaternium 27.

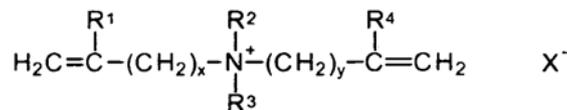
Es también preferida la utilización de polímeros anfóteros como polímeros con un grupo funcional catiónico en los detergentes o productos de limpieza de la invención.

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, en especial los productos preferidos para máquinas lavavajillas, se caracterizan porque contienen un polímero que contiene unidades monómeras de la fórmula $R^1R^2C=CR^3R^4$, en la que cada uno de los restos R^1 , R^2 , R^3 , R^4 con independencia entre sí se elige entre hidrógeno, grupos hidroxil derivados, grupos alquilo C_{1-30} lineales o ramificados, grupos arilo, grupos alquilo C_{1-30} lineales o ramificados sustituidos con grupos arilo, grupos alquilo polialcoxilados, grupos orgánicos que llevan heteroátomos, provistos por lo menos de una carga positiva sin la carga del nitrógeno, por lo menos un átomo de N cuaternario o por lo menos un grupo amino con una 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 la carga del nitrógeno, por lo menos un átomo de N cuaternario o por lo menos un grupo amino con una carga positiva.

Los polímeros catiónicos o anfóteros especialmente preferidos en el contexto de la presente solicitud contienen

como unidad monomérica un compuesto de la fórmula general



5 en la que R¹ y R⁴ con independencia entre sí significan H o un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 1 a 6 átomos de carbono; R² y R³ con independencia entre sí significan un grupo alquilo, hidroxialquilo o aminoalquilo, dichos restos alquilo pueden ser lineales o ramificados y tener de 1 a 6 átomos de carbono, siendo preferido el grupo metilo; "x" e "y" con independencia entre sí significan números enteros entre 1 y 3. X⁻ representa una contraión, con preferencia un contraión elegido entre el grupo formado por el cloruro, bromuro, yoduro, sulfato, hidrogenosulfato, meto-
10 sulfato, laurilsulfato, dodecibencenosulfonato, p-toluenosulfonato (tosilato), cumenosulfonato, xilenosulfonato, fosfato, citrato, formiato, acetato o sus mezclas

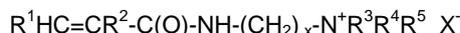
Los restos R¹ y R⁴ preferidos de la fórmula anterior se eligen entre -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃ y -(CH₂CH₂-O)_nH.

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



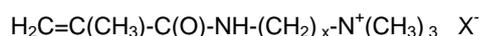
en el caso de que X⁻ = cloruro se denomina también DADMAC (cloruro de dialildimetilamonio).

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



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

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



40 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.

45 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 crotónico, 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.

55 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 metilmetacrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/metacrilato de alquilo/metacrilato de alquilaminoetil/metacrilato de alquilo así como de los copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, de ácidos carboxílicos insaturados derivatizados con cationes y eventualmente de otros monómeros iónicos y no iónicos.

5 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 metacroiletilbetaína/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.

10 Los polímeros anfóteros especialmente preferidos proceden del grupo de los copolímeros del cloruro de metacrilamidoalquil-trialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido acrílico, de los copolímeros del cloruro de metacrilamidoalquiltrialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido metacrílico y de los copolímeros del cloruro de metacrilamidoalquiltrialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácidos alquil(met)acrílicos y sus sales alcalinas y amónicas.

15 Son especialmente preferidos los polímeros anfóteros del grupo de los copolímeros del cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido acrílico, de los copolímeros de cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido acrílico y de los copolímeros del cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácidos alquil(met)acrílicos así como sus sales alcalinas y amónicas.

20 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:

- 25 - 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;
- 30 - la cogranulación de los polímeros con materiales soporte inertes, con preferencia con materiales soporte elegidos entre el grupo de los sustancias detergentes o limpiadoras, con preferencia especial del grupo de las sustancias soporte (builder) o de las sustancias soporte complementarias.

Copolímeros con monómeros que contienen ácidos sulfónicos a")

35 Los copolímeros con monómeros que contienen ácidos sulfónicos se emplean con preferencia en el procedimiento de la invención como sustancia abrillantadora. Los copolímeros con monómeros que contienen ácidos sulfónicos pueden combinarse como sustancias abrillantadoras únicas entre las enumeradas en el apartado a) con el o los aminoácidos azufrados, sin embargo es también preferida la combinación con otra sustancia abrillantadora del grupo a).

40 En el detergente o producto de limpieza de la invención se emplean con preferencia los copolímeros con monómeros que contienen ácidos sulfónicos en una cantidad del 0,1 al 70 % en peso, sobre todo del 0,25 al 50 % en peso, con preferencia especial del 0,5 al 35 % en peso, con preferencia muy especial del 0,75 al 20 % en peso y en especial del 1 al 15 % en peso, porcentajes referidos al peso total del producto, en este intervalo la intensificación recíproca de los copolímeros con monómeros que contienen ácidos sulfónicos y del o de los aminoácidos azufrados es máxima.

50 Dentro del procedimiento de la invención pueden utilizarse todos copolímeros de monómeros que contienen ácidos sulfónicos, que los expertos ya conocen. Pero con preferencia especial pueden utilizarse como polímeros que contienen grupos ácido sulfónico los copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, monómeros que contienen grupos ácido sulfónico y eventualmente otros monómeros iónicos y no iónicos.

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



60 en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado lineal o ramificado de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alquilo saturado, mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alquenoil sustituidos por -NH₂, -OH o -COOH o significan -COOH o -COOR⁴, dicho R⁴ es un resto alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado de 1 a 12 átomos de carbono.

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

65

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



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

Entre estos monómeros son preferidos los de las fórmulas:



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

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

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

Resumiendo pueden utilizarse con preferencia especial los copolímeros de:

i) ácidos carboxílicos insaturados de la fórmula:



en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado lineal o ramificado de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alquilo saturado, mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alquenoil sustituidos por -NH₂, -OH o -COOH o significan -COOH o -COOR⁴, dicho R⁴ significa un resto alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado de 1 a 12 átomos de carbono;

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

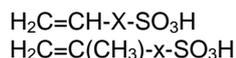


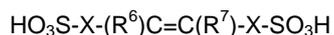
en la que de R^5 a R^7 con independencia entre sí significan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado lineal o ramificado de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alquilo saturado, mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alquenoil sustituidos por -NH₂, -OH o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

iii) eventualmente otros monómeros iónicos o no iónicos.

Otros copolímeros especialmente preferidos están formados por:

- i) uno o varios ácidos carboxílicos insaturados elegidos entre el grupo del ácido acrílico, el ácido metacrílico y/o el ácido maleico;
- ii) uno o varios monómeros que contienen grupos ácido sulfónico de las fórmulas:

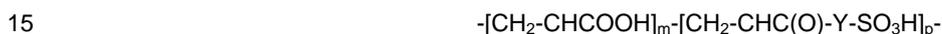




5 en las que R^6 y R^7 con independencia entre sí se eligen entre -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂ y X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se elige entre -(CH₂)_n- en el que n es un número de 0 a 4, -COO-(CH₂)_k, en el que k es un número de 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- y -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃),
iii) eventualmente otros monómeros iónicos o no iónicos adicionales.

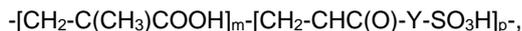
10 Los copolímeros pueden contener monómeros de los grupos i) y ii) y eventualmente del iii) en cantidades variables, pudiendo combinarse entre sí los componentes del grupo i) con los componentes del grupo ii) y con los componentes del grupo iii). Los polímeros especialmente preferidos poseen determinadas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

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



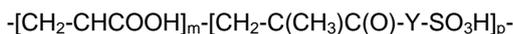
20 en la que m y p significan en cada caso un número entero comprendido entre 1 y 2000 e Y significa un grupo espaciador, que se elige entre restos hidrocarburo alifáticos sustituidos o sin sustituir, aromáticos o aromáticos sustituidos, que tienen de 1 a 24 átomos de carbono, siendo preferidos los grupos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

25 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

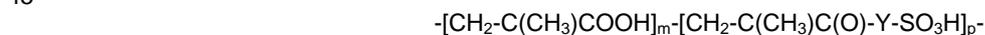


30 en la que m y p significan en cada caso un número entero comprendido entre 1 y 2000 e Y significa un grupo espaciador que se elige entre restos hidrocarburo alifáticos sustituidos o sin sustituir, restos aromáticos y aromáticos sustituidos, que tienen de 1 a 24 átomos de carbono, siendo preferidos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

35 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

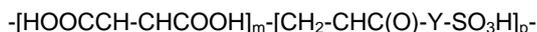


40 en la que m y p significan en cada caso un número entero comprendido entre 1 y 2000 e Y significa un grupo espaciador que se elige entre restos hidrocarburo alifáticos sustituidos o sin sustituir, restos aromáticos y aromáticos sustituidos, que tienen de 1 a 24 átomos de carbono, siendo preferidos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



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

55 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

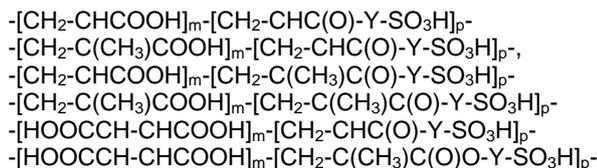


60 en la que m y p significan en cada caso un número entero comprendido entre 1 y 2000 e Y significa un grupo espaciador que se elige entre restos hidrocarburo alifáticos sustituidos o sin sustituir, restos aromáticos y aralifáticos, que tienen de 1 a 24 átomos de carbono, siendo preferidos los grupos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



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

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



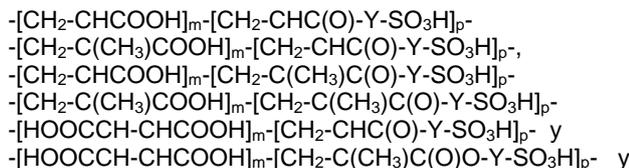
en las que m y p significan en cada caso un número entero comprendido entre 1 y 2000 e Y significa un grupo espaciador que se elige entre restos hidrocarburo alifáticos sustituidos o sin sustituir, restos aromáticos y aromáticos sustituidos, que tienen de 1 a 24 átomos de carbono, siendo preferidos los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

Es objeto de la presente invención un detergente o producto de limpieza que contiene:

a) por lo menos una sustancia abrillantadora del grupo de:

a') los hidroxiéteres mixtos y

a'') los copolímeros de monómeros que contienen ácidos sulfónicos, que contienen unidades estructurales de las fórmulas:



b) por lo menos un aminoácido azufrado del grupo de la metionina, cisteína y cistina.

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 $200.000 \text{ g mol}^{-1}$, con preferencia de 4000 a $25.000 \text{ g mol}^{-1}$ y en especial de 5000 a $15.000 \text{ g mol}^{-1}$. (pesos moleculares ponderales medios M_w , determinados por cromatografía de infiltración a través de gel (GPC) con un detector UV).

Es objeto de la presente invención un detergente o producto de limpieza que contiene:

a) por lo menos una sustancia abrillantadora del grupo de:

a') los hidroxiéteres mixtos y

a'') los copolímeros de monómeros que contienen ácidos sulfónicos, dichos copolímeros tienen pesos moleculares de 2000 a $200.000 \text{ g mol}^{-1}$, con preferencia de 4000 a $25.000 \text{ g mol}^{-1}$ y en especial de 5000 a $15.000 \text{ g mol}^{-1}$ y

b) por lo menos un aminoácido azufrado del grupo de la metionina, cisteína y cistina.

Los copolímeros con monómeros que contienen ácidos sulfónicos contrarrestan en especial los depósitos que incluyen fosfatos, mientras que los aminoácidos azufrados impiden la formación de depósitos sobre la plata. Si se combinan, las sustancias de estos grupos despliegan un efecto sinérgico en el ámbito de la protección de la plata.

En las formas preferidas de ejecución de la presente invención se intensifica todavía más este efecto de una menor formación de depósitos y, por tanto, de impedir la formación de depósitos negruzcos sobre la plata con la adición de sustancias abrillantadoras del grupo a') (hidroxiéteres mixtos).

Aminoácidos azufrados (b)

El detergente o producto de limpieza de la invención contiene por lo menos un aminoácido azufrado elegido entre la metionina, cisteína y/o cistina. Como inhibidores de la corrosión de la plata se emplean con preferencia especial la cisteína y la cistina, con preferencia la cisteína y en especial la L-cisteína.

En una forma preferida de ejecución de la invención se emplea el aminoácido azufrado en una cantidad del 0,01 al 10 % en peso, con preferencia del 0,06 al 8 % en peso, sobre todo del 0,10 al 6 % en peso, con preferencia especial del 0,15 al 4 % en peso, con preferencia muy especial del 0,20 al 2 % en peso y en especial del 0,20 al 1 % en peso, porcentajes referidos al peso total del producto.

El o los aminoácidos b) y la o las sustancias abrillantadoras a) se potencian recíprocamente en sus efectos, de modo que los detergentes o productos de limpieza de la invención despliegan una protección anticorrosiva de la plata netamente superior a la de los productos descritos en el estado de la técnica. Para lograr los efectos sinérgicos máximos, la proporción ponderal entre las sustancias abrillantadoras a) y el o los aminoácidos azufrados b) se situará con preferencia entre 450:1 y 1:100, sobre todo entre 350:1 y 1:80, con preferencia especial entre 250:1 y 1:60, con preferencia muy especial entre 200:1 y 1:40 y en especial entre 100:1 y 1:20.

En otra forma preferida de ejecución de la invención, la proporción ponderal entre la o las sustancia abrillantadoras a) y el aminoácido azufrado b) se sitúa con preferencia entre 400:1 y 1:10, sobre todo entre 350:1 y 10:1 y en especial entre 300:1 y 30:1.

Es objeto de la presente invención un detergente o producto de limpieza que contiene:

a) por lo menos una sustancia abrillantadora del grupo de:

a') los hidroxiéteres mixtos y

a'') los copolímeros de monómeros que contienen ácidos sulfónicos y

b) por lo menos un aminoácido azufrado del grupo de la metionina, cisteína y cistina, la proporción ponderal entre la o las sustancia abrillantadoras a) y el aminoácido azufrado b) se sitúa con preferencia entre 400:1 y 1:10, sobre todo entre 350:1 y 10:1 y en especial entre 300:1 y 30:1.

El producto de la invención puede contener sustancias abrillantadoras de uno o de dos grupos a). Para conseguir la mayor intensificación positiva de los efectos del aminoácido azufrado y las sustancias abrillantadoras tienen que respetarse las proporciones ponderales entre el aminoácido azufrado y las sustancias abrillantadoras en cuestión.

Para ello, la proporción ponderal entre los hidroxiéteres mixtos a') y el aminoácido azufrado b) se situará con preferencia entre 55:1 y 2:1, sobre todo 50:1 y 4:1, con preferencia especial entre 45:1 y 6:1, con preferencia muy especial entre 40:1 y 8:1 y en especial entre 35:1 y 10:1.

Un detergente o producto de limpieza preferido se caracteriza porque la proporción ponderal entre los copolímeros de monómeros que contienen ácidos sulfónicos a'') y el aminoácido azufrado b) se sitúa entre 250:1 y 12:1, con preferencia entre 200:1 y 13:1, con preferencia especial entre 150:1 y 14:1, con preferencia muy especial entre 100:1 y 15:1 y en especial entre 50:1 y 16:1.

Formas de suministro

La incorporación de las sustancias abrillantadoras y de los aminoácidos azufrados, que tienen efectos sinérgicos recíprocos, al detergente o producto de limpieza no plantea limitación alguna en lo cual respecta a la forma de suministro ni a las formulaciones de estos productos. Por consiguiente, los productos pueden fabricarse no solo en forma sólida, sino también en forma líquida.

El detergente o producto de limpieza se presenta con preferencia en forma líquida. En el contexto de la presente invención es igualmente preferida la fabricación de un detergente o producto de limpieza, que tenga la consistencia de gel.

En el contexto de la presente invención, los productos de limpieza líquidos son los productos acuosos y no acuosos basados en ingredientes líquidos, que tienen viscosidades dinámicas comprendidas entre 0,2 y 1000 mPa·s, pero también son posibles formas de suministro los productos muy viscosos, que tienen viscosidades superiores a 1000 mPa·s llegando hasta los geles estables de forma y sólidos al corte (Brookfield, varilla 31, 30 rpm, 20°C).

5

Es objeto de la presente invención un detergente o producto de limpieza líquido acuoso, que contiene:

a) por lo menos una sustancia abrillantadora del grupo de:

a') los hidroxiéteres mixtos y

10 a'') los copolímeros de monómeros que contienen ácidos sulfónicos y

b) por lo menos un aminoácido azufrado del grupo de la metionina, cisteína y cistina.

Es también objeto de la presente invención un detergente o producto de limpieza líquido no acuoso, que contiene:

15 a) por lo menos una sustancia abrillantadora del grupo de:

a') los hidroxiéteres mixtos y

a'') los copolímeros de monómeros que contienen ácidos sulfónicos y

b) por lo menos un aminoácido azufrado del grupo de la metionina, cisteína y cistina.

20 Los detergentes o productos de limpieza acuosos contienen por definición más del 7 % en peso, con preferencia más del 17 % en peso y en especial más del 27 % en peso de agua, mientras que los detergentes o productos de limpieza no acuosos contienen por definición como máximo un 7 % en peso, con preferencia menos del 5 % en peso y en especial menos del 3 % en peso de agua, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto.

25 Una forma preferida de ejecución de los productos de la invención es líquida o tiene forma de gel y puede utilizarse como producto de limpieza para el lavado manual de la vajilla.

Los productos de limpieza líquidos no acuosos preferidos contienen disolventes del grupo formado por el etanol, n-propanol, i-propanol, 1-butanol, 2-butanol, glicol, propanodiol, butanodiol, glicerina, diglicol, propildiglicol, butidiglicol, hexilenglicol, éter metílico del etilenglicol, éter etílico del etilenglicol, éter propílico del etilenglicol, monobutiléter del etilenglicol, monobutiléter del etilenglicol, metiléter del dietilenglicol, etiléter del dietilenglicol, metil-, etil- o propiléter del propilenglicol, metil- o etiléter del dipropilenglicol, metoxi-, etoxi- o butoxitriglicol, 1-butoxi-etoxi-2-propanol, 3-metil-3-metoxibutanol, t-butiléter del propilenglicol o sus mezclas.

35 Para ajustar la viscosidad de las formas de suministro líquidas de los productos de limpieza de la invención, estos contendrán también normalmente uno o varios espesantes. Los espesantes preferidos son el agar-agar, el carragenano, el tragacanto, la goma arábiga, los alginatos, las pectinas, las poliosas, la harina de guar, la harina de semillas de algarrobo, almidón, dextrinas, gelatinas, caseína, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, éteres de flor de harina, compuestos de poliácido y polimetacrilo, polímeros vinílicos, ácidos policarboxílicos, poliéteres, poliiminas, poliamidas, ácidos polisilícicos, materiales de tipo arcilla, por ejemplo la montmorillonita, las zeolitas y los ácidos silícicos.

40

Otro ingrediente típico de los productos de limpieza líquidos acuosos son los compuestos hidrotrópicos. La adición de estos compuestos provoca que una sustancia difícilmente soluble en agua se convierta en soluble en agua en presencia del compuesto hidrotrópico, que de por sí no es un disolvente. Las sustancias que producen semejante mejora de la solubilidad se denominan sustancias hidrotrópicas. Las sustancias hidrotrópicas típicas empleadas p.ej. para confeccionar detergentes o productos de limpieza líquidos son el xileno- y el cumenosulfonato. Otras sustancias, p.ej. la urea o la N-metilacetamida, incrementan la solubilidad gracias a un efecto de rotura estructural, gracias al cual se degrada la estructura de agua de una sustancia difícilmente soluble en la proximidad de un grupo hidrófo-

50

Las formas de suministro sólidas del producto para máquinas lavavajillas de la invención son por ejemplo los polvos de granulometría entre fina y grosera, por ejemplo los que se obtienen por secado de atomización o por granulación, las mezclas de materiales comprimidos resultantes de la compactación entre cilindros, también las masas fundidas solidificadas o los artículos moldeados obtenidos por extrusión o por fabricación de tabletas.

55

Una primera unidad de dosificación prefabricada preferida es la tableta (pastilla). Para la fabricación de tabletas se comprimen las premezclas divididas en partículas en una matriz por acción de dos émbolos (machos), formándose un comprimido sólido. Este proceso que a continuación se denominará de modo abreviado "tableteado", se compone de cuatro apartados: dosificación, compresión, deformación plástica y expulsión.

60

En primer lugar se introduce una premezcla en la matriz; la posición del macho inferior y la forma del molde de la prensa determinan la cantidad a llenar y por consiguiente el peso y la forma del artículo moldeado que se obtendrá. Una dosificación constante también en el caso de series de artículos moldeadas se consigue con preferencia gracias a la dosificación volumétrica de la premezcla. En el curso posterior del tableteado, el macho superior entra en con-

65

- tacto con la premezcla y la empuja hacia abajo, en dirección al macho inferior. Para esta compactación se comprimen las partículas de la premezcla, unas contra otras, con lo cual se reduce continuamente el volumen hueco dentro de la masa alojada entre los dos machos. A partir de una posición determinada del macho superior (y por tanto a partir de una determinada presión sobre la premezcla) se inicia la deformación plástica, durante la cual las partículas se funden entre sí, formando el artículo moldeado. En función de las propiedades físicas de la premezcla, puede ocurrir que una parte de las partículas de la premezcla se triture por la presión y, si esta presión es suficientemente elevada, entonces la premezcla puede incluso sinterizarse. Cuando aumenta la velocidad de prensado, es decir, cuando se aumenta la productividad, la fase de la deformación elástica se acorta cada vez más, de modo que los artículos moldeados resultantes pueden presentar cavidades huecas más o menos grandes. En el último paso del tableado, el macho inferior empuja el artículo moldeado acabado hacia arriba, expulsándolo de la matriz, dicho artículo se acarrea hacia fuera con los oportunos dispositivos de transporte. En este momento solamente es definitivo el peso del artículo moldeado, porque los artículos prensados pueden seguir sufriendo cambios en su forma y en su tamaño debido a procesos físicos (contracción, efectos cristalográficos, enfriamiento, etc.).
- El tableado se realiza en las prensas pastilladoras convencionales, que en principio pueden estar equipadas con un émbolo (macho) simple o con doble macho. En el último caso solamente se emplea para generar presión el macho superior, pero también el macho inferior se mueve durante el proceso de prensado en dirección al macho superior, mientras este comprime hacia abajo. Para pequeñas producciones se emplean con preferencia prensas excéntricas de tableado, en las que el o los machos están fijados sobre un disco excéntrico, que a su vez está montado sobre un eje que gira con una velocidad periférica determinada. El movimiento de estos machos de prensado es comparable al sistema de trabajo de un motor de cuatro tiempos. El prensado puede realizarse en cada caso con un macho superior e inferior, pero en un mismo disco excéntrico pueden montarse varios machos, con lo cual el número de taladros de la matriz se amplía en consecuencia. En función del tipo, la productividad de las prensas excéntricas varía desde varios centenares hasta como máximo 3000 tabletas por hora.
- En las prensas excéntricas, el macho inferior por lo general no se mueve durante el proceso de prensado. Una consecuencia de ello es que la tableta resultante tiene un gradiente de dureza, es decir, en las zonas más próximas al macho superior la tableta es más dura que en las zonas más próximas al macho inferior.
- Para las productividades elevadas se eligen prensas de tableado de tipo carrusel, en las que sobre una mesa llamada de matrices está montado un número considerable de matrices, dispuestas en forma circular. Según el modelo, el número de matrices varía entre 6 y 55, pero en el mercado se encuentran también matrices relativamente grandes. Cada matriz de la mesa está asignada a un macho superior e inferior, la presión de compresión puede generarse con el macho superior o con el inferior, pero también con ambos. La mesa de matrices y los machos se mueven con respecto a un eje común, perpendicular, los machos se llevan sobre pistas curvadas de tipo raíles durante la rotación hacia las posiciones de llenado, compresión, deformación plástica y expulsión. En las posiciones en las que se requiere una elevación o un abatimiento especialmente importante de los machos (llenado, compresión, expulsión), los raíles curvados se apoyan mediante piezas adicionales de baja presión, raíles inferiores de tracción y pistas de expulsión. El llenado de las matrices se realiza mediante un dispositivo de aportación rígido, también llamado caja de llenado, que está conectada con el depósito de almacenado de la premezcla. La presión de prensado que se aplica sobre la premezcla puede ajustarse individualmente gracias al recorrido de prensado del macho superior y del inferior, mientras que la generación de presión se realiza mediante el movimiento rodado de los cabezales de los ejes de los machos por rodillos de presión de posición ajustable.
- Para aumentar la producción, las prensas de carrusel pueden dotarse también de dos cajas de llenado, pero para fabricar una tableta se necesita solamente recorrer media circunferencia. Para la fabricación de artículos moldeados de dos o más capas se disponen varias cajas de llenado una detrás de la otra, sin que la primera capa ligeramente comprimida sea expulsada por el llenado posterior. De este modo, realizando el proceso de modo correcto, pueden fabricarse también tabletas provistas de encamisado y tabletas de puntos, que tienen una estructura similar a las capas de piel de la cebolla, pero en el caso de las tabletas de puntos, la cara superior del núcleo o de las capas del núcleo no se cubre y, por lo tanto, queda visible. También las prensas de tableado de tipo carrusel pueden equiparse con moldes simples o múltiples, de modo que por ejemplo un círculo exterior puede tener 50 taladros y un círculo interior puede tener 35 taladros, que se emplean simultáneamente durante el prensado. La productividad de las prensas modernas de tableado de tipo carrusel se cifra en más de un millón de tabletas (artículos moldeados) por hora.
- Obviamente, en el contexto de la presente invención pueden configurarse también las tabletas para que sean polifásicas, en especial multicapa. Los artículos moldeados pueden fabricarse en tal caso en una forma geométrica predeterminada y en un tamaño predeterminado. Como forma geométrica se toman en consideración prácticamente todas las configuraciones manejables adecuadas, p.ej. formas de varilla, de barra, de cubo, de paralelepípedo y los elementos geométricos con superficies laterales planas así como las configuraciones cilíndricas con secciones circulares u ovaladas. Esta última forma de ejecución abarca desde la forma de suministro de la tableta hasta piezas cilíndricas compactas, con una proporción entre altura y diámetro superior a 1.
- Es objeto de la presente invención un detergente o producto de limpieza en una forma de una tableta multicapa, que

contiene:

a) por lo menos una sustancia abrillantadora del grupo de:

a') los hidroxiéteres mixtos y

5 a") los copolímeros de monómeros que contienen ácidos sulfónicos y

b) por lo menos un aminoácido azufrado del grupo de la metionina, cisteína y cistina.

10 En el contexto de la presente invención, los productos de tipo tableta preferidos presentan dos o más fases, que pueden diferenciarse por ejemplo por su composición, su porción dentro del volumen total del artículo moldeado y/o por su aspecto visual. Los ingredientes a) y b) que están presentes según la invención podrán ocupar juntos la misma fase o podrán estar repartidos en distintas fases. Es especialmente preferido que los hidroxiéteres mixtos a') y los copolímeros de monómeros que contienen ácidos sulfónicos a") no ocupen la misma fase, pero que en cada caso estén juntos con el o los aminoácidos azufrados.

15 Las fases de semejantes artículos moldeados multifase pueden caracterizarse además por tener distintos comportamientos de disolución en fase acuosa. Tales artículos moldeados son idóneos para la liberación controlada (controlled release) en el tiempo de determinados ingredientes, por ejemplo en determinados pasos del programa de la máquina lavadora o de la máquina lavavajillas.

20 En una forma preferida de ejecución, una de las fases de la tableta presenta como componente principal sustancias fusibles o reblandecibles del grupo de las ceras, parafinas y/o polialquilenglicoles. Además ha demostrado ser ventajoso que la tableta o los componentes de la tableta, que contienen estos ingredientes fusibles o reblandecibles, sean insolubles en agua por lo menos en buena parte. La solubilidad en agua a una temperatura en torno a 30°C no debería ser superior a 10 mg/l y con preferencia debería ser inferior a 5 mg/l. En tales casos, las sustancias fusibles o reblandecibles deberían tener una solubilidad en agua lo más pequeña posible, incluso en agua de temperatura más elevada, con el fin de impedir en el mayor grado posible la liberación de sustancias activas con independencia de la temperatura. De este modo, la liberación de la sustancia activa se realiza después de alcanzarse el punto de fusión o el punto de reblandecimiento.

30 La forma geométrica de otra forma de ejecución de las tabletas se ajusta en sus dimensiones a la cubeta de detergente de las máquinas lavadoras domésticas convencionales o a la cubeta de dosificación de las máquinas lavavajillas comerciales, de modo que las tabletas pueden dosificarse directamente en la cubeta del detergente sin auxiliares de dosificación, o bien pueden liberarse a partir de dicha cubeta durante el proceso de lavado. Obviamente es también posible sin problema alguno utilizar las tabletas de detergentes y productos de limpieza sin auxiliares de dosificación.

35 Es objeto de la presente invención la utilización en las máquinas lavavajillas comerciales de una tableta de detergente o producto de limpieza, que contiene:

40 a) por lo menos una sustancia abrillantadora del grupo de:

a') los hidroxiéteres mixtos y

a") los copolímeros de monómeros que contienen ácidos sulfónicos y

b) por lo menos un aminoácido azufrado del grupo de la metionina, cisteína y cistina.

45 En otra forma preferida de ejecución de la invención, el producto consta de un envase soluble en agua, que se presenta en forma de pieza de embutición profunda y/o pieza de moldeo por inyección y/o de pieza de moldeo por soplado.

50 En el contexto de esta solicitud se denominan "pieza de embutición profunda" o "artículo moldeado por embutición profunda" aquellos envases que se obtienen por embutición profunda de un primer material de envoltura de tipo lámina. La embutición profunda se realiza con preferencia colocando el material de envoltura sobre una artesa receptora situada sobre la matriz que forma el plano de la embutición profunda y efectuando 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 contra la obra. 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.

60 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).

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 (moldes). 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).

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.

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).

Los artículos moldeados por embutición profunda (= los envases) pueden tener una, dos, tres o más cámaras para el alojamiento del producto. En la pieza de embutición profunda, estas cámaras receptoras pueden estar dispuestas una junto a la otra o bien una sobre la otra. Las distintas cámaras receptoras de los artículos obtenidos por embutición profunda pueden llenarse con distintos productos. Con preferencia especial por lo menos una cámara receptora de un artículo de embutición profunda se llenará con un líquido, mientras que por lo menos otra cámara receptora de este artículo de embutición profunda se llenará con un sólido.

Es objeto de la presente invención un detergente o producto de limpieza que consta de un envase en forma de una pieza de embutición profunda, que tiene una, dos, tres o más cámaras receptoras, que contiene:

a) por lo menos una sustancia abrillantadora del grupo de:

a') los hidroxietéres mixtos y

a") los copolímeros de monómeros que contienen ácidos sulfónicos y

b) por lo menos un aminoácido azufrado del grupo de la metionina, cisteína y cistina.

El envase soluble en agua puede fabricarse también por moldeo de 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 solidifiquen 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 convertir las 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 (antes matriz) y un noyo (antes macho), enfriados con agua, en cuyo interior las piezas moldeadas se enfrían y solidifican. Pueden utilizarse máquinas de inyección de émbolo o 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.

Otra posibilidad de fabricación de envases solubles en agua es el moldeo por soplado. En el moldeo por soplado se funde un granulado de plástico dentro de una extrusora y se alimenta como preforma a los moldes que le darán la forma definitiva. El molde de soplado envuelve a la preforma, que se halla en estado muy viscoso, y por soplado con aire comprimido se presiona dicha preforma contra las paredes interiores del molde hueco, generándose un cuerpo hueco. Los procedimientos de soplado preferidos según la invención son la extrusión-soplado, la coextrusión-soplado, la inyección-estirado-soplado y la inmersión-soplado.

Los grosores de pared de los cuerpos huecos fabricados por soplado pueden ser diferentes según las zonas, para ello se tendrá que dotar la preforma de grosores de pared distintos en las diferentes zonas existentes con respecto a un eje vertical, para ello se regula la cantidad de material termoplástico aportado, con preferencia mediante un husillo regulador a medida que se va expulsando la preforma a través de la boquilla extrusora. De este modo pueden fabricarse también por moldeo de soplado artículos moldeados que presenten zonas de perímetros exteriores diferentes pero con un grosor de pared constante.

De este modo se pueden fabricar por moldeo de soplado artículos moldeados de diferentes formas geométricas, con o sin compartimentos. En una sola operación pueden fabricarse, pues, por soplado botellas, bolas, papás Noel, conejos de Pascua y figuras diversas, que pueden llenarse de producto, después cerrarse y finalmente desmoldearse.

Es especialmente ventajoso que el artículo moldeado por soplado pueda grabarse y/o decorarse dentro del mismo molde de fabricación. Gracias al correspondiente diseño del molde de soplado puede transferirse a la pieza moldeada cualquier motivo, lo que aparece en la pieza es la imagen en el espejo de la figura que posee el molde. De este modo es posible diseñar a placer la superficie de la pieza moldeada. Por ejemplo, sobre la superficie del artículo moldeado pueden grabarse informaciones tales como rayas de nivel de líquido, instrucciones de uso, símbolos de peligro, marcas, peso, cantidad envasada, fecha de caducidad, imágenes, etc.

Las paredes de los cuerpos huecos fabricados por moldeo de soplado tienen un grosor comprendido entre 0,05 y 5 mm, con preferencia entre 0,06 y 2 mm, sobre todo entre 0,07 y 1,5 mm, con mayor preferencia entre 0,08 y 1,2 mm, con mayor preferencia todavía entre 0,09 y 1 mm y con preferencia especial entre 0,1 y 0,6 mm.

Una vez realizado el envasado, la abertura de llenado del cuerpo hueco puede cerrarse de forma estanca a los líquidos, con preferencia por unión material, sobre todo por tratamiento térmico, con preferencia especial por colocación de una pequeña cantidad de masa fundida. Para que sean estancas a los líquidos, la o las aberturas de llenado del cuerpo hueco pueden cerrarse también con ventaja por tratamiento térmico, con preferencia por fusión de las paredes que rodean la abertura, en especial con mordazas de tipo pinza.

Es especialmente preferido según la invención configurar el procedimiento de moldeo por soplado como proceso de soplado-llenado-sellado BFS (blow-fill-seal), de modo que los cuerpos huecos fabricados puedan llenarse y cerrarse dentro del mismo molde de soplado. En esta técnica de moldeo por soplado-ensado-cierre se sopla dentro del molde la forma deseada en cada caso, después se envasa el producto en ella y finalmente se cierra el envase. Para ello se extruye un macarrón de material de plástico soluble en agua y en estado plastificado, se introduce dentro del molde de soplado abierto, se cierra el molde de soplado y, generando un gradiente de presión que actúe desde el interior del macarrón de plástico fundido, se dilata dicho macarrón comprimiéndolo contra las paredes del molde, de este modo se forma el envase que tiene una forma copiada de las paredes del molde de soplado.

En una forma preferida de ejecución de la presente invención, el detergente o producto de limpieza consta de un envase soluble en agua, que tiene una cámara. Se emplean con preferencia envases que tienen dos, tres, cuatro o más cámaras receptoras y, de este modo, permiten la separación de los materiales envasados. Es especialmente preferido que las sustancias abrillantadoras a') y a'') no se envasen juntas en una misma cámara receptora, sino que se envasen con preferencia en cada caso con uno o varios aminoácidos azufrados. Puede ser también preferida la separación del o de los aminoácidos y las sustancias abrillantadoras, la combinación sustancias abrillantadoras seleccionadas a) entre sí e incluso con o sin aminoácido(s), así como la separación de los aminoácidos.

El detergente o producto de limpieza de la invención se suministra al consumidor con preferencia en forma de unidad de dosificación, por ejemplo en forma de tableta, bola de detergente o petaca (pouch). Tal unidad de dosificación contiene con preferencia de 10 a 30 g, con preferencia especial de 15 a 25 g y en especial de 20 a 25 g o de 10 a 40 ml, con preferencia de 12 a 30 ml y en especial de 14 a 30 ml. Son también preferidas las unidades de dosificación de 15 a 75 ml, con preferencia de 20 a 70 ml y en especial de 30 a 60 ml. Estas se emplean sobre todo cuando los productos líquidos o en forma de gel son menos concentrados.

La diagonal geométrica más larga de las unidades de dosificación será con preferencia inferior a 15 cm, sobre todo inferior a 10 cm, con preferencia especial inferior a 8 cm, con preferencia muy especial inferior a 6 cm y en especial inferior a 5 cm. La forma geométrica será con preferencia un paralelepípedo, ya que las unidades de dosificación que tienen esta forma consiguen el máximo aprovechamiento del espacio disponible en las cubetas de dosificación

de las máquinas lavadoras y lavavajillas.

En una forma preferida de ejecución, el producto de la invención que contiene a) y b) se presenta en forma granulada o extruida. Son especialmente preferidos los granulados, en los que el o los abrillandadores a) se han incorporado a un sólido, formado total o parcialmente por sustancias soporte (builder), con lo cual actúan como ligantes (aglutinantes) de la granulación posterior. Es también preferido que solo una parte del abrillantador se emplee como aglutinante, mientras que la parte restante ya se ha mezclado previamente con el sólido. Los aminoácidos azufrados pueden incorporarse en este caso al sólido, o incluso al aglutinante.

El tamaño medio de partícula de los granulados se sitúa con preferencia por debajo de 5000 μm , con preferencia entre 20 y 3000 μm , con preferencia especial entre 40 y 2000 μm y en especial entre 50 y 1600 μm . Como densidad aparente son preferidos los valores promedio de 350 a 1200 g.l^{-1} , con preferencia de 500 a 900 g.l^{-1} y en especial de 660 a 900 g.l^{-1} .

El granulado puede utilizarse no solo mezclado con otras sustancias detergentes o limpiadoras como parte de un detergente o producto de limpieza, sino también como combinación concentrada de ingredientes activos para la aplicación específica sobre las superficies de plata. Para ello se enriquece con preferencia con otros componentes con el fin de lograr un gran poder de adherencia sobre los cubiertos de plata.

Es también preferido el envasado del granulado en envases solubles en agua, que pueden introducirse en la cubeta de dosificación de una máquina lavadora o de una máquina lavavajillas junto con el detergente o producto de limpieza, o bien que pueden introducirse directamente en el bombo o en la cavidad en la que se realiza el lavado.

En el contexto de esta invención se entiende también por soluble en agua lo que es dispersable en agua.

El uso de envases solubles en agua o dispersables en agua permite un lavado a fondo del material introducido en la máquina incluso a temperaturas bajas, en las que los envases insolubles en agua todavía no se reblandecen y por lo tanto no liberan el detergente o producto de limpieza.

Sin embargo, cuando se emplean los detergentes o productos de limpieza de la invención a temperaturas elevadas puede ser ventajoso que el envase sea de un material prácticamente insoluble en agua. En este caso es posible la liberación controlada de las sustancias activas en función del programa de temperaturas del proceso de lavado. Por consiguiente se emplean como materiales de envoltura con preferencia materiales prácticamente insolubles en agua. La solubilidad de estos materiales en agua no debería superar los 10 mg/l a una temperatura de 30°C y debería situarse con preferencia por debajo de 5 mg/l .

Es objeto de la presente invención un detergente o producto de limpieza, que contiene:

a) por lo menos una sustancia abrillantadora del grupo de:

- a') los hidroxietéres mixtos y
- a'') los copolímeros de monómeros que contienen ácidos sulfónicos,
- b) por lo menos un aminoácido azufrado del grupo de la metionina, cisteína y cistina y se aloja dentro de un envase prácticamente insoluble en agua.

Para la fabricación de envases insolubles en agua pueden aplicarse las mismas técnicas que ya se han descrito para la fabricación de envases solubles en agua.

Los detergentes y productos de limpieza de la invención se emplean con preferencia para el lavado en máquinas lavavajillas.

Los detergentes o productos de limpieza preferidos de la invención aparte sustancias soporte (builder, cobuilder), sustancias abrillantadoras y aminoácidos azufrados contienen una o varias sustancias del grupo de los blanqueantes, activadores de blanqueo, enzimas, colorantes, fragancias o de otros componentes habituales de detergentes y productos de limpieza. Los productos pueden contener además polímeros, tensioactivos y agentes anticorrosivos.

Ejemplo

En una máquina lavavajillas de tipo Miele-G 646-Konti se lava a 65°C una cubertería (cucharas) de plata sin suciedades con las formulaciones A y B empleando un agua que tiene una dureza alemana de 21°dH.

	formulación A	formulación B
carbonato sódico	14	14
tripolifosfato sódico	53	53
percarbonato sódico	8,5	8,5

ES 2 442 387 T3

	formulación A	formulación B
tetraacetiletlenodiamina	3,5	3,5
cisteína	0,3	0,3
alcohol graso C ₁₂₋₁₈ con un promedio de 2EO y 2PO	0	4
Olin SLF 18 B 45	4	0
colorante	0,1	0,1
enzimas	3,0	3,0
perfume	0,2	0,2
Na-SKS 6	1,5	1,5
acetato de cinc	1	1
sal tetrasódica del ácido hidroxietano-1,1-difosfónico	1	1
copolímero de ácido acrílico-ácido maleico	9,4	9,4
agua	0,5	0,5
(los datos son % en peso referidos al peso total de las formulaciones A y B, hidroxiéteres mixtos)		

Se repite el proceso de lavado 30 veces en las condiciones antes descritas. A continuación se evalúa el aspecto visual general de la cubertería lavada con arreglo a la escala de puntuación adjunta.

5

Los resultados se recogen en la tabla siguiente.

cubertería de plata	formulación A	formulación B
cucharas WMF, capa de 90	5	3
cucharas WMF, capa de 60	4	3
cucharas Christofle, capa de 120	5	4

10 Escala de puntuación: nota 5 = no deslucido, invariable; nota 4 = poco deslucido; nota 3 = bastante deslucido; nota 2 = muy deslucido; nota 1 = muy fuertemente deslucido.

La tabla indica que, en las condiciones indicadas, el producto para máquinas lavavajillas de la invención (formulación A) despliega una acción anticorrosiva de la plata notablemente mejor.

15

REIVINDICACIONES

1. Detergente o producto de limpieza, que contiene:

- 5 a) por lo menos una sustancia abrillantadora del grupo de:
 a') los hidroxiéteres mixtos y
 a'') los copolímeros de monómeros que contienen ácidos sulfónicos y
 b) por lo menos un aminoácido azufrado del grupo de la metionina, cisteína y cistina,

10 caracterizado porque el producto contiene hidroxiéteres mixtos (a') de la fórmula:



en la que:

- 15 R^1 y R^2 pueden ser iguales o diferentes y
 R^1 significa un resto hidrocarburo saturado o insaturado, alifático o aromático, lineal o ramificado de 1 a 30 átomos de carbono o mezclas de los mismos,
 R^2 significa un resto hidrocarburo saturado o insaturado, alifático o aromático, lineal o ramificado de 1 a 30 átomos de carbono, que contiene opcionalmente hasta 5 grupos funcionales hidroxilo y/o hasta 3 grupos funcionales éter,
 20 R^3 significa H o un resto metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-butilo, pero cuando $x \geq 2$, entonces cada R^3 puede adoptar un significado distinto y
 x tiene valores mayores que 1,
 y/o de la fórmula:



en la que:

- R^1 y R^2 significan restos hidrocarburo saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, lineales o ramificados de 1 a 30 átomos de carbono,
 30 R^3 significa H o un resto metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-butilo, x adopta valores entre 1 y 30, k y j tienen valores entre 1 y 12.

2. Detergente o producto de limpieza según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de sustancia abrillantadora a) es del 0,01 al 80 % en peso, con preferencia del 0,5 al 65 % en peso, con preferencia especial del 0,8 al 50 % en peso, con preferencia muy especial del 1,1 al 35 % en peso y en especial del 1,4 al 20 % en peso, porcentajes referidos al peso total del producto.

35

3. Detergente o producto de limpieza según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la cantidad de los hidroxiéteres mixtos a') es del 0,5 al 15 % en peso, con preferencia del 1 al 12,5 % en peso, con preferencia especial 1,5 al 10 % en peso, con preferencia muy especial del 2 al 8 % en peso y en especial del 2,5 al 6 % en peso, porcentajes referidos al peso total del producto.

40

4. Detergente o producto de limpieza según una de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizado porque la cantidad de los copolímeros de monómeros que contienen ácidos sulfónicos a'') es del 0,1 al 70 % en peso, con preferencia del 0,25 al 50 % en peso, con preferencia especial 0,5 al 35 % en peso, con preferencia muy especial del 0,75 al 20 % en peso y en especial del 1 al 15 % en peso, porcentajes referidos al peso total del producto.

45

5. Detergente o producto de limpieza según una de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizado porque la proporción ponderal entre los hidroxiéteres mixtos a') y copolímeros de monómeros que contienen ácidos sulfónicos a'') se sitúa entre 1:100 y 10:1, con preferencia entre 1:75 y 7,5:1, con preferencia especial entre 1:50 y 5:1, con preferencia muy especial entre 1:25 y 2,5:1 y en especial entre 1:10 y 1:1.

50

6. Detergente o producto de limpieza según una de las reivindicaciones de 1 a 5, caracterizado porque la cantidad del aminoácido azufrado es del 0,01 al 10 % en peso, con preferencia del 0,05 al 8 % en peso, con preferencia especial del 0,10 al 6 % en peso, con preferencia muy especial del 0,15 al 4 % en peso, con preferencia todavía más especial del 0,20 al 2 % en peso y en especial del 0,20 al 1 % en peso, porcentajes referidos al peso total del producto.

55

7. Detergente o producto de limpieza según una de las reivindicaciones de 1 a 6, caracterizado porque la proporción ponderal entre las sustancias abrillantadoras a) y el aminoácido azufrado b) se sitúa entre 450:1 y 1:100, con preferencia entre 350:1 y 1:80, con preferencia especial entre 250:1 y 1:60, con preferencia todavía más especial entre 200:1 y 1:40 y en especial entre 100:1 y 1:20.

60

8. Detergente o producto de limpieza según una de las reivindicaciones de 1 a 7, caracterizado porque la proporción ponderal entre los hidroxiéteres mixtos a') y el aminoácido azufrado b) se sitúa entre 55:1 y 2:1, con preferencia 50:1

65

y 4:1, con preferencia especial entre 45:1 y 6:1, con preferencia muy especial entre 40:1 y 8:1 y en especial entre 35:1 y 10:1.

5 9. Detergente o producto de limpieza según una de las reivindicaciones de 1 a 8, caracterizado porque la proporción ponderal entre los copolímeros de monómeros que contienen ácidos sulfónicos a) y el aminoácido azufrado (b) se sitúa entre 250:1 y 12:1, con preferencia entre 200:1 y 13:1, con preferencia especial entre 150:1 y 14:1, con preferencia muy especial entre 100:1 y 15:1 y en especial entre 50:1 y 16:1.

10 10. Detergente o producto de limpieza según una de las reivindicaciones de 1 a 9, caracterizado porque el producto lleva un envase soluble en agua, que se presenta en forma de una pieza de embutición profunda y/o una pieza moldeada por inyección y/o una pieza moldeada por soplado.

15 11. Detergente o producto de limpieza según una de las reivindicaciones de 1 a 10, caracterizado porque el producto se presenta en forma de tableta.

12. Detergente o producto de limpieza según una de las reivindicaciones de 1 a 11, caracterizado porque el producto se presenta en forma líquida o en forma de gel.

20 13. Uso de un detergente o producto de limpieza según una de las reivindicaciones de 1 a 12 como producto para el lavado en una máquina lavavajillas.