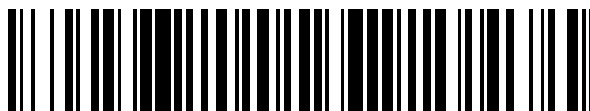


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 578**

51 Int. Cl.:

C11D 3/39 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

C11D 17/04 (2006.01)

C11D 1/29 (2006.01)

C11D 3/18 (2006.01)

C11D 3/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.04.2005 E 05737447 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.11.2014 EP 1735424**

54 Título: **Detergente o agente limpiador cristalino líquido con agente blanqueador en forma de partículas**

30 Prioridad:

16.04.2004 DE 102004019139

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

26.12.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SPECKMANN, HORST-DIETER;
ZIPFEL, JOHANNES;
JONKE, HERMANN;
WERNER, HELGA y
SCHUEMANN, SABINE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 525 578 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Detergente o agente limpiador cristalino líquido con agente blanqueador en forma de partículas

5 La presente solicitud de patente se refiere a detergentes o agentes limpiadores líquidos estructurado que contienen partículas de ácido peroxicarboxílico.

10 En los detergentes y agentes limpiadores en forma líquida, en particular cuando contienen agua pero también cuando están exentos de agua, pueden producirse, debido a la incompatibilidad química de los ingredientes individuales, interacciones negativas entre estos ingredientes entre sí y puede producirse en conjunto una reducción de su actividad y, con ello, una reducción de la potencia limpiadora del agente, incluso cuando este se almacena un tiempo relativamente corto. Esta reducción de la actividad se refiere, en principio, a todos los ingredientes del detergente que experimentan en el proceso de lavado reacciones químicas para contribuir al resultado del lavado, particularmente agentes blanqueadores y enzimas, aunque también a ingredientes tensioactivos o secuestrantes que son responsables de procesos de disolución o de etapas de formación de complejos, particularmente que no son de forma ilimitada estables en almacenamiento en presencia de los ingredientes químicamente reactivos mencionados en sistemas líquidos, particularmente acuosos.

20 Para solucionar este problema se ha propuesto en varias ocasiones no introducir todos los ingredientes deseados, para un buen resultado de lavado o de limpieza, simultáneamente en un medio líquido, sino poner a disposición del usuario del agente varios componentes que este mezclará conjuntamente poco antes del proceso de lavado o de limpieza o durante el mismo y que contienen solo en cada caso ingredientes compatibles entre sí, que se usan conjuntamente solo en las condiciones de aplicación. La dosificación conjunta de varios componentes se ha considerado a menudo, por parte del usuario, en comparación con la dosificación de un único agente líquido, no obstante, como costosa.

30 Los ácidos imidoperoxicarboxílicos son conocidos como componentes blanqueadores en detergentes y agentes limpiadores. No obstante, es problemática su reducida estabilidad en almacenamiento, especialmente en formulaciones líquidas y a valores de pH superiores. Para resolver estos problemas se han realizado ya propuestas en el estado de la técnica.

35 Así, la solicitud de patente europea EP 0 510 761 A1 describe partículas de ácido 6-ftalimidoperoxihexanoico, que están revestidas con una capa de cera que presenta un punto de fusión en el intervalo de 40 °C a 50 °C. Desde estas partículas puede liberarse el agente blanqueador, a este respecto, solo a temperaturas superiores al punto de fusión.

La solicitud de patente europea EP 0 653 485 A1 divulga composiciones en cápsulas en cuyo interior hay presencia de ácido 6-ftalimidoperoxihexanoico como dispersión en aceite.

40 Por la solicitud de patente internacional WO 94/13776 A1 se conocen agentes blanqueadores líquidos que contienen agua, que contienen del 0,5 al 15 % en peso de ácido peroxicarboxílico y su valor del pH es superior al valor del PK_a del ácido carboxílico correspondiente e inferior a 6,0.

45 La solicitud de patente europea EP 0 386 566 A1 divulga suspensiones de ácidos peroxicarboxílicos sólidos en soluciones acuosas que contienen etoxilatos de alcoholes alifáticos de cadena larga con valores de HLB (equilibrio hidrófilo-lipófilo) entre 6 y 11.

50 Por la solicitud de patente internacional WO 96/10073 A1 se conocen detergentes líquidos no acuosos que presentan del 2 % en peso al 30 % en peso de agente blanqueador de perácidos en forma de partículas con tamaños de partícula de 0,2 a 1000 μm y contienen del 10 % en peso al 40 % en peso de tensioactivo aniónico en forma de partículas, que presenta alcoholes C_8 a C_{20} sulfatados y está exento de tensioactivos aniónicos de bencenosulfonato de alquilo, suspendido en del 1 % en peso al 60 % en peso de alcohol C_6 a C_{16} etoxilado de 1 vez a 80 veces y del 1 % en peso al 60 % en peso de disolvente poco polar no acuoso.

55 La contribución del "5.º Congreso Mundial sobre Tensioactivos (5th World Surfactants Congress) CESIO 2000, volumen de actas 2, págs. 1244 a 1252" divulga en su sección 7 agentes líquidos que contienen ácido ftalimidoperoxiproico (PAP) y que se dividen allí en tres tipos, a saber, soluciones isotropas transparentes, composiciones estructuradas y sistemas exentos de agua. Allí se encuentra la declaración de que el PAP, debido a su reducida solubilidad en agua, no puede introducirse en agentes acuosos isotropos transparentes, y para los agentes estructurados se expone que estos necesitan sistemas de tensioactivos específicos. Se han propuesto combinaciones de bencenosulfato de alquilo lineal o sulfonato de alcano secundario con ácidos grasos en presencia de cantidades elevadas de electrolitos, o, debido a que los agentes de este tipo muestran una modificación de la viscosidad y separación de fases durante el almacenamiento, mezclas de dos tensioactivos no iónicos.

60

Tampoco es el efecto de las medidas descritas en el estado de la técnica para la estabilización de agentes blanqueadores, en particular cuando están presentes en medios líquidos, siempre suficiente. Para tiempos de almacenamiento más largos se puede observar, a pesar del uso de los agentes de estabilización mencionados, una degradación del agente blanqueador y, en consecuencia, una pérdida de efecto blanqueador y, con ello, de la fuerza de lavado.

A consecuencia del deseo del consumidor indicado anteriormente de posibilidades de una dosificación cómoda, se han establecido en el mercado productos en forma dividida en porciones previamente y se describen en el estado de la técnica también ampliamente. Se encuentran descripciones de detergentes, productos limpiadores o productos para el cuidado en forma de cuerpo moldeado comprimido, es decir, comprimidos, bloques, briquetas, anillos y similares, así como en porciones envasadas en bolsas de láminas de detergentes, productos limpiadores o productos para el cuidado sólidos y/o líquidos.

En el caso de las cantidades de dosis unitarias de detergentes o productos limpiadores que están disponibles en el mercado envasadas en bolsas de láminas, se han impuesto las bolsas de láminas de láminas hidrosolubles. Estas hacen innecesaria la apertura por rasgado del envase por parte del usuario. De este modo es posible una dosificación cómoda de una porción individual medida para un proceso de lavado o de limpieza introduciendo la bolsa directamente en la lavadora o el lavavajillas, especialmente en su cámara de lavado, o arrojando la bolsa a una cantidad de agua determinada, por ejemplo en un cubo, un barreño o en el lavabo o fregadero. La bolsa de láminas que rodea la porción de detergente, agente limpiador o agente para el cuidado se disuelve al alcanzar una temperatura determinada sin dejar restos. También se describen en gran número en el estado de la técnica detergentes y productos limpiadores envasados en bolsas de láminas solubles en agua. Así, la solicitud de patente alemana DE 198 31 703 divulga una preparación de detergente o de agente limpiador en porciones en una bolsa de láminas solubles en agua, especialmente en una bolsa de poli(alcohol vinílico) (PVAL) (dado el caso acetalizado), en la que al menos el 70 % en peso de las partículas de la preparación de detergente o de agente limpiador presenta tamaños de partícula $> 800 \mu\text{m}$.

En el estado de la técnica se conocen procedimientos de producción de cápsulas hidrosolubles de poli(alcohol vinílico) o gelatina que principalmente ofrecen la posibilidad de proporcionar cápsulas con un alto grado de llenado. Los procedimientos se basan en introducir en una cavidad producida por moldeo el polímero hidrosoluble. El llenado y sellado de las cápsulas se realiza bien sincrónicamente o bien en etapas sucesivas, realizándose el llenado en último caso mediante una pequeña abertura. Procedimientos en los que el llenado y el sellado discurren de forma paralela se describen, por ejemplo, en el documento WO 97/35537. El llenado de cápsulas se realiza mediante una cuña de llenado que está dispuesta por encima de dos tambores que giran en sentidos opuestos que presentan semienvolturas esféricas en su superficie. Los tambores guían bandas de polímero que recubren las cavidades de semienvolturas esféricas. En las posiciones en las que la banda de polímero de uno de los tambores se junta con la banda de polímero del tambor opuesto tiene lugar un sellado. De forma paralela a ello se inyecta el material de relleno en la cápsula que se forma, comprimiendo a la presión de inyección del líquido de relleno las bandas poliméricas en las cavidades de semienvolturas esféricas.

Un procedimiento para la producción de cápsulas hidrosolubles en el que en primer lugar se realiza el llenado y a continuación el sellado, se divulga en la solicitud de patente internacional WO 01/64421. El procedimiento para la producción se basa en el procedimiento denominado Bottle-Pack[®], tal como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente alemana DE 14 114 69. A este respecto, se produce una preforma con forma de tubo en una cavidad dividida en dos partes. La cavidad se cierra, sellándose la sección de tubo inferior, a continuación se somete a soplado el tubo para conformar la forma de cápsula en la cavidad, se llena y a continuación se sella.

En un primer objeto, con el que se soluciona el problema de la estabilidad de ácidos peroxycarboxílicos en agentes líquidos, la invención se refiere a un detergente o agente limpiador líquido que contiene blanqueador que contiene más del 0 % en peso, particularmente al menos el 1 % en peso, pero no más del 10 % en peso, particularmente no más del 5 % en peso de agua y un ácido peroxycarboxílico en forma de partículas y que forma sin admisión de agua una fase cristalina líquida laminar y está caracterizado porque contiene del 20 % en peso al 50 % en peso de sulfato de éter, del 20 % en peso al 50 % en peso de hidrocarburo líquido a temperatura ambiente y hasta el 50 % en peso de alcohol graso C₁₂-C₁₈.

La característica "sin admisión de agua", que se refiere a la fase cristalina líquida laminar, significará que directamente después de la producción del agente y en almacenamiento con exclusión total del agua procedente del exterior constituye una fase cristalina líquida laminar y también la mantiene. En caso de admisión de agua del aire ambiente, que puede estar ya presente en el almacenamiento en condiciones reales, por ejemplo mediante difusión a través del material de envase, no tiene por qué mantenerse la fase cristalina líquida laminar, de todas las maneras, inevitablemente, de forma indefinida. Más bien, esta puede transformarse al menos parcialmente en una fase hexagonal, que en algunos casos incluso produce una mejora de la estabilidad del ácido peroxycarboxílico.

Los agentes cristalinos líquidos laminares son conocidos en el estado de la técnica. Mediante la sustitución dado el caso parcial de las cantidades de agua usadas para su producción por una composición acuosa, por ejemplo una dispersión que contenga ácido peroxicarboxílico, se obtiene el agente según la invención.

5 El hidrocarburo líquido a temperatura ambiente es particularmente aceite de parafina y el alcohol graso C₁₂-C₁₈ es particularmente alcohol estearílico. Las cantidades de agua mencionadas se introducen en el agente preferentemente de un modo sencillo mediante el uso de calidades que contienen agua habituales en el comercio de los ingredientes mencionados anteriormente en el agente. Si se desea, la porción de agua también puede reemplazarse parcialmente, preferentemente hasta la mitad de su cantidad, por alcoholes inferiores miscibles en agua, por ejemplo metanol, propanol, glicerina y preferentemente etanol.

10 Por un sulfato de éter se entienden las sales alcalinas y de amonio del monoéster del ácido sulfúrico de alcoholes C₇-C₂₁ alcoxilados, particularmente etoxilados con 1 a 6 moles de óxido de etileno, de cadena lineal o ramificados, tales como alcoholes C₉-C₁₁ ramificados en la posición 2 con metilo con un promedio de 3,5 moles de óxido de etileno (EO) o alcoholes grasos C₁₂-C₁₈ con 1 a 4 EO.

15 Si se desea, los agentes según la invención pueden contener también otros ingredientes, entre los que se encuentran particularmente colorantes, sustancias aromáticas, enzimas y/o abrillantadores ópticos, mediante los que no se daña de forma desmedida la fase cristalina líquida laminar.

20 Es esencial que el agente según la invención contenga un ácido peroxicarboxílico en forma de partículas. Preferentemente el ácido peroxicarboxílico tiene una solubilidad en el intervalo de entre 50 y 800 ppm. Preferentemente, en el presente documento es preferente el uso de ácido 6-ftalimidoperoxihexanoico. El ácido ftalimidoperoxihexanoico es conocido, por ejemplo, por las patentes europeas EP 0 349 940 y EP 0 325 328. Su uso en detergentes o agentes limpiadores líquidos es conocido, por ejemplo, por las solicitudes de patente europeas EP 0 442 549, EP 0 477 190, EP 0 484 095 o EP 1 010 750 o por las solicitudes de patente internacionales WO 00/27960, WO 00/27971 o WO 00/29536. Preferentemente el ácido peroxicarboxílico se encuentra en forma finamente dividida, particularmente con diámetros promedio inferiores a 100 µm. En la solicitud de patente internacional WO 00/27969 o en la solicitud de patente alemana DE 102 59 262 se divulgan procedimientos de molido con los que pueden lograrse dicho tamaño de partícula.

25 Los agentes según la invención pueden envasarse de un modo habitual en recipientes previstos para detergentes o agentes limpiadores líquidos, por ejemplo bidones o frascos, y ser dosificados desde los mismos por parte del usuario. Para facilitar la dosificación tal como se ha descrito anteriormente, estos se presentan, no obstante, preferentemente en envases de porciones adecuadas del material hidrosoluble.

30 Otro objeto preferente de la invención es, por lo tanto, una porción hidrosoluble que contiene un agente compuesto según la invención tal como se ha descrito y producido mediante un procedimiento que comprende las etapas de

- 40 a) proporcionar al menos una cavidad,
 b) introducir un termoplástico polimérico hidrosoluble en la cavidad,
 c) rellenar con el agente la(s) cavidad(es) rellena(s) con termoplástico y
 45 d) cerrar herméticamente la porción producida en las etapas a) a c).

50 Un procedimiento para la producción de porciones hidrosolubles preferente es el procedimiento de troquelado rotativo, tal como se describe, por ejemplo, en el documento WO 97/35537 para la producción de cápsulas hidrosolubles. La producción de porciones hidrosolubles se realiza inyectando el agente líquido a través de un dispositivo de dosificación mediante un cuña de llenado localmente entre dos bandas de termoplástico polimérico hidrosoluble que se encuentran sobre dos rodillos de moldeo alojados en forma giratoria paralelamente entre sí, que presentan alrededor de toda su superficie lateral formas huecas, cuya forma corresponde en cada caso a media porción que se va a producir. El sellado se realiza mediante el contacto de presión de ambas bandas de láminas. En una forma de realización preferente, para mejorar el sellado se disuelve al menos una de las bandas de láminas hidrosolubles antes del proceso de formación del cuerpo moldeado con un disolvente. Además es preferente el sellado térmico de ambas mitades parciales. Para ello pueden servir de forma ventajosa ambos rodillos de moldeo como electrodos para la fusión dieléctrica de las láminas entre sí. Para facilitar el proceso de conformación mediante inyección del líquido puede disponerse ventajosamente en las cavidades un vacío. Esto tiene como consecuencia que la presión de inyección del líquido pueda reducirse y, con ello, disminuya el riesgo de contaminación del material polimérico con material de relleno líquido en las posiciones de sellado.

60 De forma ventajosa, los rodillos de moldeo presentan rugosidades en la región de los nervios del rodillo de moldeo. Mediante la rugosidad de los nervios del rodillo de moldeo se aumenta la fricción estática de las bandas de láminas a partir de las que se producen las porciones.

Con respecto a la figura de las formas huecas que se pueden laminar en el molde se pueden producir porciones con geometrías discretas, que presentan un nivel especular. Son preferentes en el marco de la presente invención geometrías tales como esferas, geometrías ovales, cubos, figuras.

A través del dispositivo de dosificación se inyecta una cantidad medida con exactitud del agente líquido en la porción hidrosoluble que se está formando. Es particularmente ventajoso que el impulso de la inyección se realice desde un émbolo con retorno del dispositivo de dosificación. Se evita de este modo un goteo posterior o una formación de madejas del agente, lo que a su vez puede provocar una contaminación de la lámina hidrosoluble en la región de la posición de sellado.

Un procedimiento para la producción de porciones hidrosolubles también preferente es el procedimiento de moldeo por soplado. Mediante el moldeo por soplado se pueden producir cuerpos huecos hidrosolubles, flexibles, preferentemente elásticos, que contienen agentes, particularmente porciones de detergentes, agentes limpiadores y/o agentes para el cuidado. El procedimiento de moldeo por soplado presenta, como también el procedimiento de troquelado rotativo, en comparación con el procedimiento de termoconformación y de moldeo por inyección, significativas ventajas técnicas de procedimiento. El procedimiento de moldeo por soplado y el procedimiento de troquelado rotativo ahorran material, debido a que no hay que eliminar ningún borde formado por aplastamiento u otras partes salientes o sobrantes del cuerpo hueco producido.

La producción de una porción hidrosoluble que contiene el agente según la invención por medio de moldeo por soplado comprende las etapas de:

(a) conformar una preforma a partir de una masa de moldeo por soplado basada en un termoplástico polimérico hidrosoluble;

(b) moldear por soplado la preforma con una cavidad hasta un cuerpo hueco;

(c) rellenar el cuerpo hueco con el agente y

(d) cerrar de modo hermético a líquidos la porción así moldeada y rellena.

De forma ventajosa la producción se realiza de modo que

(a) en una primera etapa se produzca mediante extrusión una preforma, preferentemente en forma de una pieza de tubo, y

(b) en una segunda etapa en un ciclo de trabajo del cuerpo hueco, preferentemente mediante un gas generado a presión, preferentemente aire comprimido, se somete a soplado, preferentemente dando una geometría de cuerpo hueco final (correspondientemente las medidas de la cavidad) y se rellena con el agente, particularmente un detergente, agente para el cuidado y/o limpiador, se cierra de modo hermético a líquidos, y a continuación se desmoldea.

Los procedimientos de moldeo por soplado adecuados comprenden soplado por extrusión, soplado por coextrusión, soplado por proyección y distensión y soplado por inmersión.

La cavidad puede estar construida, a este respecto, a partir de varias piezas moldeadas; es preferente, no obstante, una cavidad de dos piezas. Para separar la preforma y/o para cerrar las porciones se usa en una forma de realización preferente una cuchilla, tal como se describe, por ejemplo, en el documento WO 01/64421. Es particularmente preferente el uso de un dispositivo de corte vibrador, tal como se divulga explícitamente en el documento EP 0 924 047.

La abertura de llenado del cuerpo hueco, además, se puede cerrar después del llenado, preferentemente mediante un cierre de material, preferentemente mediante tratamiento térmico, de modo particularmente preferente una pequeña cantidad de material fundido.

La abertura de llenado o las aberturas del cuerpo hueco se pueden cerrar de modo hermético a líquidos ventajosamente mediante tratamiento térmico, preferentemente mediante soldadura de las paredes que limitan la abertura, en particular por medio de mordazas de sujeción. Las porciones hidrosolubles rellenas según la invención producidas mediante el procedimiento de moldeo por soplado o el procedimiento de troquelado rotativo presentan en formas de realización ventajosas las propiedades siguientes:

i) para un alargamiento a lo largo de su eje longitudinal presenta una tensión de fluencia de entre $\geq 3 \text{ N/mm}^2$ y $\leq 15 \text{ N/mm}^2$, y/o

ii) para un recorrido de compresión de 22 mm vertical, centrado, se produce en la dirección de su eje más corto un trabajo de deformación de entre $\geq 0,05 \text{ Nm}$ y $\leq 5 \text{ Nm}$, y/o

5 iii) para una fuerza $F_1 > 0,1 \text{ N}$ y $\leq 500 \text{ N}$ se puede deformar a lo largo de un recorrido s_1 y vuelve en la dirección de la forma original después de eliminar la acción de la fuerza, y/o

iv) presenta después de la eliminación de una acción de la fuerza de deformación una velocidad v de retorno de entre $> 0,01 \text{ mm/min}$ y $\leq 650 \text{ mm/min}$, y/o

10 v) el módulo de elasticidad de la pared del cuerpo hueco de la porción flexible producida mediante el procedimiento de moldeo por soplado o el procedimiento de troquelado rotativo para un grado de llenado $\geq 90 \%$ en volumen es $\leq 1 \text{ GNm}^2$, preferentemente $\leq 0,1 \text{ GNm}^2$, preferentemente $\leq 0,01 \text{ GNm}^2$, y/o

15 vi) para un cuerpo hueco moldeado por soplado o producido según el procedimiento de troquelado rotativo relleno con agente hasta $\geq 90 \%$ en volumen aparece una resistencia a la compresión $F_{\text{máx}}$ entre $\geq 20 \text{ N}$ y $\leq 2000 \text{ N}$.

20 Las porciones según la invención se disuelven en agua totalmente o esencialmente totalmente, proporcionando de este modo al entorno el agente contenido en el cuerpo hueco cerrado. Por ejemplo, las porciones hidrosolubles según la invención pueden usarse en un proceso de lavado, de limpieza o para el cuidado automático acuoso. Es preferente el uso de cuerpos huecos producidos según la invención en lavadoras o lavavajillas habituales en el comercio. También es posible el uso de las porciones según la invención en lavabos o en un barreño. Es importante para la liberación del agente contenido en la porción un medio acuoso que rodee al mismo desde el exterior.

25 El tamaño de los cuerpos huecos es, en formas de realización preferentes de la invención, de tal manera que los cuerpos huecos puedan añadirse a la cámara de lavado de una lavadora o un lavavajillas habitual en el comercio, en redes o sacos o similares que se mueven simultáneamente con la colada. Formas de realización particularmente preferentes de las porciones de detergente, de agente limpiador o de agente para el cuidado según la invención no superan una longitud (eje longitudinal) de 10 cm, mientras que los tamaños de la anchura y la altura son claramente inferiores, por ejemplo de 1 a 5 cm.

30 Cuerpos huecos flexibles en el sentido de la presente invención comprenden particularmente también cuerpos huecos elásticos. Por la expresión "cuerpos huecos elásticos" se entiende particularmente que los cuerpos huecos que contienen los agentes presentan un estabilidad de forma propia que los capacita para tener en las condiciones habituales de producción, de almacenamiento, de transporte y de manipulación por parte de un usuario una estructura estable frente a la rotura y/o presión que no se colapsa, presentando el cuerpo hueco relleno moldeado por soplado o producido según el procedimiento de troquelado rotativo en el caso de un alargamiento a lo largo de su eje más largo una tensión de fluencia entre $\geq 3 \text{ N/mm}^2$ y $\leq 15 \text{ N/mm}^2$, y/o apareciendo en el caso de un recorrido de compresión de 22 mm vertical, centrado, en la dirección de su eje más corto un trabajo de deformación de entre $\geq 0,05 \text{ Nm}$ y $\leq 5 \text{ Nm}$, y/o pudiendo deformarse en el caso de una fuerza $F_1 > 0,1 \text{ N}$ y $\leq 500 \text{ N}$ a lo largo de un recorrido s_1 y volviendo después de la eliminación de la acción de la fuerza a la forma original o adoptando después de la eliminación de la acción de la fuerza la forma original completamente o casi completamente, y/o presentando después de la eliminación de la acción de una fuerza de deformación una velocidad v de retorno de entre $> 0,01 \text{ mm/min}$ y $\leq 650 \text{ mm/min}$, y/o siendo el módulo de elasticidad de la pared del cuerpo hueco producido por medio de moldeo por soplado o del procedimiento de troquelado rotativo, flexible, relleno con agente hasta $\geq 90 \%$ en volumen $\leq 1 \text{ GNm}^2$, preferentemente $\leq 0,1 \text{ GNm}^2$, preferentemente $\leq 0,01 \text{ GNm}^2$, y/o produciéndose en el caso de un cuerpo hueco moldeado por soplado relleno con agente hasta $\geq 90 \%$ en volumen una resistencia a la compresión $F_{\text{máx}}$ entre $\geq 20 \text{ N}$ y $\leq 2000 \text{ N}$. En formas de realización preferentes de la invención los propios cuerpos huecos flexibles, preferentemente elásticos, ya presentan un estabilidad de forma propia suficiente, debido a que con esto se produce un efecto ventajoso sobre la marcha correcta en máquina en el acabado de los cuerpos huecos y el llenado durante la producción de las porciones.

35 Tal como se ha mencionado anteriormente, las porciones producidas según la invención deben poder deformarse de forma reversible preferentemente al menos parcialmente (en caso de una deformación irreversible no podría medirse ninguna velocidad de retorno). En formas de realización preferentes de la presente invención la deformación es completamente reversible, es decir, son preferentes detergentes, productos limpiadores o de lavavajillas en porciones según la invención en los que la porción rellena vuelve a su forma original después de la eliminación de la acción de la fuerza.

40 La fuerza F_1 depende de la profundidad de penetración, debido a que el cuerpo hueco contrarresta la resistencia creciente que penetra en el cuerpo. En primer lugar, para la presente invención, es esencial solo que el cuerpo hueco pueda deformarse, en general, con una fuerza de 500 N o inferior. En formas de realización preferentes de la presente invención los datos se refieren a las fuerzas de las profundidades de penetración de una varilla circular de 8 mm de diámetro, particularmente de 10 mm de diámetro, preferentemente de 15 mm de diámetro, preferentemente de 20 mm de diámetro y más preferentemente de 22 mm.

65

5 Cuando el trayecto de recorrido s_1 está definido, puede determinarse no solo la fuerza, sino también el trabajo de deformación de manera exacta. En el caso de la acción de una fuerza a través de una varilla circular de 8 mm de diámetro y una profundidad de penetración de $S_1 = 22$ mm, el trabajo de deformación es, en los cuerpos huecos rellenos, flexibles, producidos por medio de moldeo por soplado o troquelado rotativo, claramente inferior a los valores de cuerpos no rellenos correspondientemente rígidos, en los que debe ejecutarse un trabajo de deformación al menos > 5 Nm.

10 Otra medida para la caracterización del agente en porciones según la invención particularmente preferente es la resistencia a la compresión. Esta se puede determinar en forma de un diagrama de fuerza-recorrido con aparatos de ensayo de comprimidos habituales en el comercio. Para los intereses de la presente invención se usó una máquina de ensayo universal de la empresa Zwick Typ 1425.

15 La determinación de la resistencia a la compresión se realiza según la norma DIN 55526 parte 1, de modo que el cuerpo hueco (porción hidrosoluble) se disponga en posición vertical entre las placas de un dispositivo de ensayo de compresión y se comprima, caracterizándose la fuerza de compresión y el recorrido de placas hasta que se logran la resistencia a la compresión y el recorrido de placas exigido o aparece mediante deformación crítica o permeabilización del recipiente una deficiencia.

20 La compresión a presión se ajustó a una velocidad de compresión de 10 mm/min. Después se inició el proceso del ensayo. Para una profundidad de penetración de 22 mm la fuerza [N] ejercida sobre la porción se registró en la impresora adjunta. La resistencia a la compresión se da en N. A este respecto, son preferentes cuerpos huecos que contienen agentes en porciones según la invención con o sin compartimientos, que están caracterizados porque la resistencia a la compresión $F_{\text{máx}}$ del cuerpo hueco que contiene agente (= al cuerpo hueco relleno con y sin compartimientos) es de 20 a 2000 N, preferentemente de 50 a 1000 N, de modo particularmente preferente de 75 a 25 600 N, más preferentemente de 100 a 500 N y particularmente de 150 a 400 N. Para los fines de ensayo se rellenan los cuerpos huecos producidos mediante moldeo por soplado o el procedimiento de troquelado rotativo hasta ≥ 90 % en volumen con agente.

30 Los espesores de pared del cuerpo hueco pueden producirse de forma diferente por zonas por medio de moldeo por soplado, conformando los espesores de pared de la preforma, preferentemente a lo largo de su eje vertical, correspondientemente de diferente grosor, preferentemente mediante la regulación de la cantidad de material termoplástico, preferentemente por medio de un husillo de ajuste al extraer la preforma de la tobera de la extrusora.

35 El cuerpo hueco puede moldearse por soplado con zonas de diferente perímetro externo y de espesor de pared constante, conformando los espesores de pared de la preforma, preferentemente a lo largo de su eje vertical, correspondientemente de diferente grosor, preferentemente mediante la regulación de la cantidad de material termoplástico, preferentemente por medio de un husillo de ajuste al extraer la preforma de la tobera de la extrusora.

40 De este modo pueden moldearse por soplado diferentes configuraciones geométricas del cuerpo hueco con o sin compartimientos. En un único ciclo de trabajo pueden moldearse por soplado así botellas, esferas, figuritas de Papá Noel, de conejos de pascua u otras figuras, que pueden rellenarse con productos, cerrarse posteriormente y después extraerse del molde.

45 Es especialmente ventajoso, que el cuerpo hueco puede estamparse o decorarse durante el moldeo por soplado en el molde de soplado. Mediante la configuración correspondiente del molde de soplado, puede transferirse un motivo simétrico reflejado sobre el cuerpo hueco. De esta manera puede configurarse la superficie del cuerpo hueco prácticamente de forma discrecional. Por ejemplo, pueden aplicarse de este modo sobre el cuerpo hueco 50 informaciones, tales como rayas de graduación, indicaciones de uso, símbolos de peligro, marcas, peso, cantidad de desechos, fecha de caducidad, imágenes, etc.

La preforma, el cuerpo hueco y/o el cuerpo hueco cerrado de forma hermética a líquidos pueden estar constituidos por uno o varios componentes, comprendiendo el componente uno o varios materiales basados en uno o diferentes termoplásticos poliméricos hidrosolubles.

55 La preforma, el cuerpo hueco y/o el cuerpo hueco cerrado de forma hermética a líquidos puede estar en forma de tubo, de esfera o de burbuja. Un cuerpo hueco en forma de esfera tiene preferentemente un factor de forma (= shape factor) $> 0,8$, preferentemente $> 0,82$, preferentemente $> 0,85$, más preferentemente $> 0,9$ y de modo particularmente preferente $> 0,95$.

60 El factor de forma (shape factor), en el sentido de la presente invención, puede determinarse de modo preciso mediante técnicas modernas de medición de partículas con un procesamiento de imágenes digital. Un procedimiento habitual es por ejemplo el sistema Camsizer® de Retsch Technology o el KeSizer® de la empresa Kemira. Estos procedimientos se basan en que los cuerpos huecos o cuerpos se irradian con una fuente de luz y se registran los cuerpos huecos como superficies de proyección, se digitalizan y se procesan con técnicas informáticas. La 65 determinación de la curvatura de la superficie se realiza mediante un procedimiento de medición óptico, en el que se

determina la "proyección de la sombra" de los cuerpos huecos que se desean analizar y se transforma en un factor de forma correspondiente. El principio que sirve de base para la determinación del factor de forma se ha descrito, por ejemplo, por Gordon Rittenhouse en "A visual method of estimating two-dimensional sphericity" en Journal of Sedimentary Petrology, vol. 13, n.º 2, páginas 79-81. Los límites de medición de este procedimiento de análisis óptico son de 15 µm a 90 mm. Los procedimientos para la determinación del factor de forma para partículas mayores son conocidos por el experto en la técnica. Éstos se basan generalmente en los principios de los procedimientos mencionados anteriormente.

Las paredes del cuerpo hueco producido mediante moldeo por soplado o el procedimiento de troquelado rotativo presentan normalmente un espesor de pared de 0,05 a 5 mm, preferentemente de 0,06 a 2 mm, preferentemente de 0,07 a 1,5 mm, más preferentemente de 0,08 a 1,2 mm, aún más preferentemente de 0,09 a 1 mm y del modo más preferente de 0,1 a 0,6 mm.

Las porciones según la invención tienen espesores de pared formados a partir de polímeros hidrosolubles de forma que el agente presente en la porción se libere parcial o totalmente, generalmente, en el baño de uso acuoso en un periodo ≤ 5 min, preferentemente en un periodo ≤ 3 min, preferentemente en un periodo ≤ 1 min.

Para determinar el tiempo de liberación se añadieron las porciones a 10 litros de agua en movimiento, frecuencia de giro del agitador ≥ 60 rpm, calentándose el agua a 90 °C, preferentemente a 60 °C, más preferentemente a 40 °C, aún más preferentemente a 30 °C y de modo particularmente preferente a 20 °C. Más preferentemente, el tiempo de liberación se determina directamente en el baño de uso acuoso de al menos una lavadora o un lavavajillas habitual en el mercado.

El volumen interior de las porciones hidrosolubles según la invención puede representar, por ejemplo, entre 0,5 ml y 2000 ml, preferentemente entre 2 ml y 500 ml, preferentemente entre 5 y 250 ml, más preferentemente entre 10 y 100 ml, aún más preferentemente entre 20 y 75 ml y del modo más preferente entre 40 y 50 ml.

El termoplástico polimérico hidrosoluble usado para la formación del cuerpo hueco y/o del compartimento se selecciona preferentemente del grupo que comprende poli(alcohol vinílico) (PVA), poli(alcohol vinílico) acetalizado, polivinilpirrolidona, poli(óxido de etileno), celulosa, almidón y derivado de las sustancias mencionadas anteriormente, poli(alcohol vinílico) (PVA), poli(alcohol vinílico) acetalizado y/o mezclas de los polímeros mencionados anteriormente, siendo particularmente preferente el poli(alcohol vinílico).

Los poli(alcoholes vinílicos) descritos anteriormente están disponibles comercialmente, por ejemplo con la denominación comercial Mowiol® (Clariant). En el marco de la presente invención son poli(alcoholes vinílicos) particularmente preferentes, por ejemplo, Mowiol® 3-83, Mowiol® 4-88, Mowiol® 5-88, Mowiol® 8-88 y Clariant L648.

Otros poli(alcoholes vinílicos) particularmente adecuados como material para los cuerpos huecos se pueden extraer de la tabla siguiente:

40

Denominación	Grado de hidrólisis [%]	Masa molar [kDa]	Punto de fusión [°C]
Airvol® 205	88	15-27	230
Vinex® 2019	88	15-27	170
Vinex® 2144	88	44-65	205
Vinex® 1025	99	15-27	170
Vinex® 2025	88	25-45	192
Gohsefimer® 5407	30-28	23,600	100
Gohsefimer® LL02	41-51	17,700	100

Otros poli(alcoholes vinílicos) adecuados como material para la forma hueca son ELVANOL® 51-05, 52-22, 50-42, 85-82, 75-15, T-25, T-66, 90-50 (marcas comerciales de Du Pont), ALCOTEX® 72.5, 78, B72, F80/40, F88/4, F88/26, F88/40, F88/47 (marcas comerciales de Harlow Chemical Co.), Gohsenol® NK-05, A-300, AH-22, C-500, GH-20, GL-03, GM-14L, KA-20, KA-500, KH-20, KP-06, N-300, NH-26, NM11Q, KZ-06 (marcas comerciales de Nippon Gohsei K.K.).

El termoplástico hidrosoluble usado para la producción de la porción según la invención puede presentar adicionalmente polímeros seleccionados del grupo que comprende polímeros que contienen ácido acrílico, poli(acrilamidas), polímeros de oxazolona, poli(sulfonatos de estireno), poliuretanos, poliésteres, poliésteres y/o mezclas de los polímeros mencionados.

Es preferente que el termoplástico hidrosoluble usado comprenda un poli(alcohol vinílico), cuyo grado de hidrólisis sea del 70 al 100 % en moles, preferentemente del 80 al 90 % en moles, de modo particularmente preferente del 81 al 89 % en moles y particularmente del 82 al 88 % en moles.

55

Más preferente es que el termoplástico hidrosoluble usado comprenda un poli(alcohol vinílico), cuyo peso molecular se encuentre en el intervalo de 10.000 a 100.000 g mol^{-1} , preferentemente de 11.000 a 90.000 g mol^{-1} , de modo particularmente preferente de 12.000 a 80.000 g mol^{-1} y particularmente de 13.000 a 70.000 g mol^{-1} .

5 Es particularmente preferente que los termoplásticos se usen en cantidades de al menos el 50 % en peso, preferentemente de al menos el 70 % en peso, de modo particularmente preferente de al menos el 80 % en peso y particularmente de al menos el 90 % en peso, en cada caso con respecto al peso del termoplástico polimérico hidrosoluble.

10 Es ventajoso que el índice de fluidez (Melt Flow Index) del termoplástico polimérico en la extrusión, medido en la primera etapa con una carga sobrepuesta de 10 kg, se encuentre entre 1 y 30, preferentemente entre 5 y 15, de modo particularmente preferente entre 8 y 12 y/o el índice de fluidez (MFI) de la masa de moldeo por soplado, medido con una carga sobrepuesta de 2,16 kg, se encuentre entre 4 y 40, preferentemente entre 5 y 20, de modo particularmente preferente entre 8 y 15. En el marco de la presente invención, en particular para moldeos por soplado, los tipos de poli(alcohol vinílico) adecuados tienen una viscosidad de media a alta y poseen, por ejemplo, unos valores de MFI de 6-8 (a 230 °C, 2,16 kg de carga, mezcla de PVA de Hersteller Texas Polymers "Vinex 2034" o "2144") o 9-11 (a 190 °C; 10 kg de carga, mezcla de PVA "TP Vinex 5030").

20 Los termoplásticos poliméricos pueden contener para mejorar su procesabilidad coadyuvantes plastificantes, es decir, ablandadores. Esto puede ser una ventaja particularmente si se elige como material polimérico para la porción poli(alcohol vinílico) o poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado. Como coadyuvantes plastificantes se ha demostrado que son adecuados, particularmente, glicerina, trietanolamina, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol o dipropilenglicol, dietanolamina y metildietilamina.

25 Es particularmente preferente que los termoplásticos poliméricos se usen en cantidades al menos > 0 % en peso, preferentemente ≥ 10 % en peso, de modo particularmente preferente ≥ 20 % en peso y particularmente ≥ 30 % en peso, en cada caso con respecto al peso de la masa de moldeo por soplado.

30 La porción hidrosoluble flexible, preferentemente elástica, puede presentar una pieza de brida y, dado el caso, se une y/o se cierra por arrastre de forma y/o cierre por material, preferentemente mediante soldadura con al menos otra forma hueca.

La porción según la invención es de modo particularmente preferente transparente y/o translúcida.

35 La porción según la invención no presenta preferentemente ninguna costura de sellado, ninguna costura de soldadura por aplastamiento y/o ninguna ranura, particularmente ninguna ranura para bridas.

40 En una forma de realización particular de la invención también es posible que las paredes del cuerpo hueco preferentemente elástico, que contienen las porciones de detergente, agente limpiador o agente para el cuidado, estén constituidas por distintos materiales, es decir, tengan un diseño heterogéneo. Por ejemplo, en un material polimérico que forma las paredes del cuerpo hueco podrían estar dispersadas islas de un material extraño que no es soluble en el polímero, por ejemplo de otro polímero (con diferente solubilidad en agua) o incluso de otra sustancia totalmente diferente (por ejemplo una sustancia inorgánica u orgánica). Ejemplos de ello son sales hidrosolubles tales como, por ejemplo, sulfato de sodio, cloruro de sodio, carbonato de sodio, carbonato de calcio, etc.; ácidos orgánicos tales como, por ejemplo, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido adípico, ácido ftálico, etc.; azúcares tales como maltosas, dextrosas, sorbitol, etc.; zeolitas; silicatos; polímeros reticulados, por ejemplo reticulados de forma débil tales como, por ejemplo, poliacrilatos, ésteres de celulosa, éteres de celulosa tales como carboximetilcelulosa. Un diseño de este tipo puede estar asociado en formas de realización particularmente preferentes de la invención con la ventaja de que la otra sustancia se disuelve más rápido en agua (en continuo) que el polímero, lo que posibilita la introducción de agua en el cuerpo hueco y, con ello, contribuye a la liberación acelerada de los componentes de la porción. En total, también la totalidad del cuerpo hueco estable de forma se disuelve en una confección de este tipo más rápidamente que un cuerpo moldeado de un material polimérico puro. De un modo similar es posible formar las paredes del cuerpo hueco de capas de dos o más polímeros, que pueden elegirse en formas de realización particularmente preferentes de modo que se logren valores óptimos con respecto a sus propiedades (estabilidad, resistencia térmica, solubilidad, propiedades de hermeticidad al gas, etc.).

60 En otra forma de realización también preferente es ventajoso según la invención que el cuerpo hueco o los cuerpos huecos flexibles, preferentemente elásticos comprendan uno o varios materiales del grupo de polímeros que contienen ácido acrílico, poli(acrilamidas), polímeros de oxazolina, poli(sulfonatos de estireno), poliuretanos, poliésteres y poliéteres y sus mezclas.

De modo particularmente ventajoso puede/pueden citarse uno o más materiales de los ejemplos siguientes, sin que la enumeración suponga, sin embargo, una limitación:

- 5 - mezclas del 50 al 100 % de poli(alcohol vinílico) o poli(alcohol vinílico-co-acetato de vinilo) con pesos moleculares en el intervalo de 10.000 a 200.000 g/mol y contenidos de acetato del 0 al 30 % en moles; estas pueden contener aditivos de procesamiento tales como plastificantes (glicerina, sorbitol, agua, PEG, etc.), lubricantes (ácido esteárico y otros ácidos mono-, di- y tricarbónicos), los denominados "agentes de desmoldeo" "Slipmittel" (por ejemplo "Aerosil"), pigmentos orgánicos e inorgánicos, sales, agentes de moldeo por soplado (mezclas de ácido cítrico y bicarbonato de sodio);
- 10 - polímeros que contienen ácido acrílico, tales como por ejemplo copolímeros, terpolímeros o tetrapolímeros, que contienen al menos el 20 % de ácido acrílico y tienen un peso molecular de 5.000 a 500.000 g/mol; como comonomeros son particularmente preferentes ésteres del ácido acrílico tales como acrilato de etilo, acrilato de metilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de etilhexilo, acrilato de butilo, y sales del ácido acrílico tales como acrilato de sodio, ácido metacrílico y sus sales y sus ésteres tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, cloruro de metacrilato de trimetilamonio (TMAEMC), cloruro de metacrilato de amidopropiltrimetilamonio (MAPTAC). Otros monómeros tales como acrilamida, estireno, acetato de vinilo, anhídrido del ácido maleico, vinilpirrolidona también pueden usarse ventajosamente;
- 15 - poli(óxidos de alquileo), preferentemente poli(óxidos de etileno) con pesos moleculares de 600 a 100.000 g/mol y sus derivados modificados mediante copolimerización por injerto con monómeros tales como acetato de vinilo, ácido acrílico y sus sales y sus ésteres, ácido metacrílico y sus sales y sus ésteres, acrilamida, estireno, sulfonato de estireno y vinilpirrolidona (ejemplo: poli(etilenglicol-injerto-acetato de vinilo). El porcentaje de poliglicol debe ser del 5 al 100 % en peso, el porcentaje de injerto debe ser del 0 al 95 % en peso; este último puede consistir en uno o varios monómeros. Es particularmente preferente un porcentaje de injerto del 5 al 70 % en peso, a este respecto la solubilidad en agua se reduce con el porcentaje de injerto;
- 20 - polivinilpirrolidona (PVP) con un peso molecular de 2.500 a 750.000 g/mol;
- 25 - poliacrilamida con un peso molecular de 5.000 a 5.000.000 g/mol;
- 30 - polietiloxazolina y polimetiloxazolina con un peso molecular de 5.000 a 100.000 g/mol;
- 35 - poli(sulfonatos de estireno) y sus copolímeros con comonomeros tales como (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de etilhexilo, (met)acrilato de butilo y las sales del ácido (met)acrílico tales como (met)acrilato de sodio, acrilamida, estireno, acetato de vinilo, anhídrido del ácido maleico, vinilpirrolidona; el contenido en comonomero debe ser del 0 al 80 % en moles, y el peso molecular debe encontrarse en el intervalo de 5.000 a 500.000 g/mol;
- 40 - poliuretanos, especialmente los productos de reacción de diisocianatos (por ejemplo TMXDI) con polialquilenglicoles, especialmente polietilenglicoles de peso molecular de 200 a 35.000, o con otros alcoholes dihidroxílicos para dar productos con pesos moleculares de 2.000 a 100.000 g/mol;
- 45 - poliésteres con pesos moleculares de 4.000 a 100.000 g/mol, basados en ácidos dicarbónicos (por ejemplo ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido sulfoisoftálico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido sulfosuccínico, ácido glutámico, ácido adípico, ácido sebálico, etc.) y dioles (por ejemplo polietilenglicoles, por ejemplo con pesos moleculares de 200 a 35.000 g/mol);
- 50 - ésteres/éteres de celulosa, por ejemplo acetatos de celulosa, butiratos de celulosa, metilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxietilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, etc.;
- polivinilmetiléteres con pesos moleculares de 5.000 a 500.000 g/mol.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Detergente o agente limpiador líquido que contiene agente blanqueador, que contiene más del 0 % en peso, pero no más del 10 % en peso de agua y un ácido peroxicarboxílico en forma de partículas y forma sin admisión de agua una fase cristalina líquida laminar, caracterizado por que contiene del 20 % en peso al 50 % en peso de sulfato de éter, del 20 % en peso al 50 % en peso de hidrocarburo líquido a temperatura ambiente y hasta el 50 % en peso de alcohol graso C₁₂-C₁₈.
- 10 2. Agente según la reivindicación 1, caracterizado por que el ácido peroxicarboxílico está presente en forma finamente dividida, particularmente con diámetros promedio inferiores a 100 µm.
3. Agente según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el ácido peroxicarboxílico tiene una solubilidad en agua de entre 50 y 800 ppm.
- 15 4. Agente según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el ácido peroxicarboxílico es ácido 6-ftalimidoperoxihexanoico.
- 20 5. Porción hidrosoluble que contiene un agente según una de las reivindicaciones 1 a 4, producido según un procedimiento que comprende las etapas de
- a) proporcionar al menos una cavidad
- b) introducir un termoplástico polimérico hidrosoluble en la cavidad
- 25 c) rellenar con el agente líquido la(s) cavidad(es) rellena(s) con termoplástico y
- d) cerrar herméticamente la porción producida en las etapas a) a c).
- 30 6. Porción según la reivindicación 5, caracterizada por que contiene una envoltura hidrosoluble de un material del grupo que comprende poli(alcohol vinílico) (PVA), poli(alcohol vinílico) acetalizado, polivinilpirrolidona, poli(óxido de etileno), celulosa, almidón y derivados de las sustancias mencionadas anteriormente.