

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 017**

51 Int. Cl.:

**C11D 17/00** (2006.01)

**B65B 9/04** (2006.01)

**C11D 17/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.04.2006 E 06723957 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2015 EP 1888736**

54 Título: **Unidad de dosificación de agente de lavado o de limpieza**

30 Prioridad:

**27.04.2005 DE 102005020009**

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

**17.09.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FILECCIA, SALVATORE;  
BARTHEL, WOLFGANG y  
TIMMANN, ULF ARNO**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 546 017 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

Unidad de dosificación de agente de lavado o de limpieza

5 La presente invención se basa en el campo de los agentes de lavado o de limpieza. En particular la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de agentes de lavado o de limpieza, en particular de unidades de dosificación de agentes de lavado o de limpieza.

10 Los agentes de lavado o de limpieza pueden obtenerse hoy en día por el usuario en numerosas formas de oferta. Además de polvos y granulados para lavado esta oferta comprende por ejemplo también concentrados de agentes de limpieza en forma de composiciones extruidas o en pastillas. Estas formas de oferta concentradas o compactadas, sólidas, se caracterizan por un volumen reducido por unidad de dosificación y reducen por lo tanto los costes para el empaquetado y el transporte. En particular las pastillas de agente de lavado o de limpieza satisfacen a este respecto adicionalmente el deseo del consumidor de una dosificación sencilla. Los agentes correspondientes se describen ampliamente en el estado de la técnica. Además de las ventajas expuestas los agentes de lavado o de limpieza compactados presentan sin embargo también una serie de desventajas. En particular las formas de oferta en pastillas se caracterizan, debido a su alta compactación, con frecuencia por una descomposición retardada y por lo tanto una liberación retardada de sus sustancias contenidas. Para resolver este "conflicto" entre una dureza de pastilla suficiente y cortos tiempos de descomposición se dieron a conocer en la bibliografía de patentes numerosas soluciones técnicas, remitiéndose en este punto por ejemplo al uso de los denominados adyuvantes de disolución de pastillas. Estos aceleradores de descomposición se añaden a las pastillas además de las sustancias de lavado o de limpieza activas, no presentando por sí mismas por regla general ninguna propiedad de lavado o de limpieza activa, y aumentan de esta manera la complejidad y los costes de estos agentes. Una desventaja adicional de la formación de pastillas de mezclas de sustancias activas, en particular mezclas que contienen sustancias de lavado o de limpieza activas, es la inactivación de las sustancias activas contenidas mediante la presión de compactación que aparece durante la formación de pastillas. Una inactivación de las sustancias activas puede tener lugar mediante reacción química debido a las superficies de contacto ampliadas de las sustancias contenidas a consecuencia de la formación de pastillas.

20 Como alternativa a los agentes de lavado o de limpieza compactados o particulados descritos anteriormente se han descrito en los últimos años cada vez más agentes de lavado o de limpieza sólidos o líquidos, que presentan un envase soluble en agua o dispersable en agua. Estos agentes se caracterizan tal como las pastillas por una dosificación sencilla, dado que pueden dosificarse junto con la envoltura exterior en la lavadora o el lavavajillas, por otro lado permiten en cambio al mismo tiempo también la confección de agentes de lavado o de limpieza líquidos o en forma de polvo, que con respecto a los compactados se caracterizan por una mejor disolución y una eficacia más rápida.

30 De este modo por ejemplo el documento EP 1 314 654 A2 (Unilever) da a conocer una bolsa en forma de cúpula con una cámara de alojamiento que contiene un líquido.

40 Objeto del documento WO 01/83657 A2 (Procter&Gamble) son por el contrario bolsas que contienen en una cámara de alojamiento dos sólidos en forma de partícula, que se encuentran respectivamente en regiones fijas y no se mezclan entre sí.

45 Además de los envases que presentan solo una cámara de alojamiento se dieron a conocer en el estado de la técnica también formas de oferta que comprenden más de una cámara de alojamiento o más de una forma de confección.

50 Objeto de la solicitud europea EP 1 256 623 A1 (Procter&Gamble) es un kit de al menos dos bolsas con diferente composición y diferente aspecto. Las bolsas se encuentran separadas entre sí y no como producto individual compacto.

55 Un procedimiento para la producción de bolsas de múltiples cámaras mediante pegado de dos cámaras individuales describe la solicitud internacional WO 02/85736 A1 (Reckitt Benckiser).

El documento DE 10062582 A1 (Henkel) describe cuerpos moldeados de agentes de lavado o de limpieza cargados con al menos una cavidad.

60 Era objetivo de la presente solicitud proporcionar un procedimiento optimizado para la producción de agentes de lavado o de limpieza, que permita la confección común de composiciones de agente de lavado o de limpieza sólidas y líquidas o fluidas en zonas separadas entre sí de una unidad de dosificación compacta. El producto final del procedimiento se caracterizará por un aspecto agradable. Las unidades de dosificación resultantes podrán comercializarse preferentemente sin envase adicional o con un coste de envase claramente reducido. Este objetivo se resolvió mediante un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los materiales de película solubles en agua utilizados para la confección de las composiciones de agente de lavado o de limpieza fluidas contenidas se utilizan al mismo tiempo como material de envasado para toda la unidad de dosificación.

Las formas espaciales de las premezclas de agente de lavado o de limpieza procesadas de conformación están adaptadas en sus dimensiones ventajosamente a la cámara de lavado de lavadoras y lavavajillas habituales en el comercio, de modo que estas pueden dosificarse directamente en los compartimentos correspondientes de la cámara de lavado. Como alternativa, los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención pueden dosificarse naturalmente también directamente en el tambor de lavado o en el interior de la máquina, pudiendo usarse opcionalmente medios auxiliares de dosificación.

En el contexto de la presente invención pueden utilizarse cuerpos moldeados en prácticamente todas las configuraciones manipulables de forma útil es decir por ejemplo en forma de una tableta, en forma de varilla o barra, dado, cubo y elemento espacial correspondiente con superficies laterales planas así como en particular configuraciones cilíndricas con superficie transversal circular u ovalada. Esta última configuración incluye a este respecto la forma de presentación de la verdadera pastilla hasta piezas cilíndricas compactas con una relación de altura con respecto a diámetro por encima de uno. Formas geométricas preferidas adicionales, que pueden producirse preferentemente mediante un procedimiento de conformación mencionado más adelante son en particular formas cóncavas, convexas, bicóncavas, biconvexa, cúbica, tetragonal, ortorrómbica, cilíndrica, esférica, de tipo de segmento cilíndrico, en forma de disco, tetraédrica, dodecaédrica, octaédrica, cónica, piramidal, elipsoide, prismática pentagonal, heptagonal y octagonal así como romboédrica. También pueden realizarse superficies de base completamente irregulares tal como forma de flecha o de animales, árboles, nubes, etc., en el procedimiento de conformación. Si el cuerpo moldeado presenta esquinas y cantos, entonces estos pueden estar preferentemente redondeados. Como diferenciación óptica adicional se prefiere una forma de realización con esquinas redondeadas y cantos achaflanados ("biselados").

Independientemente de su construcción geométrica estructural las pastillas de una o varias fases utilizadas en el procedimiento de acuerdo con la invención presentan una cavidad. Tal como ya se describió para los cuerpos de moldeo, también la forma de la cavidad puede seleccionarse libremente, prefiriéndose cuerpos de moldeo, en particular pastillas en los que al menos una cavidad presenta una superficie de abertura redonda u ovalada, monoangular, biangular, triangular, cuadrangular, pentagonal, hexagonal, heptagonal, octagonal o poligonal. La cavidad puede estar delimitada por superficies de fondo cóncavo o convexo y adoptar formas cúbica, tetragonal, ortorrómbica, cilíndrica, esférica, de tipo de segmento cilíndrico, en forma de disco, tetraédrica, dodecaédrica, octaédrica, cónica, piramidal, elipsoide, prismática pentagonal, heptagonal y octagonal así como romboédrica. También pueden realizarse formas de cavidad completamente irregulares tal como formas de flecha o de animales, árboles, nubes, etc. Al igual que en el caso de los cuerpos de moldeo se prefieren cavidades con esquinas y cantos redondeados o con esquinas redondeadas y cantos biselados. En cuerpos moldeados de dos o varias fases la cavidad descrita no está delimitada necesariamente al volumen espacial de una fase exterior, sino que en configuraciones especiales puede penetrar también a través de una o varias interfases en una o varias fases adicionales.

El tamaño de la cavidad en comparación con el cuerpo de moldeo total depende del fin de uso deseado de los cuerpos moldeados. En función de si, y con qué sustancias en qué estados agregados se cargará la cavidad puede variar el tamaño de la cavidad. Independientemente del fin de uso se prefieren pastillas de agente de lavado y de limpieza en las que la relación en volumen del cuerpo moldeado de base con respecto al volumen de la cavidad se encuentra en el intervalo de 1:1 a 100:1 preferentemente de 2:1 a 80:1, de manera especialmente preferente de 3:1 a 50:1 y en particular de 4:1 a 30:1.

El volumen de cavidad absoluto asciende preferentemente a entre 1 y 100 ml, preferentemente entre 1 y 50 ml, de manera especialmente preferente entre 1 y 30 ml y en particular entre 2 y 20 ml.

Pueden hacerse declaraciones similares con respecto a los porcentajes de superficie que constituyen el cuerpo moldeado de base o la abertura de la cavidad en la superficie total del cuerpo moldeado. En este caso se prefieren pastillas de agente de lavado o de limpieza en las que la superficie de la abertura de cavidad constituye del 1 al 25 %, preferentemente del 2 al 20 %, de manera especialmente preferentemente del 3 al 15 % y en particular del 4 al 10 % de la superficie total de la pastilla.

Si, por ejemplo, el cuerpo moldeado total tiene dimensiones de 20 x 20 x 40 mm y por lo tanto una superficie total de 40 cm<sup>2</sup>, entonces se prefieren cavidades que presenten una superficie de 0,4 a 10 cm<sup>2</sup>, preferentemente de 0,8 a 8 cm<sup>2</sup>, de manera especialmente preferente de 1,2 a 6 cm<sup>2</sup> y en particular de 1,6 a 4 cm<sup>2</sup>.

La cavidad de los cuerpos moldeados de agente de lavado o de limpieza se delimita por un nervio que rodea la cavidad. Este nervio sirve como superficie de contacto para la película soluble en agua aplicada en la etapa b). Además tal como se expone en detalle más adelante, con especial preferencia en la zona de este nervio se genera una unión adhesiva entre el cuerpo moldeado y la película soluble en agua colocada en la etapa b) y/o entre la película soluble en agua colocada en la etapa b) y la película soluble en agua colocada en la etapa d). Dado que con la anchura de nervio creciente tanto la estabilidad del cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza en sí, como la estabilidad de las uniones adhesivas mencionadas anteriormente se aumenta se prefieren aquellos procedimientos de producción en los que el nervio presente una anchura de al menos 1,5 mm, preferentemente al menos 2 mm y en particular entre 2 y 10 mm.

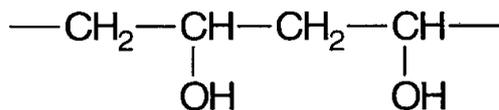
Para la producción de los cuerpos moldeados de agente de lavado o de limpieza de una o varias fases proporcionados en la etapa a) son adecuados en principio todos los procedimientos de conformación conocidos por el experto, prefiriéndose en el presente caso la formación de pastillas o la extrusión y/o la compactación por rodillos y/o la rigidización y/o la sinterización y/o la cristalización, en particular sin embargo la formación de pastillas.

La formación de pastillas de la premezcla de agente de lavado y/o de limpieza, según lo anteriormente dicho es un procedimiento de conformación preferido en el contexto de la presente invención. Las pastillas resultantes de este procedimiento pueden ser tanto de una sola fase como de varias fases, resumiéndose bajo la expresión pastillas de varias fases por ejemplo las denominadas pastillas de varias capas (pastillas tipo sándwich), pastillas recubiertas (pastillas Dry-coated) o pastillas de punto (pastillas Bull-eye).

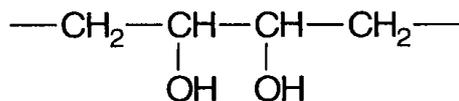
En la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención se aplica una película soluble en agua sobre el nervio que rodea la cavidad. La película soluble en agua puede aplicarse en forma de una etiqueta individual prefabricada para un cuerpo moldeado individual o en forma de una película que cubre varios cuerpos moldeados.

En una variante de procedimiento preferida la película soluble en agua comprende uno o varios polímeros solubles en agua, preferentemente un material del grupo poli(alcohol vinílico) (PVAL) (opcionalmente acetilado), polivinilpirrolidona, poli(óxido de etileno), gelatinas, celulosa y sus derivados y sus mezclas.

"Poli(alcoholes vinílicos)" (abreviado PVAL, antiguamente también PVOH) es a este respecto la denominación de polímeros de estructura general



que contienen en pequeños porcentajes (aproximadamente el 2 %) también unidades estructurales del tipo



Poli(alcoholes vinílicos) habituales en el comercio, que se ofrecen como polvos de color blanco, amarillo o granulados con grados de polimerización en el intervalo de aproximadamente 100 a 2500 (pesos moleculares de aproximadamente 4000 a 100.000 g/mol) tienen grados de hidrólisis del 98-99 o del 87-89 % en moles, es decir contienen aún un contenido residual en grupos acetilo. Se caracterizan los poli(alcoholes vinílicos) por parte del fabricante mediante la indicación del grado de polimerización de los polímeros de partida, del grado de hidrólisis, del índice de saponificación o de la viscosidad en disolución.

Los poli(alcoholes vinílicos), dependiendo del grado de hidrólisis, son solubles en agua y algunos disolventes orgánicos fuertemente polares (formamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido); no se ven atacados por hidrocarburos (clorados), ésteres, grasas y aceites. Los poli(alcoholes vinílicos) se clasifican como inocuos desde el punto de vista toxicológico y son al menos parcialmente degradables biológicamente. La solubilidad en agua puede reducirse mediante tratamiento posterior con aldehídos (acetilización), mediante complejación con sales de Ni o Cu o mediante tratamiento con dicromatos, ácido bórico o Bórax. Los recubrimientos de poli(alcohol vinílico) son principalmente impenetrables para gases tal como oxígeno, nitrógeno, helio, hidrógeno, dióxido de carbono pero sin embargo dejan pasar vapor de agua.

En el contexto de la presente invención se prefiere que el material de lámina utilizado en el procedimiento de acuerdo con la invención comprenda al menos en un porcentaje un poli(alcohol vinílico), cuyo grado de hidrólisis ascienda a del 70 al 100 % en moles, preferentemente del 80 al 90 % en moles, de manera especialmente preferente del 81 al 89 % en moles y en particular del 82 al 88 % en moles. En una forma de realización preferida el primer material de lámina utilizado en el procedimiento de acuerdo con la invención comprende hasta al menos el 20 %, de manera especialmente preferente hasta al menos el 40 % en peso, de manera muy especialmente preferente hasta al menos el 60 % en peso y en particular hasta al menos el 80 % en peso de un poli(alcohol vinílico), cuyo grado de hidrólisis asciende a del 70 al 100 % en moles, preferentemente del 80 al 90 % en moles, de manera especialmente preferente del 81 al 89 % en moles y en particular del 82 al 88 % en moles.

Preferentemente como material de lámina se utilizan poli(alcoholes vinílicos) de un intervalo de peso molecular determinado, prefiriéndose de acuerdo con la invención que el material de lámina comprenda un poli(alcohol vinílico) cuyo peso molecular se encuentre en el intervalo de 10.000 a 100.000 g/mol<sup>-1</sup>, preferentemente de 11.000 a 90.000 g/mol<sup>-1</sup>, de manera especialmente preferente de 12.000 a 80.000 g/mol<sup>-1</sup> y en particular de 13.000 a 70.000 g/mol<sup>-1</sup>.

El grado de polimerización de tales poli(alcoholes vinílicos) preferidos se encuentra entre aproximadamente 200 y aproximadamente 2100, preferentemente entre aproximadamente 220 y aproximadamente 1890, de manera especialmente preferente entre aproximadamente 240 y aproximadamente 1680 y en particular entre aproximadamente 260 y aproximadamente 1500.

5 Los poli(alcoholes vinílicos) descritos anteriormente se encuentran ampliamente disponibles comercialmente, por ejemplo con la marca Mowiol® (Clariant). Poli(alcoholes vinílicos) especialmente adecuados en el contexto de la presente invención son por ejemplo Mowiol® 3-83, Mowiol® 4-88, Mowiol® 5-88 así como Mowiol® 8-88.

10 Otros poli(alcoholes vinílicos) especialmente adecuados como material de lámina se desprenden de la siguiente tabla:

Nombre	Grado de hidrólisis [%]	Peso molecular [kDa]	Punto de fusión [°C]
Airvol® 205	88	15 - 27	230
Vinex® 2019	88	15 - 27	170
Vinex® 2144	88	44 - 65	205
Vinex® 1025	99	15 - 27	170
Vinex® 2025	88	25 - 45	192
Gohsefimer® 5407	30 - 28	23.600	100
Gohsefimer® LL02	41 - 51	17.700	100

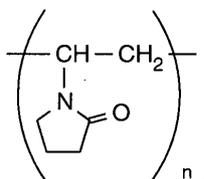
15 Otros poli(alcoholes vinílicos) adecuados como material de lámina son ELVANOL® 51-05, 52-22, 50-42, 85-82, 75-15, T-25, T-66, 90-50 (marca comercial de Du Pont), ALCOTEX® 72.5, 78, B72, F80/40, F88/4, F88/26, F88/40, F88/47 (marca comercial de Harlow Chemical Co.), Gohsenol® NK-05, A-300, AH-22, C-500,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

20 La solubilidad en agua de PVAL puede modificarse mediante tratamiento posterior con aldehídos (acetalización) o cetonas (cetalización). Han resultado ser especialmente preferidos y debido a su solubilidad en agua fría adecuada mencionada especialmente ventajosos en este sentido poli(alcoholes vinílicos) que se acetalizan o cetalizan con el aldehído o grupos ceto de sacáridos o polisacáricos o mezclas de los mismos. De manera extraordinariamente ventajosa pueden utilizarse los productos de fracción de PVAL y almidón.

25 Además la solubilidad en agua puede variarse mediante complejación con sales de Ni o Cu o mediante tratamiento con dicromatos, ácido bórico, Bórax y de este modo ajustarse de manera dirigida a los valores deseados. Las láminas de PVAL son principalmente impenetrables para gases tal como oxígeno, nitrógeno, helio, hidrógeno, dióxido de carbono sin embargo dejan pasar el vapor de agua.

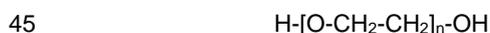
30 Ejemplos de láminas de PVAL solubles en agua adecuadas son las láminas de PVAL que pueden obtenerse con el nombre "SOLUBLON®" de la empresa Syntana Handelsgesellschaft E. Harke GmbH & Co. Su solubilidad en agua puede ajustarse con precisión de grados, y pueden obtenerse láminas de esta serie de productos que son solubles en todos intervalos de temperatura relevantes para la aplicación en fase acuosa.

35 Las polivinilpirrolidonas, abreviadas como PVP pueden describirse mediante la siguiente fórmula general:



40 Las PVP se producen mediante polimerización por radicales de 1-vinilpirrolidona. Las PVP habituales en el comercio tienen pesos moleculares en el intervalo de aproximadamente 2.500 a 750.000 g/mol y se ofrecen como polvos blancos, higroscópicos o como disoluciones acuosas.

Los poli(óxidos de etileno), abreviado PEOX, son polialquilenglicoles de fórmula general



que se producen técnicamente mediante poliadición catalizada por base de óxido de etileno (oxirano) en sistemas que contienen en la mayoría de los casos pequeñas cantidades de agua con etilenglicol como molécula iniciadora. Tienen pesos moleculares en el intervalo de aproximadamente 200 a 5.000.000 g/mol, de manera correspondiente a

grados de polimerización n de aproximadamente 5 a >100.000. Los poli(óxidos de etileno) tienen una concentración extraordinariamente baja de grupos terminales hidroxilo reactivos y muestran solo propiedades de glicol débiles.

5 La gelatina es un polipéptido (peso molecular: aproximadamente 15.000 a >250.000 g/mol), que se obtiene supuestamente mediante hidrólisis del colágeno contenido en la piel y huesos de animales en condiciones ácidas o alcalinas. La composición de aminoácidos de la gelatina corresponde principalmente a la del colágeno, a partir del que se obtuvo, y varía en función de su procedencia.

10 En el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención se prefieren materiales de lámina que comprenden un polímero del grupo almidón y derivados de almidón, celulosa y derivados de celulosa, en particular metilcelulosa y mezclas de los mismos.

15 El almidón es un homoglicano, estando enlazadas mediante enlaces  $\alpha$ -glicosídicos las unidades de glucosa. El almidón está construido por dos componentes de diferente peso molecular: por aproximadamente del 20 al 30 % de amilosa de cadena lineal (MG. aproximadamente 50.000 a 150.000) y del 70 al 80 % en peso de amilopectina de cadena reticulada (MG. aproximadamente 300.000 a 2.000.000). Además están contenidas también pequeñas cantidades de lípidos, ácido fosfórico y cationes. Mientras que la amilosa, a consecuencia del enlace en posición 1,4 forma cadenas largas, helicoidales, entrelazadas con aproximadamente de 300 a 1.200 moléculas de glucosa, en la amilopectina la cadena se reticula después en promedio 25 unidades estructurales de glucosa mediante enlace 1,6 formando una estructura similar a un asta, con aproximadamente 1.500 a 12.000 moléculas de glucosa. Además del almidón puro, para la producción de envueltas solubles en agua de las porciones de agente de lavado, de aclarado y de limpieza, en el contexto de la presente invención son adecuados también derivados de almidón, que pueden obtenerse mediante reacciones análogas de polímero a partir de almidón. Tales almidones químicamente modificados comprenden a este respecto productos de la esterificación o eterificación, en las que se sustituyeron átomos de hidrógeno de hidroxilo. Pero también almidones, en los que se sustituyeron grupos hidroxilo por grupos funcionales, que no estaban unidos a través de un átomo de oxígeno, pueden utilizarse como derivados de almidón. En el grupo de los derivados de almidón entran por ejemplo almidones alcalinos, carboximetilalmidón (CMS) ésteres de almidón y éteres de almidón así como aminoalmidones.

30 La celulosa pura presenta la composición bruta formal  $(C_6H_{10}O_5)_n$  y representa desde el punto de vista formal un  $\beta$ -1,4-poliacetal de celobiosa, que por su parte está construido por dos moléculas de glucosa. Celulosas adecuadas se componen a este respecto de aproximadamente 500 a 5.000 unidades de glucosa, y tienen en consecuencia pesos moleculares promedio de 50.000 a 500.000. Como agentes de disgregación a base de celulosa pueden usarse en el contexto de la presente invención también derivados de celulosa que pueden obtenerse mediante reacciones análogas de polímero a partir de celulosa. Tales celulosas químicamente modificadas comprenden a este respecto por ejemplo productos de esterificaciones o eterificaciones, en las que se sustituyeron átomos de hidrógeno de hidroxilo. Pero también celulosas en las que grupos hidroxilo se sustituyeron por grupos funcionales que no están unidos a través de un átomo de oxígeno, pueden utilizarse como derivados de celulosa. En el grupo de los derivados de celulosa entran por ejemplo celulosas alcalinas, carboximetilcelulosa (CMC), ésteres de celulosa y éteres de celulosa así como aminocelulosas.

45 Materiales de lámina preferidos adicionales se caracterizan porque comprenden hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), que presenta un grado de sustitución (número promedio de grupos metoxi por unidad de anhidro glucosa de la celulosa) de 1,0 a 2,0, preferentemente de 1,4 a 1,9, y una sustitución molar (número promedio de grupos hidroxipropoxilo por unidad de anhidroglucosa de la celulosa) de 0,1 a 0,3, preferentemente de 0,15 a 0,25.

Los procedimientos de acuerdo con la invención preferidos se caracterizan porque al menos uno de los materiales de lámina utilizados es transparente o translúcido.

50 El material de lámina utilizado es preferentemente transparente. Por transparencia se entiende en el sentido de esta invención que la permeabilidad dentro del espectro visible de la luz (410 a 800 nm) es mayor al 20 %, preferentemente mayor al 30 %, de manera extraordinariamente preferente mayor al 40 % y en particular mayor al 50 %. Por lo tanto en cuanto una longitud de onda del espectro visible de la luz presente una permeabilidad mayor al 20 % se considerará transparente en el sentido de la invención.

55 Los agentes producidos de acuerdo con la invención, para cuya producción se utilizó un material de lámina transparente, pueden contener un agente de estabilización. Los agentes de estabilización en el sentido de la invención son materiales que protegen las sustancias contenidas rodeadas al menos en parte por el material de lámina frente a la descomposición o desactivación por la radiación de la luz. Han resultado ser especialmente adecuados en este caso antioxidantes, absorbedores UV y colorantes fluorescentes.

60 Variantes del procedimiento preferidas se caracterizan a este respecto porque al menos una de las películas solubles en agua utilizadas en el procedimiento de acuerdo con la invención presenta un grosor entre 5 y 2000  $\mu\text{m}$ , preferentemente entre 10 y 1000  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente entre 15 y 500  $\mu\text{m}$ , de manera muy especialmente preferente entre 20 y 200  $\mu\text{m}$  y en particular entre 25 y 100  $\mu\text{m}$ .

En el caso de las láminas utilizadas puede tratarse de láminas de una o de varias capas (láminas de material laminado). Independientemente de su estructura química o física el contenido en agua de los materiales de lámina asciende preferentemente a por debajo del 10 % en peso, de manera especialmente preferente por debajo del 7 % en peso, de manera muy especialmente preferente por debajo del 5 % en peso y en particular por debajo del 4 % en peso.

La película aplicada en la etapa b) no cubre solo el nervio sino además también la pared interior, de manera especialmente preferente la pared interior y el fondo de la cavidad.

En una forma de realización preferida adicional la película aplicada en la etapa b) presenta tales dimensiones que esta película, después de colocarse sobre el nervio y la cubrición opcional de la pared interior, o la pared interior y el fondo de la cavidad, sobresale por encima del nervio que rodea la cavidad y al menos en parte puede colocarse sobre las paredes laterales que delimitan el cuerpo moldeado y la superficie de fondo. El cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza, en una variante del procedimiento de este tipo, "se envuelve" en la segunda película soluble en agua. En otras palabras, además de la cavidad cargada y el nervio que rodea la cavidad se cubre además también las paredes laterales adyacentes al nervio del cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza al menos en parte con esta película.

La película soluble en agua aplicada en la etapa b) no se aplica preferentemente únicamente sobre el nervio que rodea la cavidad, sino que cubre preferentemente además al menos en parte también las superficies laterales adyacentes al nervio del cuerpo moldeado.

Un objeto preferido es por lo tanto un procedimiento de producción para una unidad de dosificación de agente de lavado o de limpieza que comprende las etapas:

- a) proporcionar un cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza con al menos una cavidad y un nervio que rodea la cavidad de una anchura de al menos 1 mm;
- b) aplicar una primera película soluble en agua sobre el nervio que rodea la cavidad y conformar la película en la cavidad, cubriendo la película aplicada en la etapa b) la pared interna, preferentemente la pared interna y el fondo, de la cavidad;
- c) cargar la cavidad;
- d) aplicar una segunda película soluble en agua sobre la cavidad cargada, envolviéndose el cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza en la segunda película soluble en agua y sellar la cavidad cargada en la etapa c);

fijándose la película aplicada en la etapa b) al cuerpo moldeado antes de cargar la cavidad mediante acción de un vacío, cubriendo la película aplicada en la etapa b) el nervio y la pared lateral del cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza.

Un objeto preferido adicional de la presente solicitud es un procedimiento de producción para una unidad de dosificación de agente de lavado o de limpieza, que comprende las etapas:

- a) proporcionar un cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza con al menos una cavidad y un nervio que rodea la cavidad de una anchura de al menos 1 mm;
- b) aplicar una primera película soluble en agua sobre el nervio que rodea la cavidad y conformar la película en la cavidad, cubriendo la película aplicada en la etapa b) la pared interna, preferentemente la pared interna y el fondo de la cavidad;
- c) cargar la cavidad;
- d) aplicar una segunda película soluble en agua sobre la cavidad cargada, envolviéndose el cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza en la segunda película soluble en agua y sellar la cavidad cargada en la etapa c);

fijándose la película aplicada en la etapa b) sobre cuerpo moldeado antes de cargar la cavidad mediante acción de un vacío, cubriendo la película aplicada en la etapa b) el nervio así como la pared interna de la cavidad, pero no su fondo, así como además la pared lateral del cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza.

Un objeto preferido de la presente solicitud es además un procedimiento de producción para una unidad de dosificación de agente de lavado o de limpieza, que comprende las etapas:

- a) proporcionar un cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza con al menos una cavidad y un nervio que rodea la cavidad de una anchura de al menos 1 mm;
- b) aplicar una primera película soluble en agua sobre el nervio que rodea la cavidad y conformar la película en la cavidad, cubriendo la película aplicada en la etapa b) la pared interna, preferentemente la pared interna y el fondo, de la cavidad;
- c) cargar la cavidad;

d) aplicar una segunda película soluble en agua sobre la cavidad cargada, envolviéndose el cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza en la segunda película soluble en agua y sellar la cavidad cargada en la etapa c);

5 fijándose la película aplicada en la etapa b) al cuerpo moldeado antes de cargar la cavidad mediante acción de un vacío,

cubriendo la película aplicada en la etapa b) el nervio así como la pared interna y el fondo de la cavidad, así como además la pared lateral del cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza.

10 Dado que la película soluble en agua aplicada en la etapa b) no solo debe cubrir el nervio, sino además también la pared interna, preferentemente la pared interna y el fondo de la cavidad, se conforma esta película en la cavidad del cuerpo moldeado.

15 La conformación de la lámina soluble en agua tiene lugar a este respecto preferentemente mediante un procedimiento de embutición profunda.

20 Como "procedimiento de embutición profunda" se denominan en el contexto de la presente solicitud a este respecto aquellos procedimientos en los que se conforma un primer material de envuelta de tipo película o lámina después de introducirse a través de una cavidad mediante acción de presión y/o de vacío en la cavidad. La acción de presión puede tener lugar mediante una herramienta y/o mediante aire comprimido, que introduce a presión la película en la cavidad.

Se prefieren especialmente además aquellos procedimientos, en los que el primer material de lámina se somete a embutición profunda en la etapa c) en la cavidad, generándose una subpresión en la cavidad del cuerpo moldeado.

25 Para la generación de esta subpresión son adecuadas todas las bombas conocidas para este fin por el experto, en particular se prefieren las bombas de chorro de agua, de chorro de vapor de líquido, de anillo de agua o de pistón que pueden utilizarse para un vacío grueso. En cambio preferentemente pueden utilizarse por ejemplo también bombas con rotor de paletas, válvulas de émbolo rotatorio, bombas trocoidales, bombas de sorción, así como el denominado soplante Roots y bombas criostáticas. Para el ajuste de un vacío intermedio se prefieren bombas con rotor de paletas, bombas de difusión, soplante Roots, bombas volumétricas de desplazamiento, bombas turbomoleculares, bombas de sorción, bombas iónicas (getter).

35 En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención la subpresión generada asciende a entre -100 y -1013 mbar, preferentemente entre -200 y -1013 mbar, de manera especialmente preferente entre -400 y -1013 mbar y en particular entre -800 y -1013 mbar.

40 En una variante de procedimiento preferida la lámina de envasado utilizada se acondiciona antes de la conformación. A este respecto se prefieren aquellos procedimientos de acuerdo con la invención en los que la lámina de envasado se trata previamente antes de la embutición profunda en la etapa c) mediante calentamiento y/o aplicación de disolvente. Si el material de lámina se trata antes o durante la embutición profunda en la cavidad del cuerpo moldeado mediante la acción de calor, este se calienta para ello preferentemente durante hasta 5 segundos, preferentemente durante 0,1 a 4 segundos, de manera especialmente preferente durante 0,2 a 3 segundos y en particular durante 0,4 a 2 segundos hasta temperaturas por encima de 60 °C, preferentemente por encima de 80 °C, de manera especialmente preferente entre 100 y 120 °C y en particular hasta temperaturas entre 105 y 115 °C. Los materiales de lámina pretratados de esta manera se conforman en variantes de procedimiento preferidas en la etapa c) ya debido a su propio peso en la cavidad del cuerpo moldeado.

50 Se emplea un vacío para fijar la película soluble en agua en el transcurso de una o varias etapas de procedimiento sucesivas para el cuerpo moldeado. Mediante la fijación de la película a la superficie se facilita el llenado y se reduce el desperdicio en la película soluble en agua utilizada. La película aplicada en la etapa b) se fija al cuerpo moldeado antes del llenado de la cavidad mediante acción de un vacío.

55 La película aplicada en la etapa b) puede unirse de manera adhesiva con el cuerpo moldeado antes del llenado de la cavidad.

En la etapa c) del procedimiento de acuerdo con la invención se carga la cavidad. Procedimientos de producción en los que la cavidad se carga con una sustancia fluida, se prefieren especialmente a este respecto.

60 En el contexto de la presente solicitud se prefieren especialmente en particular aquellos procedimientos en los que en la etapa c) se introduce una sustancia fluida de lavado o de limpieza activa. Estas sustancias fluidas sólidas o líquidas o mezclas de sustancias se vierten preferentemente sobre el material de lámina en la cavidad. Preferentemente se utilizan como sustancias fluidas líquido o líquidos y/o gel o geles y/o polvos y/o granulado o granulados y/o extruido o extruidos y/o compactado o compactados.

65 Si como sustancias fluidas sólidas o mezclas de sustancias se utilizan, por ejemplo polvos, granulados o extruidos particulados, entonces estas sustancias particuladas o mezclas de sustancias presentan un tamaño de partícula

medio por debajo de 5000  $\mu\text{m}$ , preferentemente inferior a 3000  $\mu\text{m}$ , preferentemente inferior a 1000  $\mu\text{m}$ , de manera muy especialmente preferente entre 50 y 1000  $\mu\text{m}$  y en particular entre 100 y 800  $\mu\text{m}$ .

5 En una forma de realización preferida adicional en el caso de la sustancia de lavado o de limpieza activa fluida se trata de un líquido. Como líquido se denominan a este respecto en el contexto de esta solicitud sustancias o mezclas de sustancias en su estado agregado líquido. La denominación "líquido" comprende por consiguiente además de sustancias puras líquidas además también disoluciones, suspensiones, emulsiones o masas fundidas. Preferentemente se utilizan aquellas sustancias o mezclas de sustancias que se encuentran en estado agregado líquido a 20 °C. Como constituyente preferido contienen los líquidos al menos una sustancia del grupo de los  
10 tensioactivos no iónicos y/o de los polímeros y/o de los disolventes orgánicos. El líquido puede presentar por su parte varias fases.

15 Se prefieren especialmente como sustancias fluidas o mezclas de sustancias líquidas con una viscosidad (viscosímetro Brookfield LVT-II a 20 rpm/min y 20 °C, husillo 3) de 500 a 100.000 mPas, preferentemente de 1000 a 50.000 mPas, de manera especialmente preferente de 1200 a 10000 mPas y en particular de 1300 a 5000 mPas. Los líquidos o geles viscosos de este tipo presentan con respecto a líquidos de alta o de baja viscosidad en particular ventajas en el fraccionamiento.

20 Después del llenado de la cavidad en la etapa c) se aplica en la etapa d) una segunda película soluble en agua sobre la cavidad y se sella la cavidad tratada. El sellado tiene lugar preferentemente mediante la formación de una unión adhesiva entre las películas solubles en agua aplicadas en la etapa b) y d).

25 Los procedimientos de producción, caracterizados por que la primera y la segunda película soluble en agua en la etapa d) se unen entre sí de manera adhesiva, se prefieren de acuerdo con la invención.

30 Con especial preferencia las uniones adhesivas se realizan a lo largo de un cordón de sellado circunferencial. Este cordón de sellado puede producirse mediante una serie de modos de proceder diferentes. Se prefieren aquellos procedimientos en los que la unión adhesiva tiene lugar mediante la acción de adhesivos y/o disolventes y/o fuerzas de presión o de apriete. Se prefieren sin embargo aquellos procedimientos de acuerdo con la invención en los que las películas solubles en agua aplicadas en la etapa b) y etapa d) se unen de manera adhesiva mediante un pegado y/o un sellado en caliente. También en el caso del termosellado se prefiere especialmente un cordón de sellado circunferencial, es decir un cordón de sellado cerrado en sí. Para el termosellado de las películas solubles en agua se encuentra disponible para el experto una serie de diferentes herramientas y procedimientos.

35 En una primera forma de realización preferida el termosellado tiene lugar mediante acción de herramientas de sellado calentadas.

En una segunda forma de realización preferida el termosellado tiene lugar mediante acción de un rayo láser.

40 En una tercera forma de realización preferida el termosellado tiene lugar mediante acción de aire caliente.

45 La unión adhesiva de las dos películas solubles en agua tiene lugar con preferencia en la zona del nervio que rodea la cavidad. Con especial preferencia, a este respecto no solo se consigue una unión adhesiva entre la primera y la segunda película soluble en agua, sino que al mismo tiempo además también una unión adhesiva entre la primera película soluble en agua y el nervio del cuerpo moldeado.

50 Tal como ya se describió anteriormente adicionalmente para la película soluble en agua colocada en la etapa b), también la película soluble en agua aplicada en la etapa d) no solo sirve con preferencia para cubrir y sellar la cavidad cargada en la etapa c), sino que se utiliza también preferentemente para envasar el cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza al menos en parte. Con este fin en la etapa d) se aplica una película soluble en agua sobre la cavidad cargada, que debido a sus dimensiones sobresale por encima del nervio que rodea la cavidad y puede colocarse al menos en parte sobre las paredes laterales que delimitan el cuerpo moldeado y la superficie de fondo. El cuerpo moldeado de agente de lavado o de recubrimiento "se envuelve" en una variante del procedimiento de este tipo en la segunda película soluble en agua. En otras palabras, además de la cavidad cargada y del nervio  
55 que rodea la cavidad se cubren también las paredes laterales adyacentes al nervio del cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza al menos en parte con esta película.

60 Se prefieren de acuerdo con la invención procedimientos de producción caracterizados por que el cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza en la etapa d) se envuelve en la segunda película soluble en agua.

Un objeto preferido es por lo tanto un procedimiento de producción para una unidad de dosificación de agente de lavado o de limpieza que comprende las etapas:

65 a) proporcionar un cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza con al menos una cavidad y un nervio que rodea la cavidad de una anchura de al menos 1 mm;

b) aplicar una primera película soluble en agua sobre el nervio que rodea la cavidad y conformar la película en la cavidad, cubriendo la película aplicada en la etapa b) en la pared interna, preferentemente en la pared interna y el fondo, de la cavidad;

c) cargar la cavidad;

5 d) aplicar una segunda película soluble en agua sobre la cavidad cargada, envolviéndose el cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza en la segunda película soluble en agua y sellar la cavidad cargada en la etapa c);

fijándose la película aplicada en la etapa b) al cuerpo moldeado antes del llenado de la cavidad mediante acción de un vacío,

10 envolviéndose el cuerpo moldeado del agente de lavado o de limpieza en la segunda película soluble en agua.

Esta variante del procedimiento preferido puede variarse con respecto a las realizaciones expuestas anteriormente en distinta manera. A este respecto se prefieren en particular aquellas variantes de procedimiento en las que la película soluble en agua aplicada en la etapa b) del procedimiento se coloca sobre las paredes laterales del cuerpo moldeado y cubre las mismas. Un objeto preferido adicional es por lo tanto un procedimiento de producción para una

15 unidad de dosificación de agente de lavado o de limpieza que comprende las etapas:

a) proporcionar un cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza con al menos una cavidad y un nervio que rodea la cavidad de una anchura de al menos 1 mm;

20 b) aplicar una primera película soluble en agua sobre el nervio que rodea la cavidad y conformar la película en la cavidad; en el que

- la película aplicada en la etapa b) cubre el nervio así como la pared interna de la cavidad, pero no su fondo, así como además la pared lateral del cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza; o

25 - la película aplicada en la etapa b) cubre el nervio así como la pared interna y el fondo de la cavidad, así como además la pared lateral del cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza.

c) cargar la cavidad;

30 d) aplicar una segunda película soluble en agua sobre la cavidad cargada y sellar la cavidad cargada en la etapa c),

fijándose la película aplicada en la etapa b) al cuerpo moldeado antes de cargar la cavidad mediante acción de un vacío,

35 envolviéndose el cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza en la segunda película soluble en agua de tal manera que la película soluble en agua cubra las paredes laterales del cuerpo moldeado con respecto a su superficie total en al menos el 10 %, preferentemente al menos el 50 %, de manera especialmente preferente en al menos el 80 % y en particular por completo.

Se prefieren en particular aquellos procedimientos en los que la película soluble en agua aplicada en la etapa b) se coloca sobre el cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza de tal manera que no solo cubre la superficie lateral sino adicionalmente también la superficie de fondo, es decir la superficie lateral opuesta a la abertura de la cavidad del cuerpo moldeado. En estas variantes de procedimiento solapan las láminas solubles en agua aplicadas en las etapas b) y d) en la zona de las paredes laterales del cuerpo moldeado, mediante lo cual puede mejorarse la estabilidad en almacenamiento de cuerpos moldeados no envasados al igual que en la estanqueidad de la cavidad cargada de manera decisiva.

40 Se prefieren en particular aquellos procedimientos en los que la película soluble en agua aplicada en la etapa b) se coloca sobre el cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza de tal manera que no solo cubre la superficie lateral sino adicionalmente también la superficie de fondo, es decir la superficie lateral opuesta a la abertura de la cavidad del cuerpo moldeado. En estas variantes de procedimiento solapan las láminas solubles en agua aplicadas en las etapas b) y d) en la zona de las paredes laterales del cuerpo moldeado, mediante lo cual puede mejorarse la estabilidad en almacenamiento de cuerpos moldeados no envasados al igual que en la estanqueidad de la cavidad cargada de manera decisiva.

Un objeto preferido adicional es por lo tanto un procedimiento de producción para una unidad de dosificación de agente de lavado o de limpieza que comprende las etapas:

50 a) proporcionar un cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza con al menos una cavidad y un nervio que rodea la cavidad de una anchura de al menos 1 mm;

b) aplicar una primera película soluble en agua sobre el nervio que rodea la cavidad y conformar la película en la cavidad; en el que

55 - la película aplicada en la etapa b) cubre el nervio y la pared lateral del cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza; o

- la película aplicada en la etapa b) cubre el nervio así como la pared interior de la cavidad, pero no su fondo, así como además la pared lateral del cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza; o

60 - la película aplicada en la etapa b) cubre el nervio así como la pared interna y el fondo de la cavidad, así como además la pared lateral del cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza;

c) cargar la cavidad;

65 d) aplicar una segunda película soluble en agua sobre la cavidad cargada y sellar la cavidad cargada en la etapa c),

fijándose la película aplicada en la etapa b) al cuerpo moldeado antes de cargar la cavidad mediante acción de un vacío,

envolviéndose el cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza en la segunda película soluble en agua de tal manera que la película soluble en agua cubra adicionalmente la superficie de fondo del cuerpo moldeado.

Para poder alcanzar una envoltura completa del cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza cargado, en una forma de realización alternativa del procedimiento de acuerdo con la invención, en una etapa adicional e), puede aplicarse una tercera lámina soluble en agua sobre la superficie de fondo, es decir el lado del cuerpo moldeado opuesto de la abertura de la cavidad del cuerpo moldeado.

Se prefieren por lo tanto además procedimientos de producción para una unidad de dosificación de agente de lavado o de limpieza que comprende las etapas:

a) proporcionar un cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza con al menos una cavidad y un nervio que rodea la cavidad de una anchura de al menos 1 mm;

b) aplicar una primera película soluble en agua sobre el nervio que rodea la cavidad y conformar la película en la cavidad en el que

i. la película aplicada en la etapa b) cubre el nervio así como la pared interna de la cavidad, pero no su fondo, así como además la pared lateral del cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza; o

ii. la película aplicada en la etapa b) cubre el nervio así como la pared interna y el fondo de la cavidad, así como además la pared lateral del cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza.

c) cargar la cavidad;

d) aplicar una segunda película soluble en agua sobre la cavidad cargada y sellar la cavidad cargada en la etapa c)

e) aplicar una tercera lámina soluble en agua sobre la superficie de fondo del cuerpo moldeado fijándose la película aplicada en la etapa d) al cuerpo moldeado antes de cargar la cavidad mediante acción de un vacío.

En una variante preferida de este procedimiento la tercera lámina soluble en agua aplicada en la etapa e) está dimensionada de modo que estas láminas no solo cubren la superficie de fondo del material moldeado sino además también la pared lateral del cuerpo moldeado con respecto a su superficie total en al menos el 10 %, preferentemente al menos el 50 %, de manera especialmente preferente en al menos el 80 % y en particular por completo. Mediante este modo de proceder se consigue a su vez un solapamiento de películas solubles en agua en la zona de las paredes laterales del cuerpo moldeado, que por su parte se mejora la estabilidad en almacenamiento así como en la estanqueidad de la cavidad cargada.

Se prefieren en particular aquellas variantes de procedimiento en las que la tercera lámina soluble en agua aplicada en la etapa e) se une de manera adhesiva con la primera y/o la segunda lámina soluble en agua, preferentemente con la formación de una capa de película soluble en agua que envuelve por completo el cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza. Para conseguir para la unión adhesiva se utilizan a este respecto preferentemente los agentes y procedimientos anteriormente descritos adicionalmente.

Los procedimientos de cuatro o cinco etapas descritos anteriormente son adecuados para producir cuerpos moldeados de agente de lavado o de limpieza, que se envuelven o se envasan por completo en películas solubles en agua. Mediante este envasado pudo aumentarse tal como se describe no solo la estabilidad en almacenamiento sino también la estanqueidad de la cavidad cargada. Al mismo tiempo los cuerpos moldeados de agente de lavado o de limpieza con un porcentaje de envasado en aguas de lavado acuosas se caracterizan sin embargo por tiempos de descomposición crecientes. Estos tiempos de descomposición pudieron reducirse a su vez mediante tales variantes de procedimiento, en las que se evitó una envoltura completa del cuerpo moldeado, por ejemplo mediante dimensionamiento correspondiente de las películas solubles en agua utiliza y/o mediante el uso de películas solubles agua sueltas.

Se prefieren por lo tanto especialmente procedimientos de producción de acuerdo con la invención en los que la lámina soluble en agua aplicada está configurada de tal manera y/o se coloca de tal manera sobre el cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza, que no se obtiene ninguna capa de película soluble en agua que rodea por completo el cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza.

Los agentes de acuerdo con la invención descritos anteriormente o los agentes producidos de acuerdo con los procedimientos de acuerdo con la invención descritos anteriormente contienen sustancias de lavado o de limpieza activas, preferentemente sustancias de lavado y de limpieza activas del grupo de las sustancias olorosas, tensioactivos, polímeros, blanqueantes, activadores del blanqueo, enzimas, inhibidores de la corrosión vítrea, inhibidores de la corrosión, agentes auxiliares de disgregación, sustancias olorosas y portadores de perfume. Estas sustancias contenidas preferidas se describen a continuación en detalle.

Entre las sustancias estructurales figuran en particular las zeolitas, silicatos, carbonatos, coadyuvantes orgánicos, y, donde no existe ningún prejuicio ecológico contra su uso, también los fosfatos.

- Con preferencia se utilizan silicatos estratificados, cristalinos de fórmula general  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$  en la que M representa sodio o hidrógeno, x representa un número de 1,9 a 22, preferentemente de 1,9 a 4, siendo especialmente preferidos para x 2, 3 o 4, y representa un número de 0 a 33, preferentemente de 0 a 20. Los silicatos estratificados cristalinos de fórmula  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$  se comercializan por ejemplo por la empresa de Clariant GmbH (Alemania) con el nombre comercial Na-SK. Ejemplos de estos silicatos son Na-SKS-1 ( $\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , quenaita), Na-SKS-2 ( $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , magadiita), Na-SKS-3 ( $\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ) o Na-SKS-4 ( $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , macatita).
- Para el fin de la presente invención son especialmente adecuados silicatos estratificados cristalinos de fórmula  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , en la que x representa 2. En particular se prefieren tanto disilicatos de  $\beta$ - como  $\delta$ -sodio  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  así como además sobre todo Na-SKS-5 ( $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ), Na-SKS-7 ( $\square$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , natrosilita), Na-SKS-9 ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), Na-SKS-10 ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , canemita), Na-SKS-11 ( $t$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) y Na-SKS-13 ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5$ ), pero en particular Na-SKS-6 ( $\delta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ).
- Los agentes de lavado o de limpieza contienen preferentemente un porcentaje en peso del silicato estratificado cristalino de fórmula  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$  del 0,1 al 20 % en peso, preferentemente del 0,2 al 15 % en peso y en particular del 0,4 al 10 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de estos agentes.
- Pueden utilizarse también silicatos de sodio amorfos con un módulo  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  de 1:2 a 1:3,3, preferentemente de 1:2 a 1:2,8 y en particular de 1:2 a 1:2,6, que preferentemente se disuelve de forma retardada y presentan propiedades de lavado secundarias. El retardo de la disolución con respecto a silicatos de sodio amorfos convencionales puede haberse provocado a este respecto de distinta manera, por ejemplo mediante el tratamiento superficial, combinación, compactación/compresión o mediante sobresecado. En el contexto de esta invención por el término "amorfo" se entiende que los silicatos en experimentos de difracción de rayos X, no proporcionan ningún reflejo de rayos X intenso, tal como son típicos para sustancias cristalinas, sino que en todo caso provocan uno o varios máximos de la radiación de rayos X dispersada, que presentan una anchura de varias unidades de grado del ángulo de retracción.
- Como alternativa o en combinación con los silicatos de sodio amorfos mencionados anteriormente se utilizan silicatos amorfos a los rayos X, cuyas partículas de silicato en experimentos de difracción electrónica proporcionan máximos de difracción borrosos o incluso marcados. Esto puede interpretarse de modo que los productos presentan zonas microcristalinas del tamaño de diez a unos cientos nanómetros, prefiriéndose valores hasta como máximo 50 nm y en particular hasta como máximo 20 nm. Los silicatos amorfos a los rayos X de este tipo, presenta así mismo un retardo de la disolución con respecto a los vidrios líquidos convencionales. En particular se prefieren silicatos amorfos compactados/comprimidos, silicatos amorfos combinados y silicatos amorfos a los rayos X sobresecados.
- En el contexto de la presente invención se refiere que este o estos silicatos, preferentemente silicatos alcalinos, de manera especialmente preferente disilicatos alcalinos cristalinos o amorfos, estén contenidos en agentes de lavado o de limpieza en cantidades del 3 al 60 %, preferentemente del 8 al 50 % en peso y en particular del 20 al 40 % en peso, con respecto a en cada caso el peso del agente de lavado o de limpieza.
- Naturalmente es también posible un uso de los fosfatos conocidos en general como sustancias adyuvantes, siempre que no deba evitarse un uso de este tipo por motivos ecológicos. Entre la pluralidad de fosfatos que pueden obtenerse comercialmente tienen la mayor importancia los fosfatos de metal alcalino con especial preferencia de trifosfato de pentasodio o trifosfato de pentapotasio (polifosfato de sodio o de potasio) en la industria de los agentes de lavado o de limpieza.
- Fosfatos de metal alcalino es a este respecto el término colectivo para las sales de metal alcalino (en particular sodio y potasio) de los distintos ácidos fosfóricos, en los que pueden diferenciarse ácidos metáfosfóricos ( $\text{HPO}_3$ )<sub>n</sub> y ácido ortofosfórico  $\text{H}_3\text{PO}_4$  además de representantes de mayor peso molecular. Los fosfatos reúnen en sí a este respecto varias ventajas: actúan como portadores alcalinos, impiden depósitos de cal en piezas de máquinas o incrustaciones de cal en tejidos y contribuyen sobre todo al rendimiento de limpieza.
- Los fosfatos especialmente importantes desde el punto vista técnico son el trifosfato de pentasodio,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (tripolifosfato de sodio) así como la sal de potasio correspondiente, trifosfato de pentapotasio,  $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (polifosfato de potasio). De acuerdo con la invención se utilizan preferentemente además los tripolifosfatos de sodio y potasio.
- Si el contexto de la presente solicitud se utilizan fosfatos como sustancias de lavado o de limpieza activas en agentes de lavado o de limpieza, entonces los agentes preferidos contienen este fosfato o estos fosfatos, preferentemente fosfato o fosfatos de metal alcalino, de manera especialmente preferente trifosfato de pentasodio o de pentapotasio (tripolifosfato de sodio o de potasio), en cantidades del 5 al 80 % en peso, preferentemente del 15 al 75 % en peso y en particular del 20 al 70 % en peso, en cada caso con respecto al peso del agente de lavado o de limpieza.
- Otras sustancias estructurales son los soportes de alcalino. Como soporte de alcalino son válidos por ejemplo hidróxidos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino, hidrogenocarbonatos de metal alcalino, sesquicarbonatos

de metal alcalino, los silicatos alcalinos mencionados, metasilicatos alcalinos y mezclas de las sustancias mencionadas anteriormente, prefiriéndose en el sentido de esta invención los carbonatos alcalinos, en particular carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio o sesquicarbonato de sodio. Se refiere especialmente un sistema de adyuvante que contiene una mezcla de tripolifosfato y carbonato de sodio. Así mismo se prefiere especialmente un sistema de adyuvante que contiene una mezcla de tripolifosfato y carbonato de sodio y silicato de sodio. Debido a su baja compatibilidad química en comparación con otras sustancias adyuvantes con el resto de las sustancias contenidas de los agentes de lavado o de limpieza, los hidróxidos de metal alcalino se utilizan preferentemente solo en pequeñas cantidades, preferentemente en cantidades por debajo del 10 % en peso, preferentemente por debajo del 6 % en peso, de manera especialmente preferente por debajo del 4 % en peso y en particular por debajo del 2 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente de lavado o de limpieza. Se prefieren especialmente agentes que con respecto a su peso total contienen menos del 0,5 % en peso y en particular ningún hidróxido de metal alcalino.

Se prefiere especialmente el uso de carbonato o carbonatos y/o hidrogenocarbonato o hidrogenocarbonatos, preferentemente carbonato o carbonatos alcalinos, de manera especialmente preferente carbonato de sodio, en cantidades del 2 al 50 % en peso, preferentemente del 5 al 40 % en peso y en particular del 7,5 al 30 % en peso, en cada caso con respecto al peso del agente de lavado o de limpieza. Se prefieren especialmente agentes que con respecto al peso del agente de lavado o de limpieza contienen menos del 20 % en peso, preferentemente menos del 17 % en peso, preferentemente menos de 13 % en peso y en particular menos del 9 % en peso de carbonato o carbonatos y/o hidrogenocarbonato o hidrogenocarbonatos, preferentemente carbonato o carbonatos alcalinos, de manera especialmente preferente carbonato de sodio.

Como coadyuvante orgánico pueden mencionarse en particular policarboxilatos/ácidos policarboxílicos, policarboxilatos poliméricos, ácido aspártico, poliacetales, dextrinas, otros coadyuvantes orgánicos tal como fosfonatos. Estas clases de sustancias se describen a continuación.

Sustancias estructurales orgánicas que pueden usarse son por ejemplo los ácidos policarboxílicos que pueden utilizarse en forma de ácido libre y/o de su sal de sodio, entendiéndose por ácidos policarboxílicos aquellos ácidos carboxílicos que portan más de una función ácido. Por ejemplo estos son ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos de azúcar, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitrilotriacético (NTA), siempre que no haya que objetarse un uso de tipo por motivos ecológicos, así como mezclas de los mismos. Los ácidos libres tienen además de su efecto adyuvante normalmente también la propiedad de un componente de acidificación y sirven por lo tanto también para el ajuste de un valor de pH bajo y moderado de agentes de lavado o de limpieza. En particular pueden mencionarse en este sentido ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico y cualquier mezcla de los mismos.

Como sustancias estructurales son adecuados además policarboxilatos poliméricos, estos son por ejemplo las sales de metal alcalino del poli(ácido acrílico) o del poli(ácido metacrílico), por ejemplo aquellos con un peso molecular relativo de 500 a 70000 g/mol.

En el caso de los pesos moleculares indicados para los policarboxilatos poliméricos se trata en el sentido de este documento de pesos moleculares promedio en peso en  $M_w$  de la respectiva forma ácida, que se determinó en principio por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC), utilizándose un detector UV. La medición tuvo lugar a este respecto frente a un patrón de poli(ácido acrílico) externo, que debido a su semejanza estructural con los polímeros examinados proporciona valores del peso molecular realistas. Estos datos se desvían claramente de los datos de peso molecular en los que se utilizan poli(ácidos estirenosulfónicos) como patrón. Los pesos molecular medidos frente a poli(ácidos estirenosulfónicos) son por regla general claramente mayores que los pesos moleculares indicados en este documento.

Polímeros adecuados son en particular poliacrilatos, que presentan preferentemente un peso molecular de 2000 a 20000 g/mol. Debido a su solubilidad superior pueden preferirse de este grupo a su vez los poliacrilatos de cadena corta, que presentan pesos moleculares de 2000 a 10000 g/mol, y de manera especialmente preferente de 3000 a 5000 g/mol.

Son adecuados en particular policarboxilatos copoliméricos, en particular aquellos del ácido acrílico con ácido metacrílico y del ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico. Han resultado ser especialmente adecuados copolímeros del ácido acrílico con ácido maleico, que contienen del 50 al 90 % en peso de ácido acrílico y del 50 al 10 % en peso de ácido maleico. Su peso molecular relativo, con respecto a los ácidos libres, asciende en general de 2000 a 70000 g/mol, preferentemente de 20000 a 50000 g/mol en particular de 30000 a 40000 g/mol.

Los policarboxilatos (co-)poliméricos pueden utilizarse bien como polvo o como disolución acuosa. El contenido de los agentes de lavado o de limpieza en policarboxilatos (co-)poliméricos asciende preferentemente a del 0,5 al 20 % en peso y en particular del 3 al 10 % en peso.

Para mejorar la solubilidad en agua los polímeros pueden contener también ácidos alilsulfónicos, tal como por ejemplo ácido aliloxibencenosulfónico y ácido metalalilsulfónico, como monómero.

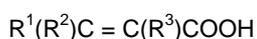
5 Se prefieren especialmente también polímeros biodegradables de más de dos unidades monoméricas distintas, por ejemplo, aquellos que como monómeros contienen sales del ácido acrílico y del ácido maleico así como alcohol vinílico o derivados de alcohol vinílico, o que como monómeros contienen sales del ácido acrílico y del ácido 2-  
alquilalilsulfónico así como derivados de azúcar.

Copolímeros preferidos adicionales son aquellos que como monómeros presentan acroleína y ácido acrílico/sales de ácido acrílico o acroleína y acetato de vinilo.

10 Polímeros eficaces como ablandador son por ejemplo los polímeros que contienen grupos ácido sulfónico, que se utilizan con especial preferencia.

15 De manera especialmente preferente, como polímeros que contienen grupos ácido sulfónico pueden utilizarse copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, monómeros que contienen grupos ácido sulfónico y opcionalmente otros monómeros ionogénicos o no ionogénicos.

En el contexto de la presente invención se prefieren como monómeros ácidos carboxílicos insaturados de fórmula



20 en la que  $R^1$  a  $R^3$  representan independientemente entre sí -H,  $CH_3$ , un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, un resto alquenoilo monoinsaturado o poliinsaturado, de cadena lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alquenoilo sustituidos con  $-NH_2$ ,  $-OH$  o  $-COOH$  o representa  $-COOH$  o  $-COOR^4$ , en el que  $R^4$  es un resto hidrocarburo de cadena lineal o ramificado, saturado o  
25 insaturado, con 1 a 12 átomos de carbono.

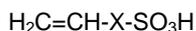
Entre los ácidos carboxílicos insaturados que pueden describirse mediante la fórmula anterior, se prefieren en particular ácido acrílico ( $R^1 = R^2 = R^3 = H$ ), ácido metacrílico ( $R^1 = R^2 = H$ ;  $R^3 = CH_3$ ) y/o ácido maleico ( $R^1 = COOH$ ;  $R^2 = R^3 = H$ ).

30 En el caso de los monómeros que contienen grupos ácido sulfónico se prefieren aquellos de fórmula

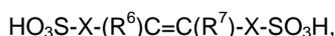


35 en la que  $R^5$  a  $R^7$  representan independientemente entre sí -H,  $-CH_3$ , un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, un resto alquenoilo monoinsaturado o poliinsaturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alquenoilo sustituidos con  $-NH_2$ ,  $-OH$  o  $-COOH$  o representa  $-COOH$  o  $-COOR^4$ , siendo  $R^4$  un restos hidrocarburo de cadena lineal o ramificado, saturado o  
40 insaturado, con 1 a 12 átomos de carbono, y X representa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se selecciona de  $-(CH_2)_n-$  con  $n = 0$  a 4,  $-COO-(CH_2)_k-$  con  $k = 1$  a 6,  $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$  y  $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$ .

Entre estos monómeros se prefieren aquellos de fórmulas:



45  $H_2C=C(CH_3)-X-SO_3H$



50 en la que  $R^6$  y  $R^7$  se seleccionan independientemente entre sí de -H,  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH_2CH_3$ ,  $-CH(CH_3)_2$  y X representa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se selecciona de  $-(CH_2)_n-$  con  $n = 0$  a 4,  $-COO-(CH_2)_k-$  con  $k = 1$  a 6,  $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$  y  $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$ .

55 Monómeros que contienen grupos ácido sulfónico especialmente preferidos son a este respecto ácido 1-acrilamido-1-propano-sulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibenzenosulfónico, ácido metaliloxibenzenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propenil-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, 3-sulfopropilacrilato, 3-sulfopropilmetacrilato, sulfometacrilamida, sulfometilmetacrilamida así como sales solubles en  
60 agua de los ácidos mencionados.

Como monómeros ionogénicos o no ionogénicos adicionales se tienen en cuenta en particular compuestos etilénicamente insaturados. Preferentemente el contenido de los polímeros utilizados en estos monómeros ionogénicos o no ionogénicos asciende al menos al 20 % en peso, con respecto al polímero. Los  
65 polímeros que van a usarse de manera especialmente preferente se componen únicamente de monómeros de fórmula  $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$  y monómeros de fórmula  $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$ .

En resumen se prefieren especialmente copolímeros de

i) ácidos carboxílicos insaturados de fórmula  $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$  en la que  $R^1$  a  $R^3$  representan independientemente entre sí -H, -CH<sub>3</sub>, un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno monoinsaturado o poliinsaturado, de cadena lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos con -NH<sub>2</sub>, -OH o -COOH tal como se define anteriormente o representa COOH o COOR<sup>4</sup>, siendo R<sup>4</sup> un resto hidrocarburo de cadena lineal o ramificado, saturado u insaturado con 1 a 12 átomos de carbono,

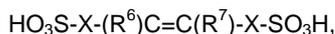
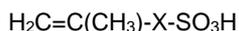
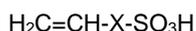
ii) monómeros que contienen grupos ácido sulfónico de fórmula  $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$  en la que  $R^5$  a  $R^7$  representan independientemente entre sí -H, -CH<sub>3</sub>, un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno monoinsaturado o poliinsaturado, de cadena lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos con -NH<sub>2</sub>, -OH o -COOH tal como se definió anteriormente o representa -COOH o -COOR<sup>4</sup>, siendo R<sup>4</sup> un resto hidrocarburo de cadena lineal o ramificado, saturado o insaturado con 1 a 12 átomos de carbono, y X representa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se selecciona de -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- con n = 0 a 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- con k = 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- y -C(O)-NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-

iii) opcionalmente otros monómeros ionogénicos o no ionogénicos.

Copolímeros especialmente preferidos adicionales se componen de:

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

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



en la que R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> se seleccionan independiente entre sí de -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y X un grupo espaciador opcionalmente presente, que se selecciona de -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- con n = 0 a 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- con k = 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- y -C(O)-NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-

iii) opcionalmente monómeros ionogénicos o no ionogénicos adicionales.

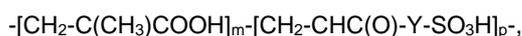
Los copolímeros pueden contener los monómeros de los grupos i) y ii) así como opcionalmente iii) en cantidades variables pudiendo combinarse todos los representantes del grupo i) con todos los representantes del grupo ii) y todos los representantes del grupo iii). Polímeros especialmente preferidos presentan determinadas unidades estructurales que se describen a continuación.

De este modo se prefieren por ejemplo copolímeros que contienen unidades estructurales de fórmula



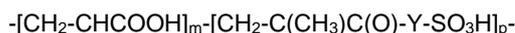
en la que m y p representan respectivamente un número natural entero entre 1 y 2000 así como Y representa un grupo espaciador, que se selecciona de restos hidrocarburo alifáticos sustituidos o no sustituidos, aromáticos o aromáticos sustituidos con 1 a 24 átomos de carbono, prefiriéndose grupos espaciadores en los que Y representa -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- con n = 0 a 4, representa -O-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-, representa -NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- o -NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-.

Estos polímeros se producen mediante copolimerización de ácido acrílico con un derivado de ácido acrílico que contiene grupos ácido sulfónico. Si se copolimeriza el derivado de ácido acrílico que contiene grupos ácido sulfónico con ácido metacrílico se obtiene otro polímero, cuyo uso se prefiere así mismo. Los copolímeros correspondientes contienen las unidades estructurales de fórmula



en la que m y p representan en cada caso un número natural entero entre 1 y 2000 así como Y representa un grupo espaciador, que se selecciona de restos hidrocarburo alifáticos sustituidos o no sustituidos, aromáticos o aromáticos sustituidos con 1 a 24 átomos de carbono, prefiriéndose grupos espaciadores en los que Y representa -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- con n = 0 a 4, representa -O-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-, representa -NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- o -NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-.

De manera completamente análoga pueden copolimerizarse ácido acrílico y/o ácido metacrílico también con derivados de ácido metacrílico que contienen grupos ácido sulfónico, mediante lo cual se modifican las unidades estructurales en la molécula. De este modo se prefieren copolímeros que contienen unidades estructurales de fórmula

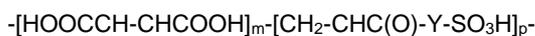


5 en la que m y p representan en cada caso un número natural entero entre 1 y 2000 así como Y representa un grupo espaciador, que se selecciona de restos hidrocarburo alifáticos sustituidos o no sustituidos, aromáticos o aromáticos sustituidos con 1 a 24 átomos de carbono, prefiriéndose grupos espaciadores en los que Y representa  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  con  $n = 0$  a 4, representa  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , representa  $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  o  $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$  así mismo preferentemente como copolímeros que contienen las unidades estructurales de fórmula



10 en la que m y p representan en cada caso un número natural entero entre 1 y 2000 así como Y representa un grupo espaciador, que se selecciona de restos hidrocarburo alifáticos sustituidos o no sustituidos, aromáticos o aromáticos sustituidos con 1 a 24 átomos de carbono, prefiriéndose grupos espaciadores en los que Y representa  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  con  $n = 0$  a 4, representa  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , representa  $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  o  $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ .

15 En lugar de ácido acrílico y/o ácido metacrílico o además de estos puede utilizarse también ácido maleico como monómeros especialmente preferidos del grupo i). Se llega de esta manera a copolímeros preferidos de acuerdo con la invención, que contienen unidades estructurales de fórmula

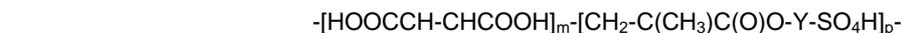
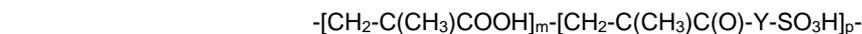


20 en la que m y p representan en cada caso un número natural entero entre 1 y 2000 así como Y representa un grupo espaciador, que se selecciona de restos hidrocarburo alifáticos sustituidos o no sustituidos, aromáticos o aromáticos con 1 a 24 átomos de carbono, prefiriéndose grupos espaciadores en los que Y representa  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  con  $n = 0$  a 4, representa  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , representa  $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  o  $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ . De acuerdo con la invención se prefieren además copolímeros que contienen las unidades estructurales de fórmula



30 en la que m y p representan en cada caso un número natural entero entre 1 y 2000 así como Y representa un grupo espaciador, que se selecciona de restos hidrocarburo alifáticos sustituidos o no sustituidos, aromáticos o aromáticos sustituidos con 1 a 24 átomos de carbono, prefiriéndose grupos espaciadores en los que Y representa  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  con  $n = 0$  a 4, representa  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , representa  $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  o  $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ .

35 En resumen se prefieren de acuerdo con la invención aquellos copolímeros, que contienen unidades estructurales de fórmulas



50 en las que m y p representan en cada caso un número natural entero entre 1 y 2000 así como Y representa un grupo espaciador, que se selecciona de restos hidrocarburo alifáticos sustituidos o no sustituidos, aromáticos o aromáticos sustituidos con 1 a 24 átomos de carbono, prefiriéndose grupos espaciadores en los que Y representa  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  con  $n = 0$  a 4, representa  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , representa  $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  o  $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ .

55 En los polímeros, los grupos ácido sulfónico pueden encontrarse completa o parcialmente en forma neutralizada, es decir que el átomo de hidrógeno ácido del grupo ácido sulfónico en algunos o en todos los grupos ácido sulfónico puede cambiarse por iones metálicos, preferentemente iones de metal alcalino, y en particular por iones sodio. El uso de copolímeros que contienen grupos ácido sulfónico parcial o completamente neutralizados se prefiere de acuerdo con la invención.

60 La distribución de monómeros de los copolímeros utilizados preferentemente de acuerdo con la invención asciende en los copolímeros, que solo contienen monómeros de los grupos i) y ii) preferentemente en cada caso del 5 al 95 % en peso de i) o ii), de manera especialmente preferente del 50 al 90 % en peso de monómeros del grupo i) y del 10 al 50 % en peso de monómeros del grupo ii), en cada caso con respecto al polímero.

En el caso de los terpolímeros se prefieren especialmente 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) así como del 5 al 30 % en peso de monómeros del grupo iii).

5 El peso molecular de los sulfo-copolímeros utilizados preferentemente de acuerdo con la invención puede variarse para adaptar las propiedades de los polímeros al fin de uso deseado. Agentes de lavado o de limpieza preferidos se caracterizan por que los copolímeros presentan pesos moleculares de 2000 a 200.000  $\text{g mol}^{-1}$ , preferentemente de 4000 a 25.000  $\text{g mol}^{-1}$  y en particular de 5000 a 15.000  $\text{g mol}^{-1}$ .

10 Así mismo pueden mencionarse como sustancias adyuvantes preferidas adicionales ácidos aminocarboxílicos poliméricos, sus sales o sus sustancias precursoras. Se prefieren especialmente poli(ácidos aspárticos) o sus sales.

15 Otras sustancias adyuvantes adecuadas son poliacetales, que pueden obtenerse mediante reacción de dialdehídos con ácidos policarboxílicos, que presentan de 5 a 7 átomos de C y al menos 3 grupos hidroxilo. Poliacetales preferidos se obtienen a partir de dialdehídos tal como glicoxal, glutaraldehído, tereftalaldehído así como sus mezclas y a partir de ácidos policarboxílicos tal como ácido glucónico y/o ácido glucoheptónico.

20 Otras sustancias adyuvantes orgánicas adecuadas son dextrinas, por ejemplo oligómeros o polímeros de hidratos de carbono, que pueden obtenerse mediante hidrólisis parcial de almidones. La hidrólisis puede llevarse a cabo de acuerdo con procedimientos habituales, por ejemplo catalizados por ácido o por enzimas. Preferentemente se trata de productos de hidrólisis con pesos moleculares medios en el intervalo de 400 a 500000  $\text{g/mol}$ . A este respecto se prefiere un polisacárido con un equivalente de dextrosa (DE) en el intervalo de 0,5 a 40, en particular de 2 a 30, siendo DE una medida común para el efecto reductor de un polisacárido en comparación con dextrosa, que tiene un DE de 100. Pueden utilizarse tanto maltodextrinas con un DE entre 3 y 20 y jarabe de glucosa seco con un DE entre 25 20 y 37, como las denominadas dextrinas amarillas y dextrinas blancas con mayores pesos moleculares en el intervalo de 2000 a 30000  $\text{g/mol}$ .

30 En el caso de los derivados oxidados de dextrinas de este tipo se trata de sus productos de reacción con agentes oxidantes, que pueden oxidar al menos una función alcohol del anillo de sacárido para dar la función ácido carboxílico.

35 También oxidisuccinatos y otros derivados de disuccinatos, preferentemente etilendiaminodisuccinato son coadyuvantes adecuados adicionales. A este respecto se usa etilendiamino-N,N'-disuccinato (EDDS) preferentemente en forma de sus sales de sodio o de magnesio. Además se prefieren en este contexto también glicerindisuccinatos y glicerintrisuccinatos. Cantidades de uso adecuadas se encuentran en formulaciones que contienen zeolita y/o silicato del 3 al 15 % en peso.

40 Otros coadyuvantes orgánicos que pueden usarse adicionales son por ejemplo ácidos hidroxicarboxílicos acetilados o sus sales, que pueden encontrarse opcionalmente también en forma de lactona y que contienen al menos 4 átomos de carbono y al menos un grupo hidroxilo así como, como máximo dos grupos ácido.

Además pueden usarse todos los compuestos que pueden formar complejos con iones alcalinotérreos, como sustancias estructurales.

45 Entre el grupo de los tensioactivos figuran los tensioactivos no iónicos, los aniónicos los catiónicos y los anfóteros.

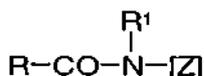
50 Como tensioactivos no iónicos pueden utilizarse todos los tensioactivos no iónicos conocidos por el experto. Como tensioactivos no iónicos son adecuados por ejemplo alquilglicósidos de fórmula general  $\text{RO(G)}_x$ , en la que R corresponde a un resto alifático primario de cadena lineal o ramificado con metilo, en particular ramificado con metilo en posición 2 con 8 a 22, preferentemente 12 a 18 átomos de C y G es el símbolo que representa una unidad glicosídica con 5 o 6 átomos de C, preferentemente representa glucosa. El grado de oligomerización x que indica la distribución de monoglicósidos y oligoglicósidos es cualquier número entre 1 y 10; preferentemente x es de 1,2 a 1,4.

55 Una clase adicional de tensioactivos no iónicos utilizados preferentemente, que pueden utilizarse o bien como único tensioactivo no iónico o en combinación con otros tensioactivos no iónicos, son ésteres alquílicos de ácido graso alcoxilados, preferentemente etoxilados o propoxilados, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena de alquilo.

60 También pueden ser adecuados tensioactivos no iónicos del tipo de los aminoóxidos, por ejemplo, N-cocoalquil-N,N-dimetil-aminoóxido y N-seboalquil-N,N-dihidroxietilaminoóxido, y de las alcanolamidas de ácido graso. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos asciende preferentemente a no más que la cantidad de los alcoholes grasos etoxilados, en particular no más de la mitad de los mismos.

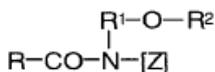
Tensioactivos adecuados adicionales son amidas de ácido polihidrograso de fórmula,

65



en la que R representa un resto acilo alifático con 6 a 22 átomos de carbono, R<sup>1</sup> representa hidrógeno, un resto alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono y [Z] representa un resto polihidroxialquilo lineal o ramificado con 3 a 10 átomos de carbono y 3 a 10 grupos hidroxilo. En el caso de las amidas de ácido polihidroxi-graso se trata de sustancias conocidas que pueden obtenerse habitualmente mediante aminación reductora de un azúcar reductor con amoníaco, una alquilamina o una alcanolamina y posterior acilación con un ácido graso, un éster alquílico de ácido graso o un cloruro de ácido graso.

Al grupo de las aminas de ácido polihidroxi-graso pertenecen también compuestos de fórmula:



en la que R representa un resto alquilo o alqueno lineal o ramificado con 7 a 12 átomos de carbono, R<sup>1</sup> representa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo con 2 a 8 átomos de carbono y R<sup>2</sup> representa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo o un resto oxi-alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, prefiriéndose restos alquilo C<sub>1-4</sub> o restos fenilo y [Z] representa un resto polihidroxialquilo lineal, cuya cadena de alquilo está sustituida con al menos dos grupos hidroxilo o derivados alcoxilados, preferentemente etoxilados o propoxilados de este resto.

[Z] se obtiene preferentemente mediante aminación reductora de un azúcar reducido, por ejemplo glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Los compuestos N-alcoxi- o N-ariloxisustituidos pueden convertirse mediante reacción con ésteres metílicos de ácido graso en presencia de un alcóxido como catalizador en las amidas de ácido polihidroxi-graso deseadas.

Como tensioactivos preferidos se utilizan tensioactivos no iónicos débilmente espumantes. Con especial preferencia los agentes de lavado o de limpieza, en particular, los agentes de limpieza para lavavajillas a máquina contienen tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados. Como tensioactivos no iónicos se utilizan preferentemente alcoholes alcoxilados, de manera ventajosa etoxilados, en particular alcoholes primarios con preferentemente de 8 a 18 átomos de C y en promedio de 1 a 12 moles de óxido de etileno (OE) por mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede ser lineal o preferentemente ramificado con metilo en posición 2 o pueden contener restos lineales o ramificados con metilo en mezcla, tal como se encuentran habitualmente en restos oxoalcohol. En particular se prefieren sin embargo etoxilatos de alcohol con restos lineales de alcoholes de origen nativo con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo de alcohol de coco, de palma, de grasa de sebo o alcohol oleílico y en promedio de 2 a 8 moles de OE por mol del alcohol. A los alcoholes etoxilados preferidos pertenecen por ejemplo alcoholes C<sub>12-14</sub> con 3 OE o 4 OE, alcohol C<sub>9-11</sub> con 7 OE, alcoholes C<sub>13-15</sub> con 3 OE, 5 OE, 7 OE o 8 OE, alcoholes C<sub>12-18</sub> con 3 OE, 5 OE o 7 OE y mezclas de los mismos, tal como mezclas de alcohol C<sub>12-14</sub> con 3 OE y alcohol C<sub>12-18</sub> con 5 OE. Los grados de etoxilación indicados representan valores medios estadísticos, que para un producto especial pueden corresponder a un número entero o un número fraccionario. Los etoxilatos de alcohol preferidos presentan una distribución de homólogos estrecha (*narrow range etoxylates*, NRE). Además de estos tensioactivos no iónicos pueden utilizarse también alcoholes grasos con más de 12 OE. Ejemplos de ellos son alcoholes de grasa de sebo con 14 OE, 25 OE, 30 OE o 40 OE.

Con especial preferencia se usan por lo tanto tensioactivos no iónicos etoxilados que se obtuvieron a partir de monohidroxialcanoles C<sub>6-20</sub> o alquifenoles C<sub>6-20</sub> o alcoholes grasos C<sub>16-20</sub> y más de 12 moles, preferentemente más de 15 moles y en particular más de 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Un tensioactivo no iónico especialmente preferido se obtiene a partir de un alcohol graso de cadena lineal con 16 a 20 átomos de carbono (alcohol C<sub>16-20</sub>), preferentemente un alcohol C<sub>18</sub> y al menos 12 moles, preferentemente al menos 15 moles en particular al menos 20 moles de óxido de etileno. Entre ellos se prefieren especialmente los denominados "*narrow range etoxylates*".

Con especial preferencia se utilizan además combinaciones de uno o varios alcoholes de grasa de sebo con 20 a 30 OE y antiespumantes de silicona.

En particular se prefieren tensioactivos no iónicos que presentan un punto de fusión por encima de la temperatura ambiente. El tensioactivo no iónico o los tensioactivos no iónicos con un punto de fusión por encima de 20 °C, preferentemente por encima de 25 °C, de manera especialmente preferente entre 25 y 60 °C en particular entre 26,6 y 43,3 °C, es o son especialmente preferidos.

Tensioactivos no iónicos adecuados, que presentan puntos de fusión o de reblandecimiento en el intervalo de temperatura mencionado, son por ejemplo, tensioactivos no iónicos de espumación débil que a temperatura ambiente pueden ser sólidos o altamente viscosos. Si se utilizan tensioactivos no iónicos que son altamente viscosos a temperatura ambiente entonces se prefiere que estos presenten una viscosidad por encima de 20 Pa·s, preferentemente por encima de 35 Pa·s y en particular por encima de 40 Pa·s. También los tensioactivos no iónicos que tienen a temperatura ambiente una consistencia de tipo cerosa, son preferidos en función de su fin de aplicación.

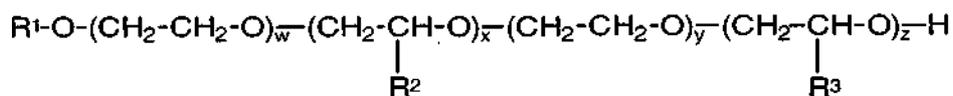
Se utilizan así mismo con especial preferencia tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados, con especial preferencia del grupo de los alcoholes alcoxilados mixtos en particular del grupo de los tensioactivos no iónicos OE-OA-OE.

El tensioactivo no iónico sólido a temperatura ambiente tiene preferentemente unidades de óxido de propileno en la molécula. Preferentemente tales unidades de OP constituyen hasta el 25 % en peso, de manera especialmente preferente hasta el 20 % en peso en particular hasta el 15 % en peso molecular total del tensioactivo no iónico. Tensioactivos no iónicos especialmente preferidos son monohidroxialcanoles etoxilados o alquilfenoles que presentan adicionalmente unidades de copolímero de bloque de polioxietileno-polioxipropileno. El porcentaje de alcohol o de alquilfenol de tales moléculas de tensioactivo no iónico constituye a este respecto preferentemente más del 30 % en peso, de manera especialmente preferente más del 50 % en peso y en particular más del 70 % en peso del peso molecular total de tales tensioactivos no iónicos. Agentes preferidos se caracterizan por que contienen tensioactivos no iónicos etoxilados y propoxilados, en los que las unidades de óxido de propileno en la molécula constituyen hasta el 25 % en peso, preferentemente hasta el 20 % en peso y en particular hasta el 15 % en peso de la masa total del tensioactivo no iónico.

Los tensioactivos que van a utilizarse preferentemente proceden de los grupos de los tensioactivos no iónicos alcoxilados, en particular de los alcoholes primarios etoxilados y mezclas de estos tensioactivos con tensioactivos construidos con estructuras complicadas tal como polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (tensioactivos (OP/OE/OP)). Tales tensioactivos no iónicos (OP/OE/OP) se caracterizan además por un buen control de la espuma.

Otros tensioactivos no iónicos que pueden utilizarse de manera especialmente preferente con puntos de fusión por encima de la temperatura ambiente contienen del 40 al 70 % en peso de una combinación de polímero de bloque de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno, que contiene el 75 % en peso de un copolímero de bloque inverso de polioxietileno y polioxipropileno con 17 moles de óxido de etileno y 44 moles de óxido de propileno y el 25 % en peso de un copolímero de bloque de polioxietileno y polioxipropileno, iniciado con trimetilolpropano y que contiene 24 moles de óxido de etileno y 99 moles de óxidos de propileno por mol de trimetilolpropano.

Como tensioactivos especialmente preferidos dan resultado en el contexto de la presente invención tensioactivos no iónicos débilmente espumantes que presentan unidades de óxido de etileno y de óxido de alquileo alternantes. Entre estas se prefieren a su vez tensioactivos con bloques de OE-OA-OE-OA, estando unidos entre sí de uno a diez grupos OE u OA antes de que siga un bloque de los otros grupos respectivos. En este caso se prefieren tensioactivos no iónicos de fórmula general



en la que R<sup>1</sup> representa un resto alquilo o alqueno C<sub>6-24</sub> de cadena lineal o ramificada, saturado o monoinsaturado o poliinsaturado; cada grupo R<sup>2</sup> o R<sup>3</sup> se selecciona independientemente entre sí de -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y los índices w, x, y, z representan independientemente entre sí números enteros de 1 a 6.

Los tensioactivos no iónicos preferidos de fórmula anterior pueden producirse mediante métodos conocidos a partir de los alcoholes correspondientes R<sup>1</sup>-OH y óxido de etileno o alquileo. El resto R<sup>1</sup> en la fórmula anterior puede variar en función del origen del alcohol. Si utilizan fuentes nativas, el resto R<sup>1</sup> presenta un número par de átomos de carbono y, por regla general, está no ramificado, prefiriéndose los restos lineales de alcoholes de origen nativo con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo de alcohol de coco, de palma, de grasa de sebo o alcohol oleílico. Alcoholes accesibles a partir de fuentes sintéticas son por ejemplos los alcoholes de Guerbet o restos ramificados con metilo en posición 2 o restos lineales y ramificados con metilo en mezcla, tal como se encuentran habitualmente en restos oxoalcohol. Dependientemente del tipo de alcohol utilizado para la producción de los tensioactivos no iónicos contenidos en los agentes se prefieren tensioactivos no iónicos en los que R<sup>1</sup> en la fórmula anterior representa un resto alquilo con 6 a 24, preferentemente de 8 a 20, de manera especialmente preferente de 9 a 15 y en particular de 9 a 11 átomos de carbono.

Como unidad de óxido de alquileo, que está contenida de manera alternante con respecto a la unidad de óxido de etileno en los tensioactivos no iónicos preferidos, se tiene en cuenta además de óxido de propileno en particular óxido de butileno. Pero también son adecuados otros óxidos de alquileo en los que R<sup>2</sup> o R<sup>3</sup> se seleccionan independientemente entre sí de -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> o -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Preferentemente se utilizan tensioactivos no iónicos de

la fórmula anterior, en la que  $R^2$  o  $R^3$  representa un resto  $-CH_3$ , w y x representan independientemente entre sí valores de 3 o 4 e y y z representan independientemente entre sí valores de 1 o 2.

En resumen se prefieren en particular tensioactivos no iónicos que presentan un resto alquilo  $C_{9-15}$  con 1 a 4 unidades de óxido de etileno, seguido de 1 a 4 unidades de óxido de propileno, seguido de 1 a 4 unidades de óxido de etileno, seguido de 1 a 4 unidades de óxido de propileno. Estos tensioactivos presentan en disolución acuosa la baja viscosidad necesaria y pueden utilizarse con especial preferencia de acuerdo con la invención.

Los tensioactivos de fórmula general  $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$ , en la que  $R^1$  y  $R^2$  representan independientemente entre sí un resto alquenoil o un resto alquilo  $C_{2-40}$  lineal o ramificado, saturado o monoinsaturado o poliinsaturado; A, A', A'' y A''' representa independientemente entre sí un resto del grupo  $-CH_2CH_2$ ,  $-CH_2CH_2-CH_2$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)$ ; y w, x y z representan valores entre 0,5 y 90, pudiendo ser x, y y/o z también de acuerdo con la invención 0.

Se prefieren en particular aquellos tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) terminados con grupos terminales, que de acuerdo con la fórmula  $R^1O[CH_2CH_2O]_xCH_2CH(OH)R^2$ , además de un resto  $R^1$ , que representa restos hidrocarburos lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 2 a 30 átomos de carbono, preferentemente con 4 a 22 átomos de carbono, presentan además un resto hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático  $R^2$  con 1 a 30 átomos de carbono, en la que x representa valores entre 1 y 90, preferentemente representa valores entre 30 y 80 y en particular representa valores entre 30 y 60.

Se prefieren especialmente tensioactivos de fórmula  $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$ , en la que  $R^1$  representa un resto hidrocarburo lineal o ramificado alifático con 4 a 18 átomos de carbono o mezclas de los mismos,  $R^2$  designa un resto hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y x representa valores entre 0,5 y 1,5 así como y representa un valor de al menos 15.

Se prefieren especialmente además aquellos tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) terminados con grupos terminales de fórmula  $R^1O[CH_2CH_2O]_x[CH_2CH(R^3)O]_yCH_2CH(OH)R^2$ , en la que  $R^1$  y  $R^2$  representan independientemente entre sí un resto hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o monoinsaturado o poliinsaturado con 2 a 26 átomos de carbono,  $R^3$  se selecciona independientemente entre sí de  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH_2-CH_3$ ,  $-CH(CH_3)_2$ , preferentemente sin embargo representa  $-CH_3$ , y x e y representa independientemente entre sí valores entre 1 y 32, prefiriéndose muy especialmente tensioactivos no iónicos con  $R^3 = -CH_3$  y valores para x de 15 a 32 e y de 0,5 a 1,5.

Otros tensioactivos no iónicos que pueden utilizarse preferentemente son los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) terminados con grupos terminales de fórmula  $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$ , en la que  $R^1$  y  $R^2$  representan restos hidrocarburos lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 1 a 30 átomos de carbono,  $R^3$  representa H o un resto metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x representa valores entre 1 y 30, k y j representan valores entre 1 y 12, preferentemente entre 1 y 5. Cuando el valor x es  $\geq 2$ , cada  $R^3$  en la fórmula anterior  $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$  puede ser diferente.  $R^1$  y  $R^2$  son preferentemente restos hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 6 a 22 átomos de carbono, prefiriéndose especialmente restos con 8 a 18 átomos de C. Para el resto  $R^3$  se prefieren especialmente H,  $-CH_3$  o  $-CH_2CH_3$ . Los valores especialmente preferidos para x se encuentran en el intervalo de 1 a 20, en particular de 6 a 15.

Tal como se describe anteriormente cada  $R^3$  en la fórmula anterior puede ser diferente, en caso de que  $x \geq 2$ . De este modo puede variarse la unidad de óxido de alqueno entre corchetes. Si x representa por ejemplo 3, el resto  $R^3$  puede seleccionarse para formar unidades de óxido de etileno ( $R^3 = H$ ) u óxido de propileno ( $R^3 = CH_3$ ) que pueden estar unidas entre sí en cualquier orden (OE)(OP)(OE), (OE)(OE)(OP), (OE)(OE)(OE), (OP)(OE)(OP), (OP)(OP)(OE) y (OP)(OP)(OP). El valor 3 para x se ha seleccionado en este caso a modo de ejemplo y puede ser bastante mayor, aumentando la amplitud de variación con valores de x crecientes e incluyendo por ejemplo un gran número de grupos (OE) combinados con un pequeño número de grupos (OP), o a la inversa.

Alcoholes poli(oxialquilados) terminados con grupos terminales especialmente preferidos de fórmula anterior presentan valores de  $k = 1$  y  $j = 1$ , de modo que se simplifica la fórmula anterior dando  $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$ . En la fórmula mencionada en el último lugar  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son tal como se definieron anteriormente y x representa números de 1 a 30, preferentemente de 1 a 20 y en particular de 6 a 18. Se prefieren especialmente tensioactivos en los que los restos  $R^1$  y  $R^2$  presentan de 9 a 14 átomos de C,  $R^3$  representa H y x adopta valores de 6 a 15.

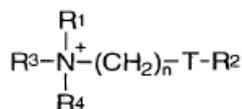
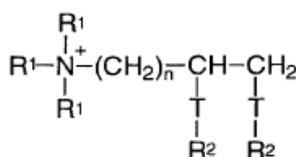
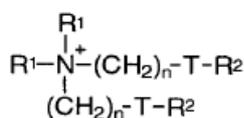
Las longitudes de cadena de C indicadas así como los grados de etoxilación o grados de alcoxilación de los tensioactivos no iónicos mencionados anteriormente representan valores medios estadísticos, que para un producto especial pueden ser un número entero o un número fraccionario. Debido a los procedimientos de producción existen productos comerciales de las fórmulas mencionadas en la mayoría de los casos no de un representante individual, sino de mezclas, mediante lo cual tanto para las longitudes de cadena de C como para el grado de etoxilación o grado de alcoxilación pueden dar como resultado valores medios y números fraccionarios derivados de los mismos.

Naturalmente los tensioactivos no iónicos mencionados anteriormente no solo pueden utilizarse como sustancias individuales, sino también como mezclas de tensioactivos de dos, tres, cuatro o más tensioactivos. Mezclas de tensioactivos no se denominan a este respecto mezclas de tensioactivos no iónicos que en su totalidad entran en una de las fórmulas generales mencionadas anteriormente, sino más bien aquellas mezclas que contienen dos, tres, cuatro o más tensioactivos no iónicos, que pueden describirse mediante fórmulas diferentes de las fórmulas generales mencionadas anteriormente.

Si se utilizan tensioactivos aniónicos como constituyentes de agentes para lavavajillas a máquina, entonces su contenido asciende, con respecto al peso total de los agentes preferentemente a menos del 4 % en peso, preferentemente menos del 2 % en peso y de manera muy especialmente preferente menos del 1 % en peso. Los agentes para lavavajillas a máquina, que no contienen ningún tensioactivo aniónico, se prefieren en particular.

En lugar de los tensioactivos mencionados o en conexión con los mismos pueden utilizarse también tensioactivos catiónicos y/o anfóteros.

Como sustancias activas catiónicas pueden utilizarse por ejemplo compuestos catiónicos de las siguientes fórmulas:



en las que cada grupo  $R^1$  se selecciona independientemente entre sí de grupos alquilo  $C_{1-6}$ , alqueno  $C_{1-6}$  o hidroxialquilo  $C_{1-6}$ ; cada grupo  $R^2$  se selecciona independientemente entre sí de grupos alquilo  $C_{8-28}$  o alqueno  $C_{8-28}$ ;  $R^3 = R^1$  o  $(CH_2)_n-T-R^2$ ;  $R^4 = R^1$  o  $R^2$  o  $(CH_2)_n-T-R^2$ ;  $T = -CH_2-$ ,  $-O-CO-$  o  $-CO-O-$  y  $n$  es un número entero de 0 a 5.

En agentes para lavavajillas a máquina, el contenido en tensioactivos catiónicos y anfóteros asciende preferentemente a menos del 6 % en peso, preferentemente menos del 4 % en peso, de manera muy especialmente preferente menos del 2 % en peso y en particular menos del 1 % en peso. Los agentes para lavavajillas a máquina, que no contienen ningún tensioactivo catiónico anfótero, se prefieren especialmente.

Entre el grupo de los polímeros figuran en particular los polímeros de lavado o de limpieza activos, por ejemplo los polímeros de aclarado y/o polímeros activos como ablandadores. En general pueden utilizarse en agentes de lavado o de limpieza además de polímeros no iónicos también polímeros catiónicos, aniónicos y anfóteros.

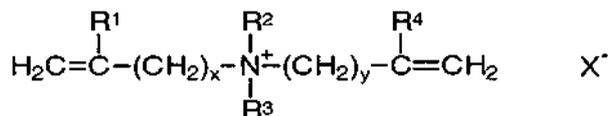
"Polímeros catiónicos" en el sentido de la presente invención son polímeros que portan una carga positiva en la molécula de polímero. Estos pueden realizarse por ejemplo mediante agrupaciones (alquil)-amonio existentes en la cadena de polímero u otros grupos cargados positivamente. Polímeros catiónicos especialmente preferidos proceden de los grupos de los derivados de celulosa cuaternizados, los polisiloxanos con grupos cuaternarios, los derivados de guar catiónicos, las sales de dimetildialilamonio poliméricas y sus copolímeros con ésteres y amidas de ácido acrílico y ácido metacrílico como los copolímeros de la vinipirrolidona con derivados cuaternizados de acrilato de dialquilamino y metacrilato de dialilalquilamino, y los copolímeros de vinipirrolidona-cloruro de metoimidazolínio, los poli(alcoholes vinílicos) cuaternizados o los polímeros indicados con las denominaciones INCI Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 y Polyquaternium 27.

"Polímeros anfóteros" en el sentido de la presente invención presentan además de un grupo cargado positivamente en la cadena de polímero además también grupos o unidades monoméricas cargados negativamente. En el caso de estos grupos puede tratarse por ejemplo de ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos o ácidos fosfónicos.

Agentes de lavado o de limpieza preferidos, en particular agentes para lavavajillas a máquina se caracterizan porque contienen un polímero a), que presenta unidades monoméricas de fórmula  $R^1R^2C=CR^3R^4$  en la que cada resto  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  se selecciona independientemente entre sí de hidrógeno, grupo hidroxilo derivatizado, grupos alquilo

lineales o ramificados C<sub>1-30</sub>, arilo, grupos alquilo lineales o ramificados C<sub>1-30</sub> sustituidos con arilo, grupos alquilo polialcoxilados, grupos orgánicos y heteroaromáticos con al menos una carga positiva sin nitrógeno cargado, al menos un átomo de N cuaternizado o al menos un grupo amino con una carga positiva en el intervalo parcial del intervalo de pH de 2 a 11, o sales de los mismos, con la condición de que al menos un resto R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> sea un grupo orgánico heteroaromático con al menos una carga positiva sin nitrógeno cargado, al menos un átomo de N cuaternizado o al menos un grupo amino con una carga positiva.

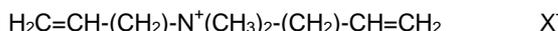
Polímeros catiónicos o anfóteros especialmente preferidos en el contexto de la presente solicitud contienen como unidad monomérica un compuesto de fórmula general



en la que R<sup>1</sup> y R<sup>4</sup> representan independientemente entre sí H o un resto hidrocarburo lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono; R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> representan independientemente entre sí un grupo alquilo, hidroxialquilo o aminoalquilo, en los que el resto alquilo es lineal o ramificado y presenta entre 1 y 6 átomos de carbono tratándose preferentemente de un grupo metilo; x e y representan independientemente entre sí números enteros entre 1 y 3, X representa un contraión, preferentemente un contraión del grupo cloruro, bromuro, yoduro, sulfato, hidrogenosulfato, metosulfato, laurilsulfato, dodecilsulfonato, p-toluenosulfonato (tosilato), cumenosulfonato, xilenosulfonato, fosfato, citrato, formiato, acetato o mezclas de los mismos.

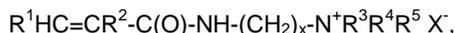
Restos R<sup>1</sup> y R<sup>4</sup> preferidos en la fórmula anterior se seleccionan de -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH(OH)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>3</sub>, -CH(OH)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, y -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>H.

Se prefiere muy especialmente polímeros que presentan una unidad monomérica catiónica de fórmula general anterior, en la que R<sup>1</sup> y R<sup>4</sup> representan H, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> representan metilo y x e y son en cada caso 1. La unidad monomérica correspondiente de fórmula



se designa en el caso de X<sup>-</sup> = cloruro también como DADMAC (cloruro de dialildimetilamonio).

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



en la que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> representan independiente entre sí un resto alquilo o hidroxialquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado con 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente representa un resto alquilo lineal o ramificado seleccionado de -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH(OH)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>3</sub>, -CH(OH)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, y -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>H y x representa un número entero entre 1 y 6.

Se prefieren muy especialmente en el contexto de la presente solicitud polímeros que presentan una unidad monomérica catiónica de la fórmula general anterior, en la que R<sup>1</sup> representa H y R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> representan metilo y x representa 3. Las unidades monoméricas correspondientes de fórmula



se denominan en el caso de X<sup>-</sup> = cloruro también como MAPTAC (cloruro de metacrilamidopropil-trimetilamonio).

De acuerdo con la invención se utilizan preferentemente polímeros, que como unidades monoméricas contienen sales de dialildimetilamonio y/o sales de acrilamidopropiltrimetilamonio.

Los polímeros anfóteros mencionados anteriormente no presentan solo grupos catiónicos sino también grupos o unidades monoméricas aniónicos. Las unidades monoméricas aniónicas de este tipo proceden por ejemplo del grupo de los carboxilatos lineales o ramificados, saturados o insaturados, de los fosfonatos lineales o ramificados, saturados o insaturados, de los sulfatos lineales o ramificados, saturados o insaturados o de los sulfonatos lineales o ramificados, saturados o insaturados. 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, ácido fumárico, el ácido cinámico y sus derivados, los ácidos alilsulfónicos, tal como por ejemplo ácido aliloxibencenosulfónico y ácido metalilsulfónico o los ácidos alilfosfónicos.

5 Polímeros anfóteros que pueden utilizarse preferidos 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 alquilaminoalquil (met)acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metilmetacrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/metacrilato de alquilo/metacrilato de alquilaminoetilo, /metacrilato de alquilo así como copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, ácidos carboxílicos insaturados catiónicamente derivatizados y opcionalmente otros monómeros iónicos o no ionogénicos.

10 Polímeros zwitteriónicos que pueden utilizarse preferentemente proceden del grupo de los copolímeros de cloruro de acrilamidoalquiltrialquilamonio/ácido acrílico así como sus sales alcalinas y de amonio, de los copolímeros de cloruro de acrilamidoalquiltrialquilamonio/ácido metacrílico así como sus sales alcalinas y de amonio y de los copolímeros de metacroiletilbetaína/metacrilato.

15 Se prefieren además polímeros anfóteros, que además de uno o varios monómeros aniónicos comprenden como monómeros catiónicos cloruro de metacrilamidoalquiltrialquilamonio y cloruro de dimetil(dialil)amonio.

20 Polímeros anfóteros especialmente preferidos proceden del grupo de los copolímeros de cloruro de metacrilamidoalquil-trialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido acrílico, de los copolímeros de cloruro de metacrilamidoalquiltrialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido metacrílico y de los copolímeros de cloruro de cloruro de metacrilamidoalquiltrialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido alquil-(met)acrílico así como sus sales alcalinas y de amonio.

25 Se prefieren en particular polímeros anfóteros del grupo de los copolímeros de 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 de cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio/dimetil(dialil)amonio/ácido alquil(met)-acrílico así como sus sales alcalinas y de amonio.

30 En una forma de realización especialmente preferida de la presente invención los polímeros se encuentran en forma confeccionada previamente. Para la confección de los polímeros son adecuados a este respecto entre otras cosas

- la encapsulación de los polímeros por medio de agentes de recubrimiento solubles en agua o dispersables en agua, preferentemente por medio de polímeros naturales o sintéticos solubles en agua o dispersables en agua;
- 35 - la encapsulación de los polímeros por medio de agentes de recubrimiento insolubles en agua, fundibles, preferentemente por medio de agentes de recubrimiento insolubles en agua del grupo de las ceras o parafinas con un punto de fusión por encima de 30 °C;
- la cogranulación de los polímeros con materiales de soporte inerte, preferentemente con materiales soporte del grupo de las sustancias de lavado o de limpiezas activas, de manera especialmente preferente del grupo de los adyuvantes (sustancias estructurales) o coadyuvantes.

45 Los agentes de lavado o de limpieza contienen los polímeros catiónicos y/o anfóteros mencionados anteriormente preferentemente en cantidades entre el 0,01 y el 10 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente de lavado o de limpieza. Se prefieren en el contexto de la presente solicitud sin embargo aquellos agentes de lavado o de limpieza en los que el porcentaje en peso de los polímeros catiónicos y anfóteros asciende a entre el 0,01 y el 8 % en peso, preferentemente entre el 0,01 y el 6 % en peso, preferentemente entre el 0,01 y 4 % en peso, de manera especialmente preferente entre el 0,01 y el 2 % en peso en particular entre el 0,01 y el 1 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente para lavavajillas a máquina.

50 Los agentes blanqueantes son una sustancia de lavado o de limpieza activa utilizada con especial preferencia. Entre los compuestos que sirven como agentes blanqueantes, que proporcionan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tienen especial importancia el percarbonato de sodio, el perborato de sodio tetrahidratado y el perborato de sodio monohidratado. Otros agentes blanqueantes que pueden usarse son por ejemplo peroxipirofosfatos, perhidratos de citrato así como sales perácidas que proporcionan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o perácidos, tal como perbenzoatos, peroxoftalatos, ácido diperazelaico, ftaloiminoperácido o diperdodecanodiácido.

60 Además pueden utilizarse también agentes blanqueantes del grupo de los agentes blanqueantes orgánicos. Agentes blanqueantes orgánicos típicos son los diacilperóxidos, tal como por ejemplo peróxido de dibenzoílo. Otros agentes blanqueantes orgánicos típicos son los peroxiácidos, mencionándose como ejemplos en particular los alquilperoxiácidos y los arilperoxiácidos. Representantes preferidos son (a) el ácido peroxibenzoico y sus derivados sustituidos en el anillo, tal como por ejemplo ácidos alquilperoxibenzoicos, pero también ácido peroxi- $\alpha$ -naftoico y monoperftalato de magnesio, (b) los peroxiácidos alifáticos o alifáticos sustituidos, tal como ácido peroxilaúrico, ácido peroxiesteárico, ácido  $\epsilon$ -ftalimidoperoxicaaproico [ácido ftaliminoperoxihexanoico en (PAP)], ácido o-carboxibenzamidoperoxicaaproico, ácido N-nonenilamidoperoxicaaproico y N-nonenilamidopersuccinatos, y (c) ácidos peroxidicarboxílicos alifáticos y aralifáticos tal como ácido 1,12-diperoxicarboxílico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido

diperoxisebácico, ácido diperoxibrasílico, los ácidos diperoxiftálticos, 2-decildiperoxibutano-1,4-diácido, ácido N,N-tereftaloil-di(6-aminopercaproico).

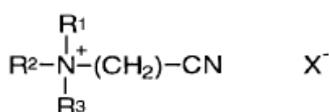
5 Como agente blanqueante pueden utilizarse también sustancias que liberan cloro o bromo. Entre los materiales que liberan cloro o bromo adecuados se tienen en cuenta por ejemplo N-bromo y N-cloramidas heterocíclicas, por ejemplo, ácido triclorisocianúrico, ácido tribromoisocianúrico, ácido dibromoisocianúrico y/o ácido dicloroisocianúrico (DICA) y/o sus sales con cationes tal como potasio y sodio. Compuestos de idantoína, tal como 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína son así mismo adecuados. De acuerdo con la invención se prefieren especialmente agentes de lavado o de limpieza, en particular agentes para lavavajillas a máquina, preferentemente que contienen del 1 a 35 %  
10 en peso, preferentemente del 2,5 al 30 % en peso, de manera especialmente preferente del 3,5 al 20 % en peso y en particular del 5 al 15 % en peso de agente blanqueante, preferentemente percarbonato de sodio.

15 El contenido en oxígeno activo de los agentes de lavado o de limpieza, en particular de los agentes para lavavajillas a máquina, en cada caso con respecto al peso total del agente, asciende preferentemente entre el 0,4 y el 10 % en peso, de manera especialmente preferente entre el 0,5 y el 8 % en peso y en particular entre el 0,6 y el 5 % en peso. Agentes especialmente preferentes presentan un contenido en oxígeno activo por encima del 0,3 % en peso, preferentemente por encima del 0,7 % en peso, de manera especialmente preferente por encima del 0,8 % en peso y en particular por encima del 1,0 % en peso.

20 Los activadores de blanqueo se utilizan en agentes de lavado o de limpieza por ejemplo para alcanzar un efecto de blanqueo mejorado en el caso de limpiezas a temperaturas de 60 °C e inferiores. Como activadores del blanqueo pueden utilizarse compuestos que en condiciones de perhidrólisis dan como resultado ácidos peroxocarboxílicos alifáticos con preferentemente 1 a 10 átomos de C, en particular de 2 a 4 átomos de C, y/o ácido perbenzoico opcionalmente sustituido. Son adecuadas sustancias, que portan grupos o acilo y/o N-acilo del número de átomos  
25 de C mencionado y/o grupos benzoílo opcionalmente sustituidos. Se prefieren alquilendiaminas poliacyladas, en particular tetraacetilendiamina (TAED), derivados de triazina acilados, en particular 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glucolurilos acilados, en particular tetraacetilglucolurilo (TAGU), N-acilimida, en particular N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, en particular n-nonanoílo o isononanoilobencenosulfonato (n- o iso-NOBS), anhídridos de ácido carboxílico, en particular anhídrido de ácido oftálico, alcoholes polihidroxilados acilados, en particular triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano, n-metil-morfolinio-acetonitril-metilsulfato (MMA) así como sorbitol acetilado y manitol o sus mezclas (SORMAN), derivados de azúcar acilados, en particular pentaacetilglucosa (PAG), pentaacetilfructosa, tetraacetilxilosa y octaacetilactosa así glucamina acilada, opcionalmente N-alquilada y gluconolactona, y/o lactamas N-aciladas, por ejemplo N-benzoilcaprolactama, acilacetales hidroxisustituidos y acilactamas se utilizan así mismo  
35 preferentemente. También pueden utilizarse combinaciones de activadores de blanqueo convencionales.

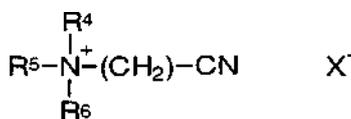
Estos activadores del blanqueo se utiliza preferentemente en cantidades hasta el 10 % en peso, en particular del 0,1 % en peso al 8 % en peso, en particular del 2 al 8 % en peso y de manera especialmente preferente del 2 al 6 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente que contiene activador de blanqueo.

40 Otros activadores del blanqueo utilizados preferentemente en el contexto de la presente solicitud son compuestos del grupo de los nitrilos catiónicos, en particular nitrilo catiónicos de fórmula



45 en la que R<sup>1</sup> representa -H, -CH<sub>3</sub>, un resto alquilo o alqueno C<sub>2-24</sub>, un resto alquilo o alqueno C<sub>2-24</sub> sustituido con al menos un sustituyente del grupo Cl, -Br, -OH, -NH<sub>2</sub>, -CN, un resto alquilo o alqueno C<sub>1-24</sub> o representa un resto alquilo o alqueno C<sub>1-24</sub> sustituido con un grupo alquilo C<sub>1-24</sub> y al menos un sustituyente adicional en el anillo aromático, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> se seleccionan independientemente entre sí de -CH<sub>2</sub>-CN, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH(OH)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>3</sub>, -CH(OH)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>H con n = 1, 2, 3, 4, 5 o 6 y X es un anión.

Se prefiere especialmente un nitrilo catiónico de fórmula



55

en la que  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  se seleccionan independientemente entre sí de  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$ , pudiendo ser  $R^4$  adicionalmente también  $-\text{H}$  y  $X$  es un anión, en la que preferentemente  $R^5 = R^6 = -\text{CH}_3$  y en particular  $R^4 = R^5 = R^6 = -\text{CH}_3$  y se prefieren especialmente compuestos de fórmulas  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$ ,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$ ,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$ ,  $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3))_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$ , o  $(\text{HOCH}_2\text{-CH}_2)_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$  prefiriéndose así mismo especialmente del grupo de estas sustancias el nitrilo catiónico de fórmula  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$ , en la que  $X^-$  representa un anión que se selecciona del grupo cloruro, bromuro, yoduro, hidrogenosulfato, metosulfato, p-toluenosulfonato (tosilato) o xilenosulfonato.

Además de los activadores del blanqueo convencionales o en su lugar pueden utilizarse también los denominados catalizadores del blanqueo. En el caso de estas sustancias se trata de sales de metal de transición o complejos de metal de transición que refuerzan el blanqueo tal como por ejemplo complejos de sales de Mn-, Fe-, Co-, Ru- o Mo-o complejos carbonílicos. También pueden usarse como catalizadores del blanqueo complejos de Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- y Cu- con ligando trípode que contienen N así como complejos de Co-, Fe-, Cu- y Ru-amina.

Los complejos de metal de transición que refuerzan el blanqueo, en particular con los átomos centrales Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti y/o Ru, se seleccionan preferentemente del grupo de las sales de manganeso y/o de cobalto y/o complejos de manganeso y/o de cobalto, de manera especialmente preferente de los complejos de cobalto(amina), de los complejos de cobalto(acetato), de los complejos de cobalto(carbonilo), de los cloruros de cobalto o de manganeso, del sulfato de manganeso se utilizan en cantidades habituales, preferentemente en una cantidad de hasta el 5 % en peso, en particular del 0,0025 % en peso al 1 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,01 % en peso al 0,25 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de los agentes que contienen activador del blanqueo. En casos especiales puede utilizarse sin embargo también más activador del blanqueo.

Para aumentar el rendimiento de lavado o de limpieza de agentes de lavado o de limpieza pueden utilizarse enzimas. A estas pertenecen en particular proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas u oxidoreductasas, así como preferentemente sus mezclas. Estas enzimas son en principio de origen natural, partiendo de las moléculas naturales se encuentran disponibles para el uso en agentes de lavado o de limpieza variantes mejoradas, que se utilizan preferentemente de manera correspondiente. Los agentes de lavado o limpieza contienen enzimas preferentemente en cantidades totales de  $1 \times 10^6$  al 5 % en peso con respecto a la proteína activa. La concentración de proteína puede determinarse con ayuda de métodos conocidos, por ejemplo el procedimiento BCA o el procedimiento de Biuret.

Entre las proteasas se prefieren aquellas del tipo subtilisina. Ejemplos de ellas son la subtilisina BPN<sup>1</sup> y Carlsberg así como sus formas más desarrolladas, la proteasa PB92, las subtilisinas 147 y 309, la proteasas alcalina de *Bacillus lentus*, subtilisina DY y las enzimas que pueden asociarse a la subtilasas, pero ya no en sentido estricto a las subtilisinas, termitasa, proteinasa, K y las proteasas TW3 y TW7.

Ejemplos de amilasas que pueden utilizarse de acuerdo con la invención son las  $\alpha$ -amilasas de *Bacillus licheniformis*, de *B. amyloliquefaciens*, de *B. stearothermophilus*, de *Aspergillus niger* y *A. oryzae* así como los desarrollos mejorados para el uso en agentes de lavado o de limpieza de las amilasas mencionadas anteriormente. Además para este fin ha destacarse la  $\alpha$ -amilasa de *Bacillus sp. A 7-7* (DSM 12368) y la ciclodextrinagluconotransferasa (CGTasa) de *B. agaradherens* (DSM 9948).

De acuerdo con la invención pueden utilizarse además lipasas o cutinasas, en particular debido a sus actividades de escisión de triglicéridos, pero también para generar perácidos *in situ* a partir de etapas previas adecuadas. Entre ellas figuran por ejemplo las lipasas que pueden obtenerse originalmente de *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) o que pueden desarrollarse, en particular aquellas con el cambio de aminoácidos D96L. Además pueden utilizarse por ejemplo las cutinasas, que se han aislado originalmente de *Fusarium solani pisi* y *Humicola insolens* pueden utilizarse además lipasas o cutinasas, cuyas enzimas de partida se ha aislado originalmente de *Pseudomonas mendocina* y *Fusarium solanii*.

Además pueden utilizarse enzimas que se resumen en el término hemicelulasas, a estas pertenecen por ejemplo mananasas, xantaliasas, pectinliasas (= pectinasas), pectinesteras, pectaliasas, xiloglucanasas (= xilanasas), pululanasas y  $\beta$ -glucanasas.

Para aumentar el efecto blanqueante pueden utilizarse de acuerdo con la invención oxidorreductasas, por ejemplo oxidasas, oxigenasas, catalasas, peroxidasas tal como halo-, cloro-, bromo-, lignina-, glucosa- o manganeso-peroxidasas, dioxigenasas o lacasas (fenoloxidasas, polifenoloxidasas). De manera ventajosa se añaden adicionalmente preferentemente compuesto orgánicos, de manera especialmente preferente aromáticos, que interaccionan con las enzimas, para reforzar la actividad de las oxidorreductasas en cuestión (potenciadores) o para garantizar el flujo electrónico en el caso de potenciales redox de diferente intensidad entre las enzimas oxidantes y las suciedades (mediadores).

Las enzimas pueden utilizarse en cualquier forma establecida de acuerdo con el estado de la técnica. A estas pertenecen por ejemplo las preparaciones sólidas obtenidas mediante granulación, extrusión o liofilización o, en

particular en el caso de agentes líquidos o en forma de gel, disoluciones de las enzimas, de manera ventajosa concentrada en la medida de los posibles, pobre en agua y/o mezcladas con estabilizadores.

5 Como alternativa las enzimas pueden encapsularse tanto para la forma de administración sólida como para la forma de administración líquida, por ejemplo mediante secado por pulverización o extrusión de la disolución enzimática junto con un polímero preferentemente natural o en forma de cápsulas, por ejemplo, aquellas en las que las enzimas están encerradas tal como en un gel rígido o en aquellas del tipo núcleo-envuelta, en el que un núcleo que contiene enzima está recubierto con una capa protectora impermeable al agua, al aire y/o a los productos químicos. En capas superpuestas pueden aplicarse adicionalmente otros principios activos, por ejemplo estabilizadores, emulsionantes, pigmentos, blanqueantes o colorantes. Las cápsulas de este tipo se aplican de acuerdo con métodos en sí conocidos, por ejemplo mediante granulación vibratoria o rodante o en procesos en lecho fluido. De manera ventajosa los granulados de este tipo, por ejemplo mediante aplicación de formadores de película poliméricos, son pobres en polvo y debido al recubrimiento son estables en almacenamiento.

15 Además es posible confeccionar dos o más enzimas conjuntamente, de modo que un único granulado presente varias cavidades enzimáticas.

20 Una proteína y/o enzima puede protegerse especialmente durante el almacenamiento contra daños tal como por ejemplo mezcla, desnaturalización, o descomposición por ejemplo mediante influencias físicas, oxidación o escisión proteolítica. En el caso de la obtención microbiana de las proteínas y/o enzimas se prefiere especialmente una inhibición de la proteólisis, en particular cuando los agentes contienen también proteasas. Los agentes de lavado o de limpieza pueden contener para este fin estabilizadores; la provisión de agentes de este tipo representa una forma de realización preferida de la presente invención.

25 Preferentemente se utilizan una o varias enzimas y/o preparaciones enzimáticas, preferentemente preparaciones de proteasas y/o preparaciones de amilasas, en cantidades del 0,1 al 5 % en peso, preferentemente del 0,2 al 4,5 % en peso y en particular del 0,4 al 4 % en peso, en cada caso con respecto a los agentes que contienen enzimas totales.

30 Los inhibidores de la corrosión vítrea impiden la aparición de turbiedades, estrías y arañazos pero también la irisación de la superficie de vidrio de vasos lavados a máquina. Inhibidores de la corrosión vítrea preferidos proceden del grupo de las sales de magnesio y de zinc así como de los complejos de magnesio y de zinc.

35 El espectro de las sales de zinc preferidas de acuerdo con la invención, preferentemente ácidos orgánicos, de manera especialmente preferente ácidos carboxílicos, llega desde sales, que son difícilmente solubles o no son solubles en agua, es decir presentan una solubilidad por debajo de 100 mg/l, preferentemente por debajo de 10 mg/l, en particular por debajo de 0,01 mg/l hasta aquellas sales que presentan en agua una solubilidad por encima de 100 mg/l, preferentemente por encima de 500 mg/l, de manera especialmente preferente por encima de 1 g/l y en particular por encima de 5 g/l (todas las solubilidades a 20 °C de temperatura del agua). Al primer grupo de sales de zinc pertenecen por ejemplo el citrato de zinc, el oleato de zinc y el estearato de zinc, al grupo de las sales de zinc solubles pertenecen por ejemplo el formiato de zinc, el acetato de zinc, el lactato de zinc y el gluconato de zinc.

40 Con especial preferencia se utiliza como inhibidor de la corrosión vítrea al menos una sal de zinc de un ácido carboxílico orgánico, de manera especialmente preferente una solución del grupo estearato de zinc, oleato de zinc, gluconato de zinc, acetato de zinc, lactato de zinc y citrato de zinc. También se prefieren ricinoleato de zinc, abietato de zinc y oxalato de zinc.

45 En el contexto de la presente invención, el contenido en sal de zinc en los agentes de lavado o de limpieza asciende preferentemente entre el 0,1 y el 5 % en peso, preferentemente entre el 0,2 y el 4 % en peso y en particular entre el 0,4 y el 3 % en peso, o el contenido en zinc en forma oxidada (calculado como  $Zn^{2+}$ ) entre el 0,01 y el 1 % en peso, preferentemente entre 0,02 y el 0,5 % en peso y en particular entre 0,04 y el 0,2 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente que contiene inhibidor de la corrosión vítrea.

50 Los inhibidores de la corrosión sirven para la protección del material a lavar o de la máquina, teniendo una especial importancia en el sector de lavado de vajilla a máquina especialmente los agentes protectores de plata. Pueden utilizarse las sustancias conocidas del estado de la técnica. En general pueden utilizarse sobre todo agentes protectores de plata seleccionados del grupo de los triazoles, de los benzotriazoles, de los bisbenzotriales, de los aminotriazoles, y de las sales de metal de transición o complejos de metal de transición. Pueden usarse de manera especialmente preferente benzotriazol y/o alquilaminotriazol. De acuerdo con la invención se utilizan preferentemente 3-amino-5-alquil-1,2,4-triazoles o sus sales fisiológicamente compatibles, utilizándose estas sustancias con especial preferencia en una concentración del 0,001 al 10 % en peso, preferentemente del 0,0025 al 2 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,01 al 0,04 % en peso. Ácidos preferidos para la formación de sal son ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido carbónico, ácido sulfuroso, ácidos carboxílicos orgánicos tales como ácido acético, ácido glicólico, ácido cítrico y ácido succínico. Son especialmente eficaces ácido 5-pentil-, 5-heptil-, 5-nonil-, 5-undecil-, 5-isononil-, 5-versático-10-alquil-3-amino-1,2,4-triazoles así como mezclas de estas sustancias.

65

- En formulaciones de limpiador se encuentran además con frecuencia agentes que contienen cloro activo, que pueden evitar claramente la corrosión de la superficie de plata. En limpiadores libres de cloro se utilizan especialmente compuestos de acción redox orgánicos que contienen oxígeno y nitrógeno, tal como fenoles divalentes y trivalentes, por ejemplo hidroquinona, brencatequina, hidroxihidroquinona, ácido gálico, floroglucina, pirogalol o derivados de estas fases de compuestos. También se usan con frecuencia compuestos inorgánicos de tipo sal y de tipo complejo, tal como sales de los metales Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co y Ce. Se prefieren en este sentido las sales de metal de transición que se seleccionan del grupo de las sales de manganeso y/o de cobalto y/o complejos de manganeso y/o de cobalto de manera especialmente preferente los complejos de cobalto(amina), los complejos de cobalto(acetato), los complejos de cobalto-(carbonilo), de los cloruros de cobalto o de manganeso y del sulfato de manganeso. Asimismo pueden utilizarse compuestos de zinc para impedir la corrosión en el material de lavado.
- En lugar de los agentes protectores de plata o además de los agentes de plata descritos anteriormente, por ejemplo los benzotriales, pueden utilizarse sustancias de acción redox. Estas sustancias son preferentemente sustancias de acción redox inorgánicas del grupo de las sales y/o complejos de manganeso, titanio, zirconio, hafnio, vanadio, cobalto y cerio, encontrándose los metales preferentemente en uno de los estados de oxidación II, III, IV, V o V.
- Las sales de metal o complejos de metal usados serán al menos en parte solubles en agua. Los contraiones adecuados para la formación de sal comprenden todos los aniones inorgánicos cargados negativamente una, dos o tres veces habituales, por ejemplo, óxido, sulfato, nitrato, fluoruro pero también aniones orgánicos tal como por ejemplo estearato.
- Sales de metal y/o complejos de metal especialmente preferidos se seleccionan del grupo  $MnSO_4$ , citrato de Mn(II), estearato de Mn(II), acetilacetato de Mn(II), [1-hidroxietan-1,1-difosfonato] de Mn(II),  $V_2O_5$ ,  $V_2O_4$ ,  $VO_2$ ,  $TiOSO_4$ ,  $K_2TiF_6$ ,  $K_2ZrF_6$ ,  $CoSO_4$ ,  $Co(NO_3)_2$ ,  $Ce(NO_3)_3$ , así como sus mezclas, de modo que se utilizan con especial preferencia las sales de metal y/o complejos de metal seleccionados del grupo  $MnSO_4$ , citrato de Mn(II), estearato de Mn(II), acetilacetato de Mn(II), [1-hidroxietan-1,1-difosfonato] de Mn(II),  $V_2O_5$ ,  $V_2O_4$ ,  $VO_2$ ,  $TiOSO_4$ ,  $K_2TiF_6$ ,  $K_2ZrF_6$ ,  $CoSO_4$ ,  $Co(NO_3)_2$ ,  $Ce(NO_3)_3$ .
- Las sustancias de acción redox inorgánicas, en particular sales de metal o complejos de metal están preferentemente recubiertas, es decir, revestidas por completo con un material estanco al agua, pero ligeramente soluble a las temperaturas de limpieza, para impedir su descomposición prematura u su oxidación prematura durante el almacenamiento. Materiales de recubrimiento, que se aplican de acuerdo con procedimientos conocidos, por ejemplo, procedimientos de recubrimiento en fundido según Sandwik de la industria alimentaria, son parafinas, microceras, ceras de origen natural tal como cera de carnaúba, cera de candelilla, cera de abeja, alcoholes de alto punto de fusión tal como por ejemplo hexadecanol, jabones o ácidos grasos.
- Las sales de metal o complejos de metal mencionados están contenidos en agentes de limpieza, preferentemente en una cantidad del 0,05 al 6 % en peso, preferentemente del 0,2 al 2,5 % en peso, en cada caso con respecto al agente total.
- Para facilitar la descomposición de los cuerpos moldeados previamente fabricados, es posible incorporar agentes auxiliares de disgregación, los denominados adyuvantes de disolución de pastillas, para acortar los tiempos de descomposición. Por adyuvantes de disolución de pastillas o aceleradores de la descomposición se entienden sustancias auxiliares que proporcionan la rápida descomposición de las pastillas en agua u otros medios y proporcionan la liberación rápida de los principios activos.
- Estas sustancias, que también debido a su efecto se denominan agentes "explosivos", aumentan su volumen con la entrada de agua, aumentando por un lado el volumen propio (hinchamiento), por otro lado también a través de la liberación de gases puede generarse una presión que puede descomponer la pastilla en partículas más pequeñas, los agentes auxiliares de disgregación bien conocidos son por ejemplo sistemas de carbonato/ácido cítrico, pudiendo utilizarse también otros ácidos orgánicos. Agentes auxiliares de disgregación de hinchamiento son por ejemplo polímeros sintéticos tal como por ejemplo polivinipirrolidona (PVP) o polímeros naturales o sustancias naturales modificadas tal como celulosa y almidón y sus derivados, alginatos o derivados de caseína.
- Preferentemente se utilizan agentes auxiliares de disgregación en cantidades del 0,5 al 10 % en peso, preferentemente del 3 al 7 % en peso y en particular del 4 al 6 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente que contiene agente auxiliar de disgregación.
- Como agentes de disgregación preferidos se utilizan agentes de disgregación a base de celulosa, de modo que agentes de lavado o de limpieza preferidos contienen un agente de disgregación tal a base de celulosa en cantidades del 0,5 al 10 % en peso, preferentemente del 3 al 7 % en peso y en particular del 4 al 6 % en peso. La celulosa pura presenta la composición química formal  $(C_6H_{10}O_5)_n$  y representa considerados del punto de vista formal  $\beta$ -1,4-poliacetato de celobiosa, que por su parte está compuesto también por dos moléculas de glucosa. Las celulosas adecuadas se componen a este respecto de aproximadamente 500 a 5000 unidades de glucosa y tienen en consecuencia pesos moleculares promedio de 50.000 a 500.000. Como agentes de disgregación a base de celulosa pueden usarse en el contexto de la presente invención también derivados de celulosa, que pueden obtenerse mediante reacciones de tipo poliméricas a partir de celulosa. Tales celulosas modificadas químicamente

comprenden a este respecto por ejemplo productos de esterificaciones o eterificaciones, en los que se sustituyeron átomos de hidrógeno de hidroxilo. Pero también celulosas, en las que los grupos hidroxilo se sustituyeron por grupos funcionales que no están unidos a través de un átomo de oxígeno, pueden utilizarse como derivados de celulosa. En el grupo de los derivados de celulosa entran por ejemplo celulosa alcalina, carboximetilcelulosa (CMC), ésteres de celulosa y éteres de celulosa así como aminocelulosas. Los derivados de celulosa mencionados se utilizan preferentemente no solo como agentes de disgregación a base de celulosa, sino en mezcla con celulosa. El contenido de estas mezclas en derivados de celulosa asciende preferentemente a menos del 50 % en peso, de manera especialmente preferente menos del 20 % en peso, con respecto al agente de disgregación a base de celulosa. De manera especialmente preferente se utiliza como agente de disgregación a base de celulosa pura, que está libre de derivados de celulosa.

La celulosa utilizada como agente de disgregación se utiliza preferentemente no en forma finamente dividida, sino que antes de añadirse a las premezclas que van a prensarse se convierte en una forma más gruesa, por ejemplo, granulada o compactada. Los tamaños de partícula de tales de agentes de disgregación se encuentran en la mayoría de los casos por encima de 200  $\mu\text{m}$ , preferentemente en al menos el 90 % en peso entre 300 y 1600  $\mu\text{m}$  y en particular en al menos el 90 % en peso entre 400 y 1200  $\mu\text{m}$ .

Como agente de disgregación adicional a base de celulosa o como constituyente de este componente puede utilizarse celulosa microcristalina. Esta celulosa microcristalina se obtiene mediante hidrólisis parcial de celulosas en condiciones tales que solo los intervalos amorfos (aproximadamente el 30 % de la masa de celulosa total) de las celulosas se atacan y disuelven por completo, pero dejan intactos los intervalos cristalinos (aproximadamente el 70 %). Una desagregación posterior de las celulosas microfibras generadas mediante la hidrólisis proporciona las celulosas microcristalinas, que presentan tamaños de partícula primarios de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  y por ejemplo pueden compactarse para dar granulados con un tamaño de partícula medio de 200  $\mu\text{m}$ .

Agentes auxiliares de disgregación preferidos, preferentemente un agente auxiliar de disgregación a base de celulosa, preferentemente en forma granulada, cogramulada o compactada, están contenidos en los agentes que contienen agentes de disgregación en cantidades del 0,5 al 10 % en peso, preferentemente del 3 al 7 % en peso y en particular del 4 al 6 % en peso, con respecto al peso total del agente que contiene agente de disgregación.

De acuerdo con la invención pueden utilizarse preferentemente además también sistemas de dicha que desprenden gas como agente auxiliar de disgregación de pastillas. El sistema de ducha que desprende gas puede componerse de una única sustancia que libera un gas al contacto con el agua. Entre estos compuestos puede mencionarse en particular el peróxido de magnesio, que al contacto con el agua libera oxígeno. Habitualmente el sistema de burbujeo que libera gas se compone sin embargo por su parte de al menos dos constituyentes, que reaccionan entre sí con la formación de gas. Mientras que en este caso puede concebirse y realizarse una pluralidad de sistemas, que liberan por ejemplo nitrógeno, oxígeno o hidrógeno, podrá seleccionarse el sistema de burbujeo utilizado en los agentes de lavado y de limpieza tanto por puntos de vista económicos como por puntos de vista ecológicos. Sus sistemas de ducha preferidos se componen de carbonato de metal alcalino y/o de hidrogenocarbonato de metal alcalino así como de un agente de acidificación, que es adecuado para liberar dióxido de carbono a partir de las sales de metal alcalino en disolución acuosa.

Como agente de acidificación que liberan dióxido de carbono a partir de las sales alcalinas en disolución acuosa, pueden utilizarse por ejemplo ácido bórico así como hidrógeno sulfatos de metal alcalino, hidrógeno fosfatos de metal alcalino y otras sales inorgánicas. Preferentemente su uso no obstante agentes de acidificación orgánicos, siendo el ácido cítrico un agente de acidificación especialmente preferido. Se prefieren agentes de acidificación en el sistema de ducha del grupo de los ácidos di, tri y oligocarboxílicos orgánicos o mezclas.

Como aceites perfumados o sustancias olorosas pueden utilizarse en el contexto de la presente invención compuestos odoríferos por ejemplos los productos sintéticos del tipo de los ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos. Preferentemente se usan sin embargo mezclas de distintas sustancias odoríferas, que generan conjuntamente una nota de olor agradable. Tales aceites perfumados pueden contener también mezclas de sustancias odoríferas naturales, tal como se encuentran accesibles a partir de fuentes vegetales, por ejemplo, aceite de pino, aceite cítrico, aceite de jazmín, aceite de pachuli, aceite de rosa o aceite de Ylang-Ylang.

Para que una sustancia odorífera pueda ser perceptible, debe ser volátil, desempeñando un papel importante, además de la naturaleza de los grupos funcionales y de la estructura del compuesto químico también el peso molecular. De este modo la mayoría de las sustancias odoríferas presentan pesos moleculares hasta aproximadamente 200 Dalton, mientras que pesos moleculares de 300 Dalton y superiores representan más bien una excepción. Debido a la diferente volatilidad de las sustancias odoríferas cambia el olor de un perfume o sustancia olorosa compuesta por o varias sustancias odoríferas durante la evaporación, clasificándose las impresiones de olor en "notas de cabeza" (*top note*), "notas de corazón o medias" (*middle note* o *body*) así como "notas de fondo" (*end note* o *dry out*). Dado que la percepción del olor se basa en gran parte en la intensidad del olor, las notas de un perfume o de una sustancia olorosa no se compone solo de compuestos volátiles, mientras que la nota de fondo se compone en gran parte de sustancia odoríferas menos volátiles, es decir, adhesivas. En el caso de la composición de perfumes pueden unirse sustancias odoríferas fácilmente volátiles por ejemplo a determinados fijadores, mediante lo cual se impide su rápida evaporación. En la siguiente clasificación de las sustancias odoríferas

en "fácilmente volátiles" o "adhesivas" sustancias odoríferas, se habla por tanto de la impresión de olor y sobre si la sustancia odorífera correspondiente se percibe como nota de cabeza o nota de corazón.

Las sustancias olorosas pueden procesarse directamente, pero también puede ser ventajoso aplicar las sustancias olorosas sobre soportes, que mediante una liberación del aroma más lento proporciona un aroma sostenido durante más tiempo. Han dado buen resultado como tales materiales de soporte por ejemplo ciclodextrinas, pudiendo recubrirse los complejos de ciclodextrina-perfume adicionalmente también con sustancias auxiliares adicionales.

#### Colorantes

Colorantes preferidos, cuya elección no supone ninguna dificultad para el experto, tienen una alta estabilidad en almacenamiento insensibilidad frente a las sustancias contenidas restantes de los agentes y contra la luz así como ninguna sustantividad marcada frente a los sustratos que van a tratarse con los agentes que contienen colorantes tal como por ejemplo materiales textiles, vidrio, cerámica o vajilla de plástico para no teñir los mismos.

En la elección del agente colorante debe tenerse en cuenta que los agentes colorantes presentan una alta estabilidad en almacenamiento e insensibilidad frente a la luz. Al mismo tiempo hace tenerse en cuenta también en la elección de los agentes colorantes adecuados que los agentes colorantes presentan diferentes estabilidades frente a la oxidación. En general es válido que los agentes colorantes insolubles en agua son más estables frente a la oxidación que los agentes colorantes solubles en agua. En función de la solubilidad y por lo tanto también de la sensibilidad a la oxidación varía la concentración del agente colorante en los agentes de lavado o de limpieza. En el caso de agentes colorantes muy solubles en agua se seleccionan normalmente concentraciones de agente colorante en el intervalo de algunos  $10^{-2}$  a  $10^{-3}$  % en peso. En el caso de los colorantes de pigmento preferidos en particular debido a su brillantez, no obstante menos adecuadamente solubles en agua, la concentración adecuada del agente colorante en los agentes de lavado o de limpieza se encuentra por el contrario normalmente en de algunos  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$  % en peso.

Se prefieren agentes colorantes que pueden destruirse de manera oxidativa en el proceso de lavado así como en mezcla de los mismos como colorantes azules adecuados, los denominados agentes azulantes. Ha resultado ser ventajoso utilizar agentes colorantes que son solubles en agua o a temperatura ambiente en sustancias orgánicas líquidas. Son adecuados por ejemplo agentes colorantes aniónicos, por ejemplo colorantes de nitroso aniónicos.

Además de los componentes descritos expresamente hasta el momento los agentes de lavado o de limpieza pueden contener otras sustancias contenidas, que mejoran las propiedades técnicas de aplicación o estáticas de estos agentes adicionalmente. Agentes preferidos contienen una varias sustancias del grupo de los electrolitos, agentes de ajuste de pH, agentes de fluorescencia, hidrótopos, inhibidores de la espuma, aceites de silicona, agentes anti-redeposición, blanqueadores ópticos, inhibidores del agrisamiento, inhibidores del encogimiento, agentes protectores frente al arrugamiento, inhibidores de la transferencia de color, principios activos antimicrobianos, germicidas, fungicidas, antioxidantes, antiestáticos, agentes auxiliares de planchado, agentes de fobización e impregnación, agentes antihinchamiento y antideslizantes así como absorbedores UV.

Como electrolitos del grupo de las sales inorgánicas puede utilizarse un amplio número de las más diversas sales. Cationes preferidos son los metales alcalinos y alcalinotérreos, aniones preferidos son los halogenuros y sulfatos. Desde el punto de vista técnico de producción se prefiere el uso de NaCl o  $MgCl_2$  en los agentes de lavado o de limpieza.

Para llevar el valor de pH de agentes de lavado o de limpieza al intervalo deseado, puede estar indicado el uso de agentes de ajuste de pH. En este caso pueden utilizarse todos los ácidos conocidos o bases conocidas, siempre que no se prohíba su uso por motivos técnicos de aplicación o ecológicos por motivos de protección del usuario. Habitualmente la cantidad de estos agentes de ajuste no supera el 1 % en peso de la formulación total.

Como inhibidores de la espuma se tienen en cuenta entre otros jabones, aceites, grasas, parafinas, o aceites de silicona que pueden estar aplicados opcionalmente sobre materiales de soporte. Como materiales de soporte son adecuados por ejemplo sales inorgánicas tal como carbonatos o sulfatos, derivados de celulosa o silicatos así como mezcla de los materiales mencionados anteriormente. Los agentes preferidos en el contexto de la presente solicitud contienen parafinas, preferentemente parafinas no ramificadas (N-parafinas) y/o siliconas, preferentemente siliconas poliméricas lineales, que están construidas de acuerdo con el esquema  $(R_2SiO)_x$  y se denominan también aceites de silicona. Estos aceites de silicona representan habitualmente líquidos claros, incoloros, neutros, sin olor, hidrófobos con un peso molecular entre 1000 y 150.000 y viscosidades entre 10 y 1.000.000 mPa·s.

Agentes anti-redeposición adecuados, que se denominan también repelentes de suciedad (*soil repellents*), son por ejemplo, éteres de celulosa no iónicos tal como metilcelulosa y metilhidroxipropilcelulosa con un porcentaje de grupos metoxilo del 15 al 30 % en peso y de grupos hidropropilo del 1 al 15 % en peso, en cada caso con respeto a los éteres de celulosa no iónicos así como polímeros conocidos por el estado de la técnica del ácido oftálico y/o ácido tereftálico o de sus derivados, en particular polímeros de tereftalatos de etileno y/o tereftalato de polietilenglicol

o derivados modificados aniónicamente y/o no iónicamente de los mismos. En particular de esto se prefieren los derivados sulfonados de los polímeros de ácido oftálico y ácido tereftálico.

5 Blanqueadores ópticos (denominados "agentes blanqueantes") pueden añadirse a los agentes de lavado o de limpieza, para eliminar agrisamientos y amarilleamientos de los materiales textiles tratados. Estas sustancias se fijan sobre las fibras y provocan un aclaramiento del efecto blanqueante simulado, convirtiendo radiación ultravioleta no visible en luz de longitud de onda visible, y radiando la luz ultravioleta absorbida de la luz solar como fluorescencia ligeramente azulada y resultando con el tono amarillento de la ropa agrisada o amarilleada blanco puro. Compuestos adecuados proceden por ejemplo de las clases de sustancias de los ácidos 4,4'-diamino-2,2'-estilbendisulfónicos (ácidos flavónicos), 4,4'-diestiril-bifenileno, metilumbeliferonas, cumarinas, dihidroquinolinonas, 1,3-diarilpirazolinás, imidas del ácido naftálico, sistemas de benzoxazol, bencisoxazol y bencimidazol así como de los derivados de pirenos sustituidos con heterociclos.

15 Los inhibidores del agrisamiento tienen el objetivo de mantener en suspensión la suciedad separada de las fibras en las aguas de lavado y de este modo impedir la redeposición de la suciedad. Para ello son adecuados coloides solubles en agua en la mayoría de los casos de naturaleza orgánica, por ejemplo las sales solubles en agua de ácidos carboxílicos poliméricos, cola, gelatina, sales de ácidos hipersulfónicos del almidón o de la celulosa o sales de ésteres de ácido sulfúrico, ácidos de la celulosa o del almidón. También son adecuados para este fin poliamidas que contienen grupos ácidos, solubles en agua. Además pueden usarse preparaciones de almidón solubles y otras distintas de los productos de almidón mencionados anteriormente, por ejemplo almidón degradado, almidones aldehídicos, etc. También puede utilizarse polivinilpirrolidona. Como inhibidores del agrisamiento pueden utilizarse además éteres de celulosa tal como carboximetilcelulosa (sal de Na), metilcelulosa, hidroxialquilcelulosa y éteres mixtos tal como metilhidroxietilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, metilcarboxi-metilcelulosa y sus mezclas.

25 Dado que las estructuras planas textiles, en particular de rayón, viscosilla, algodón y sus mezclas pueden tender a arrugarse puesto que las fibras individuales son sensibles frente al doblado, plegado, prensado y aplastado en transversal a la dirección de las fibras, pueden utilizarse agentes antiarrugamiento sintéticos. Entre ellos figuras por ejemplo productos sintéticos a base de ácidos grasos, ésteres de ácido grasos, amidas de ácido graso, ésteres de alquilol de ácido graso, alquilolamidas de ácido graso o alcoholes grasos, que en la mayoría de los casos se hacen reaccionar con óxido de etileno, o productos a base de lecitina o ésteres de ácido fosfórico modificados.

35 Los procedimientos de fobización e impregnación sirven para equipar los materiales textiles con sustancias que impiden la deposición de suciedad o que facilitan su separación por lavado, los agentes de fobización e impregnación preferidos son ácidos grasos perfluorados, también en forma de sus sales de aluminio y de zirconio, silicatos orgánicos, siliconas, ésteres de poliácido acrílico, componentes de alcohol perfluorados o compuestos polimerizables, acoplados con resto acilo o sulfonilo perfluorado. También pueden estar contenidos antiestáticos. El equipamiento de alejamiento de la suciedad con agentes de fobización e impregnación se clasifica con frecuencia como equipamiento de fácil cuidado. La penetración de los agentes de impregnación en forma de disoluciones o emulsiones de los principios activos en cuestión puede facilitarse mediante adición de agentes humectantes, que disminuyen la tensión superficial. Un campo de uso adicional de agentes de fobización e impregnación es del equipamiento de alejamiento de agua de artículos textiles, carpas, lonas, cuero, etc., en el que en contraposición a la impermeabilización frente al agua no se cierran los poros de tejido, es decir la sustancia sigue siendo de respiración activa (hidrofobización). Los agentes de hidrofobización usados para hidrofobizar cubren materiales textiles, cuero, papel, madera, etc., con una capa muy delgada de grupos hidrófobos, tal como cadenas de alquilo más largas o grupos siloxanos. Agentes de hidrofobización adecuados son por ejemplo parafinas, ceras, jabones metálicos, etc., con aditivos en sales de aluminio o zirconio, compuestos de amonio cuaternario con restos alquilo de cadena larga, derivados de urea, resinas de melamina modificadas con ácido graso, sales complejas de cromo, silicona, compuestos de organoestaño y glutaraldehído así, compuestos perfluorados. Los materiales hidrofobizados no dan una sensación grasa; no obstante forman gotas de agua sobre los mismos, de manera similar a sobre sustancias engrasadas, sin humectar. De este modo los materiales textiles impregnados por ejemplo con silicona tienen un tacto suave y repelen el agua y la suciedad; las manchas de tinta, vino, zumos de fruta y similares son fáciles de eliminar.

55 Para combatir microorganismos pueden utilizarse principios activos antimicrobianos. En este sentido se diferencia en función del espectro antimicrobiano y el mecanismo de acción entre bacteriostáticos y bactericidas, fungistáticos y fungicidas, etc. Sustancias importantes de este grupo son por ejemplo cloruros de benzalconio, sulfonatos de alquilarilo, alofenoles y fenolmercurio acetato, pudiendo prescindirse también por completo de estos compuestos.

60 Para evitar cambios indeseados, provocados por esta acción del oxígeno y otros procesos oxidativos en los agentes de lavado y de limpieza y/o los materiales textiles tratados, los agentes pueden contener antioxidantes. A esta clase de compuestos pertenecen por ejemplo fenoles sustituidos, hidroquinonas, brencatequina y aminas aromáticas así como sulfuros orgánicos polisulfuros, ditiocarbamatos, fosfitos y fosfonatos.

65 Una comodidad de uso elevada puede resultar del uso adicional de antiestáticos. Los antiestáticos aumentan la conductividad superficial y permiten por lo tanto una salida mejorada de las cargas formadas. Los antiestáticos exteriores son por regla general sustancias con al menos un ligando molecular hidrófilo y proporcionan sobre las

superficies un película más o menos higroscópica. Estos antiestáticos en la mayoría de los casos tensioactivos pueden subdividirse en antiestáticos que contienen nitrógeno (amina, amidas, compuestos de amonio cuaternario), antiestáticos que contienen fósforo (ésteres de ácido fosfórico) y antiestáticos que contienen azufre (alquilsulfonatos, alquilsulfatos). Los cloruros de lauril- (o estearil-) dimetilbencilamonio son adecuados así mismo como antiestáticos para materiales textiles o como aditivo para agentes de lavado, consiguiéndose adicionalmente un efecto de avivado.

Para mejorar el comportamiento de absorción de agua la capacidad de rehumectación de los materiales textiles tratados y para facilitar el planchado de los materiales textiles tratados pueden utilizarse derivados de silicona. Estos mejoran adicionalmente el comportamiento de aclarado de agentes de lavado o de limpieza mediante sus propiedades inhibitoras de la espuma, derivados de silicona preferidos son por ejemplo polidialquil o alquilarilsiloxanos, en los que los grupos alquilo presentan de uno a cinco átomos de C y están completa o parcialmente fluorados. Siliconas preferidas son polidimetilsiloxanos que pueden estar opcionalmente derivatizados y entonces pueden ser aminofuncionales o estar cuaternizados o presentar enlaces Si-OH-, Si-H- y/o Si-Cl. Otras siliconas preferidas son los polisiloxanos modificados con poli(óxido de alquileo), es decir polisiloxanos que presentan polietilenglicoles, por ejemplo así como los dimetilpolisiloxanos modificados con poli(óxido de alquileo).

Por último pueden utilizarse de acuerdo con la invención también absorbedores UV, que se fijan sobre los materiales textiles tratados y mejoran la resistencia a la luz de las fibras. Compuestos que presentan estas propiedades deseadas son por ejemplo los compuestos activos mediante desactivación sin radiación y derivados de la benzofenona con sustituyentes en posición 2 y/o 4. Además son adecuados benzotriales sustituidos, acrilatos fenil sustituidos en posición 3 (derivados de ácido cinámico), opcionalmente con grupos ciano en posición 2, salicilatos, complejos de Ni orgánicos, así como sustancias naturales tal como umbeliferona y el ácido urocánico propio del organismo.

Los hidrolizados de proteína son, debido a su efecto de cuidado de las fibras, otras sustancias activas preferidas en el contexto de la presente invención del campo de los agentes de lavado y de limpieza. Los hidrolizados de proteína son mezclas de productos que se obtienen mediante degradación ácida, catalizada por base o enzimáticamente de proteínas (albúminas). De acuerdo con la invención pueden utilizarse hidrolizados de proteína tanto de origen vegetal como de origen animal. Los hidrolizados de proteína animales son por ejemplo hidrolizados de la elastina, de colágeno, de queratina, de seda y de proteína de la leche, que pueden encontrarse también en forma de sales. De acuerdo con la invención se prefiere el uso de hidrolizados de proteína de origen vegetal, por ejemplo hidrolizados de proteína de soja, de almendra, de arroz, de guisante, de patata y de trigo. Si bien se prefiere el uso de los hidrolizados de proteína como tal, pueden utilizarse en su lugar opcionalmente también mezclas de aminoácidos obtenidas de otro modo o aminoácidos individuales tal como por ejemplo arginina, lisina, histidina o piroglutaminácido. Asimismo es posible el uso de derivados de hidrolizados de proteína, por ejemplo en forma de sus productos de condensación de ácido graso.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento de producción para una unidad de dosificación de agente de lavado o de limpieza, que comprende las etapas:
- 5 a) proporcionar un cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza con al menos una cavidad y un nervio que rodea la cavidad de un anchura de al menos 1 mm;
  - 10 b) aplicar una primera película soluble en agua sobre el nervio que rodea la cavidad y conformar la película en la cavidad, cubriendo la película aplicada en la etapa b) la pared interna, preferentemente la pared interna y el fondo de la cavidad;
  - 15 c) cargar la cavidad;
  - d) aplicar una segunda película soluble en agua sobre la cavidad cargada y sellar la cavidad cargada en la etapa c);
  - caracterizado por que la película aplicada en la etapa b) se fija al cuerpo moldeado antes de llenar la cavidad mediante acción de un vacío.
2. Procedimiento de producción de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el nervio presenta una anchura de al menos 1,5 mm, preferentemente al menos 2 mm y en particular al menos entre 2 y 10 mm.
- 20 3. Procedimiento de producción de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que la película aplicada en la etapa b) cubre el nervio y la pared lateral del cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza.
- 25 4. Procedimiento de producción de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que la película aplicada en la etapa b) cubre el nervio así como la pared interior de la cavidad, preferentemente la pared interior y el fondo de la cavidad, así como además la pared lateral del cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza.
5. Procedimiento de producción de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la cavidad se llena con una sustancia fluida.
- 30 6. Procedimiento de producción de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la primera y la segunda película soluble en agua en la etapa d) se unen de manera adhesiva entre sí.
- 35 7. Procedimiento de producción de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza en la etapa d) se envuelve en la segunda película soluble en agua.
- 40 8. Procedimiento de producción de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que en una etapa adicional e) se aplica una tercera lámina soluble en agua sobre el lado del cuerpo moldeado opuesto a la abertura de cavidad del cuerpo moldeado.
- 45 9. Procedimiento de producción de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que la tercera lámina soluble en agua aplicada en la etapa e) se une de manera adhesiva con la primera y/o segunda lámina soluble en agua, preferentemente con la formación de una capa de película soluble en agua que envuelve por completo el cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza.
10. Procedimiento de producción de acuerdo con la reivindicación 1 a 9, caracterizado por que las láminas solubles en agua aplicadas están configuradas de tal manera y/o están colocadas sobre el cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza de tal manera que no se obtiene ninguna capa de película soluble en agua que envuelve por completo el cuerpo moldeado de agente de lavado o de limpieza.