

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 549 479**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/10** (2006.01)

**C11D 3/20** (2006.01)

**C11D 17/00** (2006.01)

**C11D 3/37** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2009 E 09768354 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.08.2015 EP 2358855**

54 Título: **Comprimido de lavavajillas a máquina**

30 Prioridad:

**05.12.2008 DE 102008060469**

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

**28.10.2015**

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)  
FJI Patents Henkelstrasse 67  
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**HOLDERBAUM, THOMAS;  
WARKOTSCH, NADINE y  
ZIPFEL, JOHANNES**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 549 479 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

Comprimido de lavavajillas a máquina

5 La presente invención se encuentra en el campo de los comprimidos de producto de lavado y de limpieza y se refiere a comprimidos de producto de lavado y de limpieza libres de fosfato así como a procedimientos para su preparación.

10 Los comprimidos de producto de lavado y de limpieza se han descrito ampliamente en el estado de la técnica y gozan de una popularidad creciente por parte de los consumidores debido a la fácil dosificación. Los productos de lavado y de limpieza en comprimidos tienen en comparación con los de en forma de polvo una serie de ventajas: son fáciles de dosificar y de manejar y debido a su estructura compacta tienen ventajas en el almacenamiento y en el transporte. También en la bibliografía de patentes se han descrito por consiguiente de manera amplia cuerpos moldeados de productos de lavado y de limpieza. Un problema que se produce con frecuencia con el uso de  
15 cuerpos moldeados con actividad de lavado y de limpieza es la velocidad de disgregación y de disolución demasiado baja de los cuerpos moldeados en condiciones de uso. Dado que los cuerpos moldeados suficientemente estables, es decir cuerpos moldeados estables frente a la deformación y frente a la rotura, pueden fabricarse sólo mediante presiones de compresión proporcionalmente altas, se produce una fuerte compactación de las partes constituyentes del cuerpo moldeado y una disgregación del cuerpo moldeado retardada como consecuencia de esto en el baño acuoso y con ello se produce una liberación lenta de las sustancias activas en el proceso de lavado o de limpieza.

Otro problema que se produce en particular en caso de los comprimidos de producto de lavado y de limpieza, es la estabilidad con frecuencia insuficiente de estos comprimidos contra las cargas en el envasado, transporte y manipulación, es decir contra las sollicitaciones de caída e impacto. Tras la compresión se alimentan los comprimidos sobre cintas transportadoras al envase, envolviéndose los comprimidos individualmente o agrupados con una lámina y a continuación envasándose en cajas. Durante el llenado, el comprimido choca en una trayectoria aproximadamente parabólica desde la cinta transportadora de la máquina envolvente con lámina con la pared de la caja o los comprimidos ya introducidos previamente. En este caso, en particular en caso de comprimidos rectangulares, se producen fuerzas en dirección longitudinal de los comprimidos que pueden conducir a apariciones de rotura de bordes y desgaste y alteran el aspecto del cuerpo moldeado o conducen incluso a un deterioro completo de la estructura del cuerpo moldeado.

En este contexto es importante en particular el desarrollo de la dureza del comprimido tras la verdadera compactación. Los comprimidos que endurecen posteriormente tras la verdadera preparación de comprimidos, por ejemplo en el contexto del almacenamiento y transporte, permiten el uso de presiones de compresión más bajas.

La presente invención se basaba ahora en el objetivo de proporcionar comprimidos de producto de lavado o de limpieza que endurecieran posteriormente tras la fabricación y con ello permitieran el uso de presiones de compresión más bajas o el procesamiento de partes constituyentes con actividad de lavado y de limpieza sensibles a la presión, tales como por ejemplo de enzimas. Los productos de procedimiento debían caracterizarse junto a una dureza suficiente además por buenas propiedades de disgregación y una baja tendencia al desgaste.

Se encontró ahora que estos objetivos pueden solucionarse por medio de un comprimido de producto de lavado o de limpieza libre de fosfato de una o múltiples fases, que en una de sus fases presente una mezcla específica de coadyuvantes y polímeros con actividad de limpieza, conteniendo estas fases únicamente bajas cantidades de ácido cítrico y ningún agente blanqueador.

Un primer objeto de la presente solicitud es por tanto un comprimido de producto de lavado o de limpieza libre de fosfato de una o múltiples fases, caracterizado por que la fase o una de las fases contiene, con respecto a su peso total,

- a) del 15 % al 89,8 % en peso de carbonato de sodio y/o hidrogenocarbonato de sodio
- b) del 10 % al 84,8 % en peso de citrato
- c) del 0,05 % al 20 % en peso de polímero con actividad de lavado o de limpieza del grupo de los polímeros anfóteros,

está libre de agentes blanqueadores y, con respecto al peso total de la fase, contiene menos del 1 % en peso de ácido cítrico.

60 El sistema de coadyuvantes usado en los comprimidos de producto de lavado y de limpieza de acuerdo con la invención comprende del 15 % al 89,8 % en peso de carbonato de sodio y/o hidrogenocarbonato de sodio así como del 10 % al 84,8 % en peso de citrato.

Un comprimido de producto de lavado o de limpieza libre de fosfato, de una o múltiples fases, caracterizado por que la fase o una de las fases contiene, con respecto a su peso total,

- 5 a) del 15 % al 89,8 % en peso de carbonato de sodio  
 b) del 10 % al 84,8 % en peso de citrato  
 c) del 0,05 % al 20 % en peso de polímero con actividad de lavado o de limpieza del grupo de los polímeros anfóteros, está libre de agentes blanqueadores y, con respecto al peso total de la fase, contiene menos del 1 % en peso de ácido cítrico

es con ello objeto de la presente solicitud al igual que un comprimido de producto de lavado o de limpieza libre de fosfato de una o múltiples fases, caracterizado por que la fase o una de las fases contiene, con respecto a su peso total,

- 10 a) del 15 % al 89,8 % en peso de hidrogenocarbonato de sodio  
 b) del 10 % al 84,8 % en peso de citrato  
 15 c) del 0,05 % al 20 % en peso de polímero con actividad de lavado o de limpieza del grupo de los polímeros anfóteros, está libre de agentes blanqueadores y, con respecto al peso total de la fase, contiene menos del 1 % en peso de ácido cítrico

siempre que en estos procedimientos la cantidad total del carbonato de sodio y hidrogenocarbonato de sodio usado ascienda, con respecto al peso total de la fase de comprimidos, a del 15 % al 89,8 % en peso.

20 Los comprimidos de producto de lavado o de limpieza de una o múltiples fases de acuerdo con la invención contienen en su fase a base de carbonato de sodio, citrato y polímero menos del 1 % en peso de ácido cítrico. Para mejorar adicionalmente las propiedades de los comprimidos tales como dureza del comprimido, friabilidad y propiedades de endurecimiento posterior, ha resultado ventajoso reducir el contenido en ácido cítrico en esta fase hasta menos del 0,5 % en peso y preferentemente menos del 0,1 % en peso. Las fases de comprimido especialmente preferentes están libres de ácido cítrico.

Un objeto preferente de la presente solicitud es por tanto un comprimido de producto de lavado o de limpieza libre de fosfato de una o múltiples fases, caracterizado por que la fase o una de las fases contiene, con respecto a su peso total,

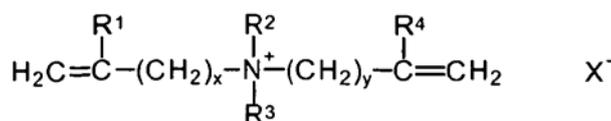
- 30 a) del 15 % al 89,8 % en peso de carbonato de sodio y/o hidrogenocarbonato de sodio  
 b) del 10 % al 84,8 % en peso de citrato  
 35 c) del 0,05 % al 20 % en peso de polímero con actividad de lavado o de limpieza del grupo de los polímeros anfóteros y está libre de ácido cítrico y de agentes blanqueadores.

Los comprimidos de producto de lavado o de limpieza contienen como polímero con actividad de lavado o de limpieza c) un polímero del grupo de los polímeros anfóteros.

40 Los "polímeros anfóteros" en el sentido de la presente solicitud presentan junto a un grupo cargado positivamente en la cadena polimérica 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.

45 Los polímeros anfóteros preferentes presentan una unidad monomérica de fórmula  $R^1R^2C=CR^3R^4$ , en la que cada resto  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  independientemente entre sí se selecciona de hidrógeno, grupo hidroxilo derivatizado, grupos alquilo  $C_{1-30}$  lineales o ramificados, arilo, grupos alquilo  $C_{1-30}$  lineales o ramificados sustituidos con arilo, grupos alquilo polialcoxilados, grupos orgánicos heteroatómicos con al menos una carga positiva sin nitrógeno cargado, al menos un átomo de N cuaternario 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  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  sea un grupo orgánico heteroatómico con al menos una carga positiva sin nitrógeno cargado, al menos un átomo de N cuaternario o al menos un grupo amino con una carga positiva.

En el contexto de la presente solicitud, los polímeros anfóteros especialmente preferentes contienen como unidad monomérica un compuesto de fórmula general



55 en la que  $R^1$  y  $R^4$  independientemente entre sí representan H o un resto de hidrocarburo lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono;  $R^2$  y  $R^3$  independientemente entre sí representan un grupo alquilo, hidroxialquilo, o aminoalquilo, en el 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 independientemente entre sí representan números enteros entre 1 y 3. X representa un contraion, preferentemente un contraion del grupo cloruro, bromuro, yoduro, sulfato, hidrogenosulfato,

metosulfato, laurilsulfato, dodecibencenosulfonato, p-toluenosulfonato (tosilato), cumenosulfonato, xilenosulfonato, fosfato, citrato, formiato, acetato o sus mezclas.

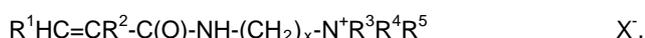
5 Los restos R<sup>1</sup> y R<sup>4</sup> preferentes en la fórmula mencionada anteriormente se seleccionan de -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH(OH)-CH<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.

10 Se prefieren muy especialmente polímeros anfóteros que presenten una unidad monomérica catiónica de la fórmula general mencionada anteriormente, 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 respectivamente son 1. La correspondiente unidad monomérica de fórmula



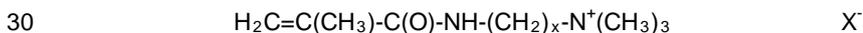
15 se designa en el caso de X<sup>-</sup> = cloruro también como DADMAC (cloruro de dialildimetilamonio).

Otros polímeros anfóteros especialmente preferentes contienen una unidad monomérica de fórmula general



20 en la que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> independientemente entre sí representan un resto alquilo o hidroxialquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado con 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente representan 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.

25 Se prefieren muy especialmente en el contexto de la presente solicitud polímeros anfóteros, que presentan una unidad monomérica catiónica de la fórmula general mencionada anteriormente, 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 correspondientes unidades monoméricas de fórmula



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

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

40 Los polímeros anfóteros mencionados anteriormente presentan no sólo grupos catiónicos, sino también grupos aniónicos o unidades monoméricas. 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. Las unidades monoméricas preferentes son el ácido acrílico, el ácido (met)acrílico, el ácido (dimetil)acrílico, el ácido (etil)acrílico, el ácido cianoacrílico, el ácido vinilacético, el ácido alilacético, el ácido crotonico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido cinámico y sus derivados, los ácidos alilsulfónicos, tales como por ejemplo ácido aliloxibencenosulfónico y ácido metalilsulfónico o los ácidos alilfosfónicos.

45 Los polímeros anfóteros que pueden usarse preferentes proceden del grupo de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/metacrilato de metilo, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido acrílico/(met)acrilato de alquilaminoalquilo, de los copolímeros de alquilacrilamida/metacrilato de metilo/(met)acrilato de alquilaminoalquilo, de los copolímeros de alquilacrilamida/metacrilato de alquilo/metacrilato de alquilaminoetil/metacrilato de alquilo así como de los copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, ácidos carboxílicos catiónicamente derivatizados y eventualmente otros monómeros iónicos o no ionógenos.

50 Los polímeros anfóteros que pueden usarse 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.

55 Se prefieren además polímeros anfóteros que además de uno o varios monómeros aniónicos comprenden como monómeros catiónicos cloruro de metacrilamidoalquil-trialquilamonio y cloruro de dimetil(dialil)amonio.

60 Los polímeros anfóteros especialmente preferentes proceden del grupo de los copolímeros de cloruro de metacrilamidoalquil-trialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido acrílico, de los copolímeros de cloruro de metacril-amidoalquiltrialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido metacrílico y de los copolímeros de cloruro

de metacrilamidoalquiltrialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/(met)acrilato de alquilo así como sus sales alcalinas y de amonio.

5 En particular se prefieren 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/cloruro de dimetil(dialil)amonio/(met)acrilato de alquilo así como sus sales alcalinas y de amonio.

10 En relación a las propiedades de comprimidos tales como dureza de comprimido, friabilidad y propiedades de endurecimiento posterior han resultado los polímeros anfóteros superiores a los polímeros aniónicos, por lo que se usan los polímeros anfóteros.

15 (Las fases de) los comprimidos de acuerdo con la invención contienen las tres partes constituyentes del 15 % al 89,8 % en peso de carbonato de sodio y/o hidrogenocarbonato de sodio así como del 10 % al 84,8 % en peso de citrato y del 0,05 % al 20 % en peso de polímeros con actividad de lavado o de limpieza de acuerdo con las reivindicaciones. La cantidad de estos coadyuvantes puede limitarse en variantes de procedimiento preferentes a favor de otras sustancias con actividad de lavado y de limpieza.

20 En una primera forma de realización preferente, la fase o una de las fases del comprimido de producto de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención contiene del 20 % al 50 % en peso, preferentemente del 25 % al 45 % en peso y en particular del 30 % al 40 % en peso de carbonato de sodio y/o hidrogenocarbonato de sodio.

25 En una segunda forma de realización preferente, la fase o una de las fases del comprimido de producto de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención contiene del 15 % al 55 % en peso, preferentemente del 20 % al 50 % en peso y en particular del 25 % al 40 % en peso de citrato.

30 En una tercera forma de realización preferente, la fase o una de las fases del comprimido de producto de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención contiene del 0,5 % al 15 % en peso, preferentemente del 1,0 % al 10 % en peso y en particular del 2 % al 8 % en peso de polímero con actividad de lavado o de limpieza del grupo de los polímeros anfóteros.

35 Los tensioactivos no iónicos y enzimas son adecuados en particular como otros ingredientes con actividad de lavado y de limpieza de fases de comprimido de acuerdo con la invención.

La adición de tensioactivos no iónicos a (las fases de) los comprimidos de acuerdo con la invención mejora sus propiedades físicas positivas. Esto se aplica en particular para cantidades de tensioactivo de hasta el 5,0 % en peso, preferentemente hasta el 4,0 % en peso.

40 Los comprimidos de producto de lavado o de limpieza de una o múltiples fases de acuerdo con la invención preferentes están caracterizados, por tanto, por que la fase o una de las fases contiene del 0,5 % al 10 % en peso, preferentemente del 1,0 % al 8,0 % en peso y en particular del 2,0 % al 6,0 % en peso de tensioactivo no iónico.

45 Los productos de acuerdo con la invención pueden contener adicionalmente tensioactivos. Con respecto al grupo de los tensioactivos se enumeran los tensioactivos no iónicos, los tensioactivos aniónicos, los tensioactivos catiónicos y los tensioactivos anfóteros.

50 Como tensioactivos preferentes se usan tensioactivos no iónicos con débil formación de espuma. Con especial preferencia los productos de lavado o de limpieza, en particular productos de limpieza para el lavado de vajillas a máquina, contienen tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados. Como tensioactivos no iónicos se usan preferentemente alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados, en particular alcoholes primarios con preferentemente de 8 a 18 átomos de C y en promedio de 1 a 12 mol de óxido de etileno (OE) por mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede ser lineal o preferentemente ramificado con metilo en la posición 2 o puede contener restos lineales y ramificados con metilo en mezcla, tal como se encuentran habitualmente en restos oxoalcohol. Adicionalmente a estos tensioactivos no iónicos pueden usarse también alcoholes grasos con más de 12 OE. Ciertos ejemplos de ello son alcohol graso de sebo con 14 OE, 25 OE, 30 OE o 40 OE.

60 Con especial preferencia se usan por tanto niotensioactivos etoxilados que se obtuvieron a partir de monohidroxialcanoles C<sub>6-20</sub> o alquilfenoles C<sub>6-20</sub> o alcoholes grasos C<sub>6-20</sub> y más de 12 mol, preferentemente más de 15 mol y en particular más de 20 mol de óxido de etileno por mol de alcohol. Un niotensioactivo especialmente preferente 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 mol, preferentemente al menos 15 mol y en particular al menos 20 mol de óxido de etileno. Entre estos se prefieren especialmente los denominados "etoxilatos de intervalo estrecho".

65 En particular se prefieren tensioactivos no iónicos que presentan un punto de fusión por encima de la temperatura ambiente. Se prefiere(n) especialmente tensioactivo(s) no iónico(s) con un punto de fusión por encima de 20 °C,

preferentemente por encima de 25 °C, de manera especialmente preferente entre 25 °C y 60 °C y en particular entre 26,6 °C y 43,3 °C.

5 En relación a las propiedades físicas de (las fases de) los comprimidos de acuerdo con la invención han resultado especialmente ventajosos los tensioactivos no iónicos del grupo de los hidroxiéteres mixtos. Estos tensioactivos no iónicos se describen a continuación.

10 Se prefieren de acuerdo con la invención tensioactivos de fórmula general  $R^1\text{-CH(OH)CH}_2\text{O-(AO)}_w\text{-(A'O)}_x\text{-(A''O)}_y\text{-(A''''O)}_z\text{-R}^2$ , en la que  $R^1$  y  $R^2$  independientemente entre sí representan un resto alquilo o alqueniilo  $C_{2-40}$  de cadena lineal o ramificado, saturado o monoinsaturado o poliinsaturado; A, A', A'' y A'''' independientemente entre sí representan un resto del grupo  $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH(CH}_2\text{-CH}_3\text{)}$  y w, x e y z representan valores entre 0,5 y 90, pudiendo ser x, y y/o z también 0.

15 Se prefieren en particular aquellos notensioactivos poli(oxialquilados) cerrados con grupos terminales, que de acuerdo con la fórmula  $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_x\text{CH}_2\text{CH(OH)R}^2$ , además de un resto  $R^1$ , que representa restos de hidrocarburo 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, representando x valores entre 1 y 90, preferentemente representando valores entre 30 y 80 y en particular representando valores entre 30 y 60.

20 Se prefieren especialmente tensioactivos de fórmula  $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)O}]_x[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y\text{CH}_2\text{CH(OH)R}^2$ , en la que  $R^1$  representa un resto de hidrocarburo lineal o ramificado alifático con 4 a 18 átomos de carbono o mezclas de éste,  $R^2$  designa un resto de hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de éste y x representa valores entre 0,5 y 1,5 así como y representa un valor de al menos 15.

25 Mediante el uso de los tensioactivos no iónicos descritos anteriormente con un grupo hidroxilo libre en uno de los dos restos alquilo terminales puede mejorarse claramente la formación de depósitos en la limpieza de vajilla a máquina en comparación con alcoholes grasos polialcoxilados convencionales sin grupo hidroxilo libre.

30 Se prefieren especialmente además aquellos notensioactivos poli(oxialquilados) cerrados con grupos terminales de fórmula  $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_x[\text{CH}_2\text{CH(R}^3\text{)O}]_y\text{CH}_2\text{CH(OH)R}^2$ , en la que  $R^1$  y  $R^2$  independientemente entre sí representan un resto de hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o monoinsaturado o poliinsaturado con 2 a 26 átomos de carbono,  $R^3$  independientemente entre sí se selecciona de  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $-\text{CH(CH}_3\text{)}_2$ , preferentemente sin embargo representa  $-\text{CH}_3$  y x e y independientemente entre sí representan valores entre 1 y 32, prefiriéndose muy especialmente notensioactivos con  $R^3 = -\text{CH}_3$  y valores para x de 15 a 32 e y de 0,5 y 1,5.

35 Otros notensioactivos que pueden usarse preferentemente son los notensioactivos poli(oxialquilados) cerrados con grupos terminales de fórmula  $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH(R}^3\text{)O}]_x[\text{CH}_2]_k\text{CH(OH)[CH}_2]_j\text{OR}^2$ , en la que  $R^1$  y  $R^2$  representan restos de hidrocarburo 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, iso-propilo, 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 es el valor  $x \geq 2$ , cada  $R^3$  en la fórmula mencionada anteriormente  $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH(R}^3\text{)O}]_x[\text{CH}_2]_k\text{CH(OH)[CH}_2]_j\text{OR}^2$  puede ser distinto.  $R^1$  y  $R^2$  son preferentemente restos de 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,  $-\text{CH}_3$  o  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ . Los valores especialmente preferentes para x se encuentran en el intervalo de 1 a 20, en particular de 6 a 15.

40 Tal como se ha descrito anteriormente, cada  $R^3$  en la fórmula citada anteriormente puede ser distinto, en caso de que sea  $x \geq 2$ . Mediante esto puede variarse la unidad de óxido de alquileo en los corchetes. Si x por ejemplo representa 3, puede seleccionarse el resto  $R^3$  para formar unidades de óxido de etileno ( $R^3 = \text{H}$ ) o de óxido de propileno ( $R^3 = \text{CH}_3$ ) que pueden estar unidas en cualquier orden, por ejemplo (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 a este respecto a modo de ejemplo y puede ser absolutamente mayor, aumentando la extensión de variación con valores de x crecientes y incluyendo por ejemplo un gran número de grupos (OE), combinado con un número bajo de grupos (OP), o a la inversa.

45 Los alcoholes poli(oxialquilados) cerrados con grupos terminales especialmente preferentes de la fórmula citada anteriormente presentan valores de  $k = 1$  y  $j = 1$ , de modo que se simplifica la fórmula anterior a  $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH(R}^3\text{)O}]_x\text{CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OR}^2$ . En la fórmula mencionada en último lugar son  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  tal como se ha definido 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.

50 Las longitudes de cadena de C indicadas así como los grados de etoxilación o grados de alcoxilación de los notensioactivos mencionados anteriormente representan valores promedio estadísticos, que pueden ser para un producto especial un número entero o un número fraccionario. Debido a los procedimientos de preparación existen

productos comerciales de las fórmulas mencionadas en la mayoría de los casos no de un representante individual, sino de mezclas, de manera que tanto para las longitudes de cadena de C como para los grados de etoxilación o alcoxilación pueden resultar valores promedio y números fraccionados como consecuencia de esto.

5 Lógicamente pueden usarse los tensioactivos no iónicos mencionados anteriormente no sólo como sustancias individuales, sino también como mezclas de tensioactivos de dos, tres, cuatro o más tensioactivos. Como mezclas de tensioactivos se designan a este respecto no mezclas de tensioactivos ni iónicos que en su totalidad se encuentran 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 generales distintas a las mencionadas anteriormente.

10  
15 Los comprimidos de producto de lavado o de limpieza de una o de múltiples fases preferentes están caracterizados además por que la fase o una de las fases contienen menos del 1,0 % en peso de tensioactivos aniónicos y en particular no contienen tensioactivos aniónicos, dado que la adición de tensioactivos aniónicos ha resultado desventajosa en cuanto a las propiedades de (fases de) comprimidos, en particular su dureza, friabilidad y comportamiento de endurecimiento posterior.

20 Para el aumento del rendimiento de lavado, o de limpieza de productos de lavado o de limpieza pueden usarse enzimas. A esto pertenecen en particular proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas, perhidrolasas u oxidorreductasas, así como preferentemente sus mezclas. Estas enzimas son en principio de origen natural; partiendo de las moléculas naturales se encuentran a disposición variantes mejoradas para su uso en productos de lavado o de limpieza, que se usan preferentemente de manera correspondiente. Los productos de lavado o de 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 proteínas puede determinarse con ayuda de procedimientos conocidos, por ejemplo el procedimiento de BCA o procedimiento de biuret.

25  
30 Entre las proteasas se prefieren aquellas del tipo subtilisina. Los ejemplos de esto son la subtilisina BPN' y Carlsberg así como sus formas posteriormente desarrolladas, la proteasa PB92, la subtilisina 147 y 309, la proteasa alcalina de *Bacillus lentus*, subtilisina DY y las enzimas que van a asignarse a las subtilasas, sin embargo ya no a las subtilisinas en el sentido más estricto, termitasa, proteinasa K y las proteasas TW3 y TW7.

35 Los ejemplos de amilasas que pueden usarse 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 posteriores de las amilasas mencionadas anteriormente mejorados para su uso en productos de lavado y de limpieza. Además han de destacarse para este las  $\alpha$ -amilasas de *Bacillus sp.* A 7-7 (DSM 12368) y la ciclodextrina-glucanotransferasa (CGTasa) de *B. agaradherens* (DSM 9948).

40 De acuerdo con la invención pueden usarse además lipasas o cutinasas, en particular debido a sus actividades de escisión de triglicéridos, sin embargo también para generar *in situ* perácidos a partir de precursores adecuados. A esto pertenecen por ejemplo las lipasas que pueden obtenerse originariamente de *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*), o desarrolladas posteriormente, en particular aquellas con el cambio de aminoácido D96L. Además pueden usarse por ejemplo las cutinasas, que se han aislado originariamente de *Fusarium solani pisi* y *Humicola insolens*. Pueden usarse además lipasas, o cutinasas, cuyas enzimas de partida se han aislado originariamente de *Pseudomonas mendocina* y *Fusarium solanii*.

45 Además pueden usarse enzimas que se engloban por el término hemicelulasas. A esto pertenecen por ejemplo mananasas, xantanliasas, pectinliasas (= pectinasas), pectinesterasas, pectatliasas, xiloglucanasas (= xilanasas), pululanasas y  $\beta$ -glucanasas.

50 Para el aumento de la acción blanqueadora pueden usarse de acuerdo con la invención oxidorreductasas, por ejemplo oxidasas, oxigenasas, catalasas, peroxidasas, tales como halo-peroxidasas, cloro-peroxidasas, bromo-peroxidasas, lignina-peroxidasas, glucosa-peroxidasas o manganeso-peroxidasas, dioxigenasas o laccasas (fenoloxidasas, polifenoloxidasas). Ventajosamente se añaden de manera adicional compuestos preferentemente orgánicos, de manera especialmente preferente aromáticos, que interaccionan con las enzimas para reforzar la actividad de las respectivas oxidorreductasas (potenciador) o para garantizar el flujo de electrones en caso de potenciales redox muy distintos entre las enzimas oxidantes y las suciedades (mediadores).

55  
60 (Las fases de) los comprimidos de producto de lavado o de limpieza preferentes de acuerdo con la invención están caracterizados por que contienen del 1,0 % al 22 % en peso, preferentemente del 2,0 % al 20 % en peso y en particular del 5,0 % al 18 % en peso de preparación de enzima.

Algunos (algunas fases de) comprimidos de producto de lavado y de limpieza especialmente preferentes están expuestos en las siguientes tablas A a E.

65

## ES 2 549 479 T3

Tabla A

	formulación 1 [% en peso]	formulación 2 [% en peso]	formulación 3 [% en peso]	formulación 4 [% en peso]
carbonato de sodio	del 15 al 89,3	del 20 al 50	del 25 al 45	del 30 al 40
citrato	del 10 al 84,3	del 15 al 55	del 20 al 50	del 25 al 40
polímero *	del 0,05 al 20	del 0,05 al 15	del 0,1 al 10	del 0,2 al 8,0
tensioactivo no iónico	del 0,5 al 10	del 1,0 al 8,0	del 2,0 al 6,0	del 2,0 al 6,0
misc	del 0 al 40	del 2 al 30	del 0 al 40	del 2 al 30

\* copolímero anfótero

Tabla B

	formulación 1 [% en peso]	formulación 2 [% en peso]	formulación 3 [% en peso]	formulación 4 [% en peso]
carbonato de sodio	del 15 al 88,3	del 20 al 50	del 25 al 45	del 30 al 40
citrato	del 10 al 83,3	del 15 al 55	del 20 al 50	del 25 al 40
polímero *	del 0,05 al 20	del 0,05 al 15	del 0,1 al 10	del 0,2 al 8,0
tensioactivo no iónico	del 0,5 al 10	del 1,0 al 8,0	del 2,0 al 6,0	del 2,0 al 6,0
preparación de enzima	del 1,0 al 22	del 2,0 al 20	del 2,0 al 20	del 5,0 al 18

\* copolímero anfótero

5

Tabla C

	formulación 1 [% en peso]	formulación 2 [% en peso]	formulación 3 [% en peso]	formulación 4 [% en peso]
carbonato de sodio	del 15 al 89,2	del 20 al 50	del 25 al 45	del 30 al 40
citrato	del 10 al 84,2	del 15 al 55	del 20 al 50	del 25 al 40
polímero *	del 0,05 al 20	del 0,05 al 15	del 0,1 al 10	del 0,2 al 8,0
tensioactivo no iónico	del 0,5 al 10	del 1,0 al 8,0	del 2,0 al 6,0	del 2,0 al 6,0
preparación de amilasa	del 0,1 al 10	del 0,2 al 8	del 0,2 al 8	del 0,5 al 6

\* copolímero anfótero

Tabla D

	formulación 1 [% en peso]	formulación 2 [% en peso]	formulación 3 [% en peso]	formulación 4 [% en peso]
carbonato de sodio	del 15 al 88,3	del 20 al 50	del 25 al 45	del 30 al 40
citrato	del 10 al 83,3	del 15 al 55	del 20 al 50	del 25 al 40
polímero *	del 0,05 al 20	del 0,05 al 15	del 0,1 al 10	del 0,2 al 8,0
tensioactivo no iónico	del 0,5 al 10	del 1,0 al 8,0	del 2,0 al 6,0	del 2,0 al 6,0
preparación de proteasa	del 1,0 al 20	del 2,0 al 18	del 2,0 al 18	del 5,0 al 15

\* copolímero anfótero

Tabla E

	formulación 1 [% en peso]	formulación 2 [% en peso]	formulación 3 [% en peso]	formulación 4 [% en peso]
carbonato de sodio	del 15 al 88,2	del 20 al 50	del 25 al 45	del 30 al 40
citrato	del 10 al 83,2	del 15 al 55	del 20 al 50	del 25 al 40
polímero *	del 0,05 al 20	del 0,05 al 15	del 0,1 al 10	del 0,2 al 8,0
tensioactivo no iónico	del 0,5 al 10	del 1,0 al 8,0	del 2,0 al 6,0	del 2,0 al 6,0
preparación de amilasa	del 0,1 al 10	del 0,2 al 8	del 0,2 al 8	del 0,5 al 6

	formulación 1 [% en peso]	formulación 2 [% en peso]	formulación 3 [% en peso]	formulación 4 [% en peso]
preparación de proteasa	del 1,0 al 20	del 2,0 al 18	del 2,0 al 18	del 5,0 al 15
* copolímero anfótero				

En una forma de realización especialmente preferente, la fase de comprimidos de acuerdo con la invención descrita anteriormente es a base de carbonato, citrato y parte constituyente polimérica de un comprimido de producto de lavado o de limpieza de dos o múltiples fases.

5 Este comprimido de producto de lavado o de limpieza de dos o múltiples fases contiene en sus otras fases igualmente ingredientes de lavado y de limpieza, no siendo idénticas la composición de las otras fases con la composición de la primera fase de comprimido. En una forma de realización preferente, la segunda fase de comprimido B contiene junto a un sistema de coadyuvantes a base de carbonato además un agente blanqueador de oxígeno.

10 Un comprimido de producto de lavado o de limpieza de dos o múltiples fases especialmente preferente comprende

15 i) una primera fase A, que comprende

- a) del 15 % al 89,8 % en peso de carbonato de sodio y/o hidrogenocarbonato de sodio
- b) del 10 % al 84,8 % en peso de citrato
- c) del 0,05 % al 20 % en peso de polímero con actividad de lavado o de limpieza del grupo de los polímeros anfóteros
- 20 d) ningún agente blanqueador, menos del 1 % en peso, preferentemente nada de ácido cítrico;

ii) una segunda fase B, que comprende

- a) del 15 % al 90 % en peso de carbonato de sodio y/o hidrogenocarbonato de sodio
- 25 b) del 10 % al 85 % en peso de agente blanqueador de oxígeno
- d) ninguna enzima

30 Como agente blanqueador contienen los productos lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención un agente blanqueador de oxígeno del grupo percarbonato de sodio, perborato de sodio tetrahidratado y perborato de sodio monohidratado. Otros agentes blanqueadores que pueden usarse son por ejemplo peroxipirofosfatos, citrato perhidratado así como sales perácidas o perácidos que proporcionan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tales como perbenzoatos, peroxofofalatos, ácido diperazelaico, perácido de ftaloimino o ácido diperdodecandioico. Además pueden usarse también agentes blanqueadores del grupo de los agentes blanqueadores orgánicos. Los agentes blanqueadores orgánicos típicos son los peróxidos de diacilo, tales como por ejemplo peróxido de dibenzoilo. Otros agentes blanqueadores orgánicos típicos son los peroxiácidos, mencionándose como ejemplos especialmente los peroxiácidos de alquilo y los peroxiácidos de arilo. Se prefiere especialmente el percarbonato de sodio debido a su buen rendimiento de blanqueo.

40 Un agente blanqueador de oxígeno especialmente preferente es el percarbonato de sodio.

Como activadores blanqueadores pueden usarse compuestos que en condiciones de perhidrólisis dan como resultado ácidos peroxocarboxílicos alifáticos con preferentemente de 1 a 10 átomos de C, en particular de 2 a 4 átomos de C, y/o ácido perbenzoico eventualmente sustituido. Son adecuadas sustancias que llevan grupos O-acilo y/o N-acilo del número de átomos de C mencionado y/o grupos benzoilo eventualmente sustituido. Se prefieren alquilendiaminas poliacyladas, habiendo resultado especialmente adecuada tetraacetiletilendiamina (TAED).

En el caso de los catalizadores blanqueadores se trata de sales de metales de transición o complejos de metales de transición que refuerzan el blanqueo, tales como por ejemplo complejos de salen o de carbonilo de Mn, de Fe, de Co, de Ru o de Mo. También pueden usarse como catalizadores de blanqueo complejos de Mn, de Fe, de Co, de Ru, de Mo, de Ti, de V y de Cu con ligandos trípede que contienen N así como complejos de amino de Co, de Fe, de Cu y de Ru.

55 Con especial preferencia se usan complejos de manganeso en el estado de oxidación II, III, IV o IV, que contienen preferentemente uno o varios ligandos macrocíclicos con las funciones donadoras N, NR, PR, O y/o S. Preferentemente se usan ligandos que presentan funciones donadoras de nitrógeno. A este respecto puede usarse de manera especialmente preferente catalizador(es) blanqueador(es) en los productos de acuerdo con la invención, que contienen como ligandos macromoleculares 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me-TACN), 1,4,7-triazaciclononano (TACN), 1,5,9-trimetil-1,5,9-triazaciclododecano (Me-TACD), 2-metil-1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me/Me-TACN) y/o 2-metil-1,4,7-triazaciclononano (Me/TACN). Los complejos de manganeso adecuados son por ejemplo [Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>(μ-O)<sub>1</sub>(μ-OAc)<sub>2</sub>(TACN)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [Mn<sup>III</sup>Mn<sup>IV</sup>(μ-O)<sub>2</sub>(μ-OAc)<sub>1</sub>(TACN)<sub>2</sub>](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,

## ES 2 549 479 T3

$[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-O})_6(\text{TACN})_4](\text{ClO}_4)_4$ ,  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_3$ ,  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$  y  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me/Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2(\text{OAc}=\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)$ .

5 Los comprimidos de producto de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención preferentes contienen como parte constituyente adicional de la segunda fase B descrita anteriormente además ácido cítrico. El contenido de la segunda fase en ácido cítrico asciende a preferentemente del 1,0 % al 15 % en peso, preferentemente del 2,0 % al 12 % en peso y en particular del 4 % al 8 % en peso.

10 Se prefieren de acuerdo con la invención comprimidos de producto de lavado o de limpieza caracterizados por que la segunda fase B contiene además c) del 1,0 % al 15 % en peso de ácido cítrico.

Algunas fases de) algunos comprimidos de producto de lavado y de limpieza especialmente preferentes están expuestos en las siguientes tablas F a J.

15

Tabla F

	formulación 1 [% en peso]	formulación 2 [% en peso]	formulación 3 [% en peso]	formulación 4 [% en peso]
fase de comprimido 1				
carbonato de sodio	del 15 al 89,3	del 20 al 50	del 25 al 45	del 30 al 40
citrato	del 10 al 84,3	del 15 al 55	del 20 al 50	del 25 al 40
polímero *	del 0,05 al 20	del 0,05 al 15	del 0,1 al 10	del 0,2 al 8,0
tensioactivo no iónico	del 0,5 al 10	del 1,0 al 8,0	del 2,0 al 6,0	del 2,0 al 6,0
misc	del 0 al 40	del 2 al 30	del 0 al 40	del 2 al 30
fase de comprimido 2				
carbonato de sodio	del 15 al 90	del 20 al 50	del 25 al 45	del 30 al 40
percarbonato de sodio	del 10 al 85	del 10 al 70	del 10 al 55	del 10 al 40
misc	del 0 al 40	del 2 al 30	del 0 al 40	del 2 al 30
* copolímero anfótero				

Tabla G

	formulación 1 [% en peso]	formulación 2 [% en peso]	formulación 3 [% en peso]	formulación 4 [% en peso]
fase de comprimido 1				
carbonato de sodio	del 15 al 88,3	del 20 al 50	del 25 al 45	del 30 al 40
citrato	del 10 al 83,3	del 15 al 55	del 20 al 50	del 25 al 40
polímero *	del 0,05 al 20	del 0,05 al 15	del 0,1 al 10	del 0,2 al 8,0
tensioactivo no iónico	del 0,5 al 10	del 1,0 al 8,0	del 2,0 al 6,0	del 2,0 al 6,0
preparación de enzima	del 1,0 al 22	del 2,0 al 20	del 2,0 al 20	del 5,0 al 18
fase de comprimido 2				
carbonato de sodio	del 15 al 90	del 20 al 50	del 25 al 45	del 30 al 40
percarbonato de sodio	del 10 al 85	del 10 al 70	del 10 al 55	del 10 al 40
ácido cítrico	del 0 al 30	del 1,0 al 15	del 1,0 al 15	del 1,0 al 15
misc	del 0 al 40	del 2 al 30	del 0 al 40	del 2 al 30
* copolímero anfótero				

ES 2 549 479 T3

Tabla H

	formulación 1 [% en peso]	formulación 2 [% en peso]	formulación 3 [% en peso]	formulación 4 [% en peso]
fase de comprimido 1				
carbonato de sodio	del 15 al 89,2	del 20 al 50	del 25 al 45	del 30 al 40
citrato	del 10 al 84,2	del 15 al 55	del 20 al 50	del 25 al 40
polímero *	del 0,05 al 20	del 0,05 al 15	del 0,1 al 10	del 0,2 al 8,0
tensioactivo no iónico	del 0,5 al 10	del 1,0 al 8,0	del 2,0 al 6,0	2,0 al 6,0
preparación de amilasa	del 0,1 al 10	del 0,2 al 8	del 0,2 al 8	del 0,5 al 6
fase de comprimido 2				
carbonato de sodio	del 15 al 90	del 20 al 50	del 25 al 45	del 30 al 40
percarbonato de sodio	del 10 al 85	del 10 al 70	del 10 al 55	del 10 al 40
ácido cítrico	del 0 al 30	del 1,0 al 15	del 1,0 al 15	del 1,0 al 15
misc	del 0 al 40	del 2 al 30	del 0 al 40	del 2 al 30
* copolímero anfótero				

Tabla I

	formulación 1 [% en peso]	formulación 2 [% en peso]	formulación 3 [% en peso]	formulación 4 [% en peso]
fase de comprimido 1				
carbonato de sodio	del 15 al 88,3	del 20 al 50	del 25 al 45	del 30 al 40
citrato	del 10 al 83,3	del 15 al 55	del 20 al 50	del 25 al 40
polímero *	del 0,05 al 20	del 0,05 al 15	del 0,1 al 10	del 0,2 al 8,0
tensioactivo no iónico	del 0,5 al 10	del 1,0 al 8,0	del 2,0 al 6,0	del 2,0 al 6,0
preparación de proteasa	del 1,0 al 20	del 2,0 al 18	del 2,0 al 18	del 5,0 al 15
fase de comprimido 2				
(hidrogeno)carbonato de sodio	del 15 al 90	del 20 al 50	del 25 al 45	del 30 al 40
percarbonato de sodio	del 10 al 85	del 10 al 70	del 10 al 55	del 10 al 40
ácido cítrico	del 0 al 30	del 1,0 al 15	del 1,0 al 15	del 1,0 al 15
misc	del 0 al 40	del 2 al 30	del 0 al 40	del 2 al 30
* copolímero anfótero				

5

Tabla J

	formulación 1 [% en peso]	formulación 2 [% en peso]	formulación 3 [% en peso]	formulación 4 [% en peso]
fase de comprimido 1				
carbonato de sodio	del 15 al 88,2	del 20 al 50	del 25 al 45	del 30 al 40
citrato	del 10 al 83,2	del 15 al 55	del 20 al 50	del 25 al 40
polímero *	del 0,05 al 20	del 0,05 al 15	del 0,1 al 10	del 0,2 al 8,0
tensioactivo no iónico	del 0,5 al 10	del 1,0 al 8,0	del 2,0 al 6,0	del 2,0 al 6,0
preparación de amilasa	del 0,1 al 10	del 0,2 al 8	del 0,2 al 8	del 0,5 al 6
preparación de proteasa	del 1,0 al 20	del 2,0 al 18	del 2,0 al 18	del 5,0 al 15
fase de comprimido 2				
carbonato de sodio	del 15 al 90	del 20 al 50	del 25 al 45	del 30 al 40
percarbonato de sodio	del 10 al 85	del 10 al 70	del 10 al 55	del 10 al 40
ácido cítrico	del 0 al 30	del 1,0 al 15	del 1,0 al 15	del 1,0 al 15
misc	del 0 al 40	del 2 al 30	del 0 al 40	del 2 al 30
* copolímero anfótero				

Otro objeto de la presente solicitud es un procedimiento para la preparación de un comprimido de producto de lavado o de limpieza libre de fosfato, que comprende las etapas:

5 a) proporcionar una primera mezcla previa en forma de partículas que contiene, con respecto al peso total de la mezcla previa en forma de partículas

- 10 i) del 15 % al 90 % en peso de carbonato de sodio y/o hidrogenocarbonato de sodio  
ii) del 10 % al 85 % en peso de citrato  
iii) ningún agente blanqueador, menos del 1 % en peso, preferentemente nada de ácido cítrico  
iv) opcionalmente otras partes constituyentes con actividad de lavado o de limpieza

15 b) aplicar una preparación de polímero líquido que contiene, con respecto al peso total de la preparación polimérica líquida

- i) del 40 % al 98 % en peso de agua  
ii) del 2 % al 60 % en peso de polímero con actividad de lavado o de limpieza  
iii) opcionalmente otras partes constituyentes con actividad de lavado o de limpieza sobre la primera mezcla previa en forma de partículas obteniendo una segunda mezcla previa en forma de partículas;

20 c) opcionalmente añadir mediante mezclado otras sustancias con actividad de lavado o de limpieza;  
d) someter a preparación de comprimidos la segunda mezcla previa en forma de partículas, conteniendo la preparación de polímero líquido un polímero anfótero.

25 El sistema de coadyuvantes usado en la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención comprende del 15 % al 90 % en peso de carbonato de sodio y/o hidrogenocarbonato de sodio así como del 10 % al 85 % en peso de citrato.

30 Un procedimiento para la preparación de un comprimido de producto de lavado o de limpieza libre de fosfato, que comprende las etapas:

a) proporcionar una primera mezcla previa en forma de partículas que contiene, con respecto al peso total de la mezcla previa en forma de partículas

- 35 i) del 15 % al 90 % en peso de carbonato de sodio  
ii) del 10 % al 85 % en peso de citrato  
iii) ningún agente blanqueador, menos del 1 % en peso, preferentemente nada de ácido cítrico  
iv) opcionalmente otras partes constituyentes con actividad de lavado o de limpieza

40 b) aplicar una preparación de polímero líquido que contiene, con respecto al peso total de la preparación de polímero líquido

- 45 i) del 40 % al 98 % en peso de agua  
ii) del 2 % al 60 % en peso de polímero con actividad de lavado o de limpieza  
iii) opcionalmente otras partes constituyentes con actividad de lavado o de limpieza sobre la primera mezcla previa en forma de partículas obteniendo una segunda mezcla previa en forma de partículas;

50 c) opcionalmente añadir mediante mezclado otras sustancias con actividad de lavado o de limpieza;  
d) someter a preparación de comprimidos la segunda mezcla previa en forma de partículas, conteniendo la preparación de polímero líquido un polímero anfótero,

es con ello objeto de la presente solicitud al igual que un procedimiento para la preparación de un comprimido de producto de lavado o de limpieza libre de fosfato, que comprende las etapas:

55 a) proporcionar una primera mezcla previa en forma de partículas que contiene, con respecto al peso total de la mezcla previa en forma de partículas

- 60 i) del 15 % al 90 % en peso de hidrogenocarbonato de sodio  
ii) del 10 % al 85 % en peso de citrato  
iii) ningún agente blanqueador, menos del 1 % en peso, preferentemente nada de ácido cítrico  
iv) opcionalmente otras partes constituyentes con actividad de lavado o de limpieza

b) aplicar una preparación de polímero líquido que contiene, con respecto al peso total de la preparación de polímero líquido

- 65 i) del 40 % al 98 % en peso de agua  
ii) del 2 % al 60 % en peso de polímero con actividad de lavado o de limpieza

iii) opcionalmente otras partes constituyentes con actividad de lavado o de limpieza sobre la primera mezcla previa en forma de partículas obteniendo una segunda mezcla previa en forma de partículas;

- c) opcionalmente añadir mediante mezclado otras sustancias con actividad de lavado o de limpieza;  
 d) someter a preparación de comprimidos la segunda mezcla previa en forma de partículas,

conteniendo la preparación de polímero líquido un polímero anfótero, siempre que en estos procedimientos la cantidad total del carbonato de sodio y hidrogenocarbonato de sodio usado con respecto al peso total de la primera mezcla previa en forma de partículas, ascienda a del 15 % al 90 % en peso.

La primera mezcla previa en forma de partículas proporcionada en la etapa a) contiene las dos partes constituyentes del 15 % al 90 % en peso de carbonato de sodio y/o hidrogenocarbonato de sodio así como del 10 % al 85 % en peso de citrato. La cantidad de estos coadyuvantes puede limitarse en variantes de procedimiento preferentes a favor de otras sustancias con actividad de lavado y de limpieza.

En una primera variante preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, la primera mezcla previa en forma de partículas contiene, respectivamente con respecto a su peso total, del 20 % al 50 % en peso, preferentemente del 25 % al 45 % en peso y en particular del 30 % al 40 % en peso de carbonato de sodio y/o hidrogenocarbonato de sodio.

En una segunda variante preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, la primera mezcla previa en forma de partículas contiene, respectivamente con respecto a su peso total, del 15 % al 55 % en peso, preferentemente del 20 % al 50 % en peso y en particular del 25 % al 40 % en peso de citrato.

Al igual que la cantidad de los coadyuvantes usados en la etapa de procedimiento a) puede variarse también la cantidad del polímero y el agua usados en la etapa de procedimiento b). Para la dureza, la disgregación y las propiedades de desgaste de los comprimidos han resultado ventajosos a este respecto aquellos procedimientos de acuerdo con la invención, en los que la proporción en peso de la primera mezcla previa en forma de partículas con respecto a la preparación de polímero líquido asciende a entre 150:1 y 10:1, preferentemente entre 120:1 y 14:1 y en particular entre 100:1 y 17:1.

Con respecto a los polímeros usados en el procedimiento de acuerdo con la invención se prefieren aquellos procedimientos, en los que la preparación de polímero aplicada en la etapa b), respectivamente con respecto a su peso total, contiene del 5 % al 50 %, preferentemente del 8 % al 40 % y en particular del 10 % al 30 % en peso de polímero con actividad de lavado o de limpieza. De esto resulta que el contenido en agua de la preparación de polímero usada en la etapa b), respectivamente con respecto a su peso total, ascienda a preferentemente del 50 % al 95 % en peso, preferentemente del 60 % al 92 % en peso y en particular del 70 % al 90 % en peso de agua.

La segunda mezcla previa en forma de partículas obtenida a continuación de la etapa b) o tras la etapa c) del procedimiento de acuerdo con la invención, prevista para la preparación de comprimidos presenta preferentemente un contenido en polímero con actividad de lavado o de limpieza, preferentemente polímero anfótero, entre el 0,05 y el 20 % en peso, preferentemente entre el 0,05 % al 15 % en peso, preferentemente entre el 0,1 % y el 10 % en peso y en particular entre el 0,2 % y el 8 % en peso.

Lógicamente pueden procesarse en el procedimiento de acuerdo con la invención además de los coadyuvantes y polímeros descritos también otras sustancias con actividad de lavado o de limpieza. Estas otras sustancias con actividad de lavado o de limpieza pueden formar una parte constituyente de la mezcla previa en forma de partículas proporcionada en la etapa a), como alternativa o en complementación pueden ser sin embargo también parte constituyente de la preparación de polímero líquido aplicada en la etapa b). De acuerdo con la invención se prefiere además que a la segunda mezcla previa en forma de partículas a continuación de la etapa b) en otra etapa de procedimiento c) antes de la preparación de comprimidos se añadan mediante mezclado otras sustancias con actividad de lavado y de limpieza.

Otros objetos preferentes de la presente solicitud son por tanto las siguientes variantes de procedimiento para la preparación de un comprimido de producto de lavado o de limpieza libre de fosfato:

Variante de procedimiento A

- a) proporcionar una primera mezcla previa en forma de partículas que contiene, con respecto al peso total de la mezcla previa en forma de partículas

- i) del 15 % al 85 % en peso de carbonato de sodio y/o hidrogenocarbonato de sodio  
 ii) del 10 % al 80 % en peso de citrato  
 iii) ningún agente blanqueador, menos del 1 % en peso, preferentemente nada de ácido cítrico  
 iv) del 5 % al 75 % en peso de otras partes constituyentes con actividad de lavado o de limpieza

b) aplicar una preparación de polímero líquido que contiene, con respecto al peso total de la preparación de polímero líquido

- 5
- i) del 40 % al 96 % en peso de agua
  - ii) del 2 % al 58 % en peso de polímero con actividad de lavado o de limpieza
  - iii) opcionalmente del 2 % al 58 % en peso de otras partes constituyentes con actividad de lavado o de limpieza sobre la primera mezcla previa en forma de partículas obteniendo una segunda mezcla previa en forma de partículas;

- 10
- c) opcionalmente añadir mediante mezclado otras sustancias con actividad de lavado o de limpieza;
  - d) someter a preparación de comprimidos la segunda mezcla previa en forma de partículas,

conteniendo la preparación de polímero líquido un polímero anfótero.

15 Variante de procedimiento B

a) proporcionar una primera mezcla previa en forma de partículas que contiene, con respecto al peso total de la mezcla previa en forma de partículas

- 20
- i) del 15 % al 85 % en peso de carbonato de sodio y/o hidrogenocarbonato de sodio
  - ii) del 10 % al 80 % en peso de citrato
  - iii) ningún agente blanqueador, menos del 1 % en peso, preferentemente nada de ácido cítrico
  - vi) opcionalmente del 5 % al 75 % en peso de otras partes constituyentes con actividad de lavado o de limpieza

25 b) aplicar una preparación de polímero líquido que contiene, con respecto al peso total de la preparación de polímero líquido

- 30
- i) del 40 % al 96 % en peso de agua
  - ii) del 2 % al 58 % en peso de polímero con actividad de lavado o de limpieza
  - iii) del 2 % al 58 % en peso de otras partes constituyentes con actividad de lavado o de limpieza sobre la primera mezcla previa en forma de partículas obteniendo una segunda mezcla previa en forma de partículas;

- 35
- c) opcionalmente añadir mediante mezclado otras sustancias con actividad de lavado o de limpieza;
  - d) someter a preparación de comprimidos la segunda mezcla previa en forma de partículas,

conteniendo la preparación de polímero líquido un polímero anfótero.

40 Variante de procedimiento C

40 a) proporcionar una primera mezcla previa en forma de partículas que contiene, con respecto al peso total de la mezcla previa en forma de partículas

- 45
- i) del 15 % al 85 % en peso de carbonato de sodio y/o hidrogenocarbonato de sodio
  - ii) del 10 % al 80 % en peso de citrato
  - iii) ningún agente blanqueador, menos del 1 % en peso, preferentemente nada de ácido cítrico
  - iv) opcionalmente del 5 % al 75 % en peso de otras partes constituyentes con actividad de lavado o de limpieza

50 b) aplicar una preparación de polímero líquido que contiene, con respecto al peso total de la preparación de polímero líquido

- 55
- i) del 40 % al 96 % en peso de agua
  - ii) del 2 % al 58 % en peso de polímero con actividad de lavado o de limpieza
  - iii) opcionalmente del 2 % al 58 % en peso de otras partes constituyentes con actividad de lavado o de limpieza sobre la primera mezcla previa en forma de partículas obteniendo una segunda mezcla previa en forma de partículas;

- 60
- c) añadir mediante mezclado otras sustancias con actividad de lavado o de limpieza;
  - d) someter a preparación de comprimidos la segunda mezcla previa en forma de partículas,

conteniendo la preparación de polímero líquido un polímero anfótero.

65 Los procedimientos de acuerdo con la invención están caracterizados por que la preparación de polímero líquido b) contiene un polímero anfótero.

El grupo de los polímeros anfóteros y sus representantes preferentes de acuerdo con la invención se describió ya anteriormente con detenimiento, por lo que en este punto para evitar repeticiones se remite a las realizaciones de allí.

5 Los procedimientos especialmente preferentes usando polímeros anfóteros pueden deducirse de la siguiente tabla tabla 1.

Tabla 1

10 Polímero con actividad de lavado y de limpieza de la etapa b)

Copolímero de una sal de dialildimetilamonio

Copolímero de una sal de dialildimetilamonio con ácido acrílico

15 Copolímero que comprende

i) del 0,5 % al 30 % en peso de sal de dialildimetilamonio

20 ii) del 70 % al 99,5 % en peso de ácido acrílico

Copolímero de una sal de metacrilamidopropil-trimetilamonio

Copolímero de una sal de metacrilamidopropil-trimetilamonio con ácido acrílico

25 Copolímero que comprende

i) del 0,5 % al 30 % en peso de sal de metacrilamidopropil-trimetilamonio

30 ii) del 70 % al 99,5 % en peso de ácido acrílico

Tal como se ha mencionado anteriormente, la primera mezcla previa en forma de partículas al igual que la preparación de polímero líquido aplicada en la etapa b) pueden contener otras sustancias con actividad de lavado y de limpieza. Al mismo tiempo o en complementación a esto pueden añadirse estas otras sustancias con actividad de lavado y de limpieza a la segunda mezcla previa en forma de partículas antes de la preparación de comprimidos también en la etapa de procedimiento c) opcional.

35

Al grupo de estas otras sustancias con actividad de lavado y de limpieza pertenecen por ejemplo los tensioactivos, las enzimas así como las sustancias aromáticas o colorantes.

40

Los procedimientos de acuerdo con la invención preferentes están caracterizados por que la mezcla previa en forma de partículas sometida a preparación de comprimidos en la etapa d) contiene del 0,5 % al 10 % en peso, preferentemente del 1,0 % al 8,0 % en peso y en particular del 2,0 % al 6,0 % en peso de tensioactivo(s) no iónico(s), prefiriéndose especialmente tensioactivos no iónicos con un punto de fusión por encima de 30 °C.

45 Mediante el uso de correspondientes cantidades de tensioactivo pudieron mejorarse la dureza así como las propiedades de disgregación y desgaste de los comprimidos fabricados de acuerdo con la invención.

El grupo de los tensioactivos y sus representantes preferentes de acuerdo con la invención se describió ya anteriormente con detenimiento, por lo que en este punto para evitar repeticiones se remite a las realizaciones de allí.

50

El grupo de las enzimas y sus representantes preferentes de acuerdo con la invención se describió igualmente ya anteriormente con detenimiento, por lo que en este punto para evitar repeticiones se remite de nuevo a las realizaciones de allí.

55

Las enzimas se introducen preferentemente antes de la preparación de comprimidos en la etapa c) del procedimiento de acuerdo con la invención en la mezcla previa.

60 Los procedimientos y las variantes de procedimiento de acuerdo con la invención descritos anteriormente son preferentemente parte constituyente de un proceso de múltiples etapas para la preparación de comprimidos de producto de lavado o de limpieza de dos o múltiples fases.

En un primer grupo de procedimientos preferentes de acuerdo con la invención se aplican a presión las fases de comprimido de acuerdo con la invención a base de carbonato de sodio, citrato y polímero de acuerdo con las reivindicaciones sobre un comprimido de una o múltiples fases prefabricado.

65

Una variante de procedimiento preferente de este primer grupo de procedimientos para la preparación de un comprimido de producto de lavado o de limpieza libre de fosfato, comprende la etapas:

- 5 a) proporcionar una primera mezcla previa en forma de partículas que contiene
- i) del 15 % al 90 % en peso de carbonato de sodio y/o hidrogenocarbonato de sodio
  - ii) del 10 % al 85 % en peso de citrato
  - iii) ningún agente blanqueador y menos del 1 % en peso, preferentemente nada de ácido cítrico;
- 10 b) aplicar una preparación de polímero líquido que contiene
- i) del 40 % al 98 % en peso de agua
  - ii) del 2 % al 60 % en peso de polímero con actividad de lavado o de limpieza sobre la primera mezcla previa en forma de partículas obteniendo una segunda mezcla previa en forma de partículas y aplicar esta segunda
- 15 mezcla previa en forma de partículas sobre el lado superior de un comprimido de producto de lavado o de limpieza de una o múltiples fases prefabricado;
- d) someter a preparación de comprimidos la segunda mezcla previa en forma de partículas sobre el lado superior del comprimido de producto de lavado o de limpieza de una o múltiples fases prefabricado con formación de un
- 20 comprimido de producto de lavado o de limpieza de dos o múltiples fases,
- conteniendo la preparación de polímero líquido un polímero anfótero.

Una segunda variante de procedimiento preferente de este primer grupo de procedimientos para la preparación de un comprimido de producto de lavado o de limpieza libre de fosfato, comprende las etapas:

- 25 a) proporcionar una primera mezcla previa en forma de partículas que contiene
- i) del 15 % al 90 % en peso de carbonato de sodio y/o hidrogenocarbonato de sodio
  - ii) del 10 % al 85 % en peso de citrato
  - iii) ningún agente blanqueador y menos del 1 % en peso, preferentemente nada de ácido cítrico;
- 30 b) aplicar una preparación de polímero líquido que contiene
- i) del 40 % al 98 % en peso de agua
  - ii) del 2 % al 60 % en peso de polímero con actividad de lavado o de limpieza sobre la primera mezcla previa en forma de partículas obteniendo una segunda mezcla previa en forma de partículas
- 35 c) añadir mediante mezclado otras sustancias con actividad de lavado o de limpieza y aplicar la mezcla previa en forma de partículas resultante sobre el lado superior de un comprimido de producto de lavado o de limpieza de una o múltiples fases prefabricado;
- 40 d) someter a preparación de comprimidos la segunda mezcla previa en forma de partículas sobre el lado superior del comprimido de producto de lavado o de limpieza de una o múltiples fases prefabricado con formación de un
- 45 comprimido de producto de lavado o de limpieza de dos o múltiples fases,
- conteniendo la preparación de polímero líquido un polímero anfótero.

En un según grupo de procedimientos preferentes de acuerdo con la invención se aplican a presión sobre las fases de comprimido de acuerdo con la invención a base de carbonato de sodio, citrato y polímero de acuerdo con las reivindicaciones otro comprimido de una o múltiples fases.

Una variante de procedimiento preferente de este segundo grupo de procedimientos para la preparación de un comprimido de producto de lavado o de limpieza libre de fosfato comprende las etapas:

- 55 a) proporcionar una primera mezcla previa en forma de partículas que contiene
- i) del 15 % al 90 % en peso de carbonato de sodio y/o hidrogenocarbonato de sodio
  - ii) del 10 % al 85 % en peso de citrato
  - iii) ningún agente blanqueador y menos del 1 % en peso, preferentemente nada de ácido cítrico;
- 60 b) aplicar una preparación de polímero líquido que contiene
- i) del 40 % al 98 % en peso de agua
  - ii) del 2 % al 60 % en peso de polímero con actividad de lavado o de limpieza sobre la primera mezcla previa en forma de partículas obteniendo una segunda mezcla previa en forma de partículas
- 65

- d) someter a preparación de comprimidos la segunda mezcla previa en forma de partículas con formación de un primer comprimido de producto de lavado o de limpieza;
- e) aplicar otra mezcla previa en forma de partículas, distinta de las mezclas previas en forma de partículas anteriores, sobre el lado superior del primer comprimido de producto de lavado o de limpieza;
- f) someter a preparación de comprimidos la otra mezcla previa en forma de partículas con formación de un comprimido de producto de lavado o de limpieza de dos o múltiples fases;

Una variante de procedimiento preferente de este segundo grupo de procedimientos para la preparación de un comprimido de producto de lavado o de limpieza libre de fosfato, comprende las etapas:

- a) proporcionar una primera mezcla previa en forma de partículas que contiene
  - i) del 15 % al 90 % en peso de carbonato de sodio y/o hidrogenocarbonato de sodio
  - ii) del 10 % al 85 % en peso de citrato
  - iii) ningún agente blanqueador y menos del 1 % en peso, preferentemente nada de ácido cítrico;
- b) aplicar una preparación de polímero líquido que contiene
  - i) del 40 % al 98 % en peso de agua
  - ii) del 2 % al 60 % en peso de polímero con actividad de lavado o de limpieza sobre la primera mezcla previa en forma de partículas obteniendo una segunda mezcla previa en forma de partículas
- c) añadir mediante mezclado otras sustancias con actividad de lavado o de limpieza
- d) someter a preparación de comprimidos la segunda mezcla previa en forma de partículas con formación de un primer comprimido de producto de lavado o de limpieza;
- e) aplicar otra mezcla previa en forma de partículas, distinta de las mezclas previas en forma de partículas anteriores, sobre el lado superior del primer comprimido de producto de lavado o de limpieza;
- f) someter a preparación de comprimidos la otra mezcla previa en forma de partículas con formación de un comprimido de producto de lavado o de limpieza de dos o múltiples fases;

Otro objeto de la presente solicitud es un comprimido de producto de lavado o de limpieza preparado por medio del procedimiento de acuerdo con la invención.

Los comprimidos de producto de lavado y de limpieza de acuerdo con la invención son adecuados debido a sus buenas propiedades de dureza, disgregación y desgaste en particular para su uso en lavavajillas automáticos domésticos y lavadoras de materiales textiles.

Un procedimiento para la limpieza de vajilla en un lavavajillas automático, usando un comprimido de producto de limpieza de acuerdo con la invención es otro objeto de la presente solicitud.

Un último objeto de la presente solicitud es finalmente un procedimiento para la limpieza de materiales textiles en una lavadora de materiales textiles usando un comprimido de producto de lavado de acuerdo con la invención.

**Ejemplo**

A. Para la preparación de comprimidos de producto de limpieza de acuerdo con la invención se prepararon las siguientes tres mezclas previas y se comprimieron con una fuerza de compresión de 50 kN para dar comprimidos de una sola fase de 20 g de peso total.

	V1 [% en peso]	E1 [% en peso]	E2 [% en peso]
carbonato de sodio	37,4	37,4	37,4
citrate de sodio	30,3	33,3	33,3
ácido cítrico	3,0	--	--
silicato	3,6	3,6	3,6
copolímero anfótero <sup>a)</sup>	2,2	2,2	2,2
tensioactivo no iónico	3,2	3,2	4,1
preparación de amilasa	2,7	2,7	2,7
preparación de proteasa	11,6	11,6	11,6
misc, agua	añadir hasta 100	añadir hasta 100	añadir hasta 100
<sup>a)</sup> copolímero anfótero de una sal de dialildimetilamonio con ácido acrílico			
<sup>b)</sup> tensioactivo no iónico del grupo de los hidroxiéteres mixtos			

En el desarrollo del procedimiento de preparación se determinaron la tendencia al apelmazamiento de la mezcla previa en forma de partículas así como la dureza de los comprimidos y la friabilidad de los comprimidos.

	V1	E1	E2
Tendencia al apelmazamiento *	4	1	2,5
dureza del comprimido [N]	< 200	220	203
friabilidad del comprimido [% en peso]	> 3	0,22	0,25
* Tendencia al apelmazamiento: 1 (muy baja) a 4 (muy alta)			

B. Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se cargó una primera mezcla previa en forma de partículas

- 5 V1: con una preparación de polímero sólido  
 V2: con una preparación de polímero sólido y una cantidad de agua aplicada separadamente de esto  
 E1: con una mezcla de polímero-agua.
- 10 A la segunda preparación en forma de partículas obtenida de esta manera se añadieron mediante mezclado a continuación niotensioactivo, silicato, enzimas así como partes constituyentes. La composición exacta de la mezcla previa de comprimidos que resulta en esto puede deducirse de la siguiente tabla:

	V1 [% en peso]	V2 [% en peso]	E1 [% en peso]
Mezcla previa de			
carbonato de sodio	39,4	37,6	37,6
citrate	27,3	27,3	27,3
disolución polimérica de			
polímero anfótero <sup>a)</sup>	0,4	0,4*	0,4**
agua	-	1,8*	1,8**
adición de			
niotensioactivo <sup>b)</sup>	3,8	3,8	3,8
silicato	3,6	3,6	3,6
enzimas	14,0	14,0	14,0
misc	añadir hasta 100	añadir hasta 100	añadir hasta 100

<sup>a)</sup> copolímero anfótero de una sal de dialildimetilamonio con ácido acrílico

<sup>b)</sup> tensioactivo no iónico del grupo de los hidroxietéres mixtos

\* polímero y agua se aplican de manera separada uno de otro

\*\* polímero y agua se aplican en forma de una mezcla de polímero-agua.

- 15 Las mezclas previas de comprimidos resultantes se comprimieron con una fuerza de compresión de 55 N para dar comprimidos con un peso de 21 g.

	V1	V2	E1
Dureza del comprimido [N] <sup>1)</sup>	196	201	195
dureza del comprimido [N] <sup>2)</sup>	287	342	375
Friabilidad [% en peso]	0,48	0,15	0,12

<sup>1)</sup> dureza del comprimido directamente tras la preparación de comprimidos

<sup>2)</sup> dureza del comprimido tras almacenamiento de 3 días

- 20 Tal como puede deducirse de los datos obtenidos, los comprimidos preparados por medio del procedimiento de acuerdo con la invención mediante adición de una mezcla de polímero-agua endurecen posteriormente con igual presión de compresión de manera claramente más fuerte que los comprimidos preparados en los ensayos comparativos con adición de preparaciones de polímero sólido y consiguen en total una dureza total más alta.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Comprimido de producto de lavado o de limpieza libre de fosfato, de una o múltiples fases, caracterizado por que la fase o una de las fases contiene, con respecto a su peso total,
- a) del 15 % al 89,8 % en peso de carbonato de sodio y/o hidrogenocarbonato de sodio
  - b) del 10 % al 84,8 % en peso de citrato
  - c) del 0,05 % al 20 % en peso de polímero con actividad de lavado o de limpieza,
- 10 está libre de agentes blanqueadores y, con respecto al peso total de la fase, contiene menos del 1 % en peso de ácido cítrico, comprendiendo el polímero con actividad de lavado o de limpieza c) un polímero del grupo de los polímeros anfóteros.
- 15 2. Comprimido de producto de lavado o de limpieza según la reivindicación 1, caracterizado por que la fase o una de las fases contiene del 20 % al 50 % en peso, preferentemente del 25 % al 45 % en peso y en particular del 30 % al 40 % en peso de carbonato de sodio y/o hidrogenocarbonato de sodio.
- 20 3. Comprimido de producto de lavado o de limpieza según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la fase o una de las fases contiene del 15 % al 55 % en peso, preferentemente del 20 % al 50 % en peso y en particular del 25 % al 40 % en peso de citrato.
- 25 4. Comprimido de producto de lavado o de limpieza según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la fase o una de las fases contiene del 0,05 % al 15 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 10 % en peso y en particular del 0,2 % al 8 % en peso de polímero con actividad de lavado o de limpieza del grupo de los polímeros anfóteros, moviéndose la cantidad total de polímero con actividad de lavado o de limpieza respectivamente también en el intervalo indicado.
- 30 5. Comprimido de producto de lavado o de limpieza según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la fase o una de las fases contiene del 0,5 % al 10 % en peso, preferentemente del 1,0 % al 8,0 % en peso y en particular del 2,0 % al 6,0 % en peso de tensioactivo no iónico.
- 35 6. Comprimido de producto de lavado o de limpieza según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la fase o una de las fases contiene del 1,0 % al 22 % en peso, preferentemente del 2,0 % al 20 % en peso y en particular del 5,0 % al 18 % en peso de preparación de enzima.
- 40 7. Comprimido de producto de lavado o de limpieza, que comprende
- i) una primera fase A, que comprende
    - a) del 15 % al 89,8 % en peso de carbonato de sodio y/o hidrogenocarbonato de sodio
    - b) del 10 % al 84,8 % en peso de citrato
    - c) del 0,05 % al 20 % en peso de polímero con actividad de lavado o de limpieza del grupo de los polímeros anfóteros
    - d) ningún agente blanqueador y menos del 1 % en peso de ácido cítrico;
  - 45 ii) una segunda fase B, que comprende
    - a) del 15 % al 90 % en peso de carbonato de sodio y/o hidrogenocarbonato de sodio
    - b) del 10 % al 85 % en peso de agente blanqueador de oxígeno
    - 50 d) ninguna enzima.
- 55 8. Comprimido de producto de lavado o de limpieza según la reivindicación 7, caracterizado por que la segunda fase B contiene además
- c) del 1,0 % al 30 % en peso de ácido cítrico.
- 60 9. Procedimiento para la preparación de un comprimido de producto de lavado o de limpieza libre de fosfato, que comprende las etapas:
- a) proporcionar una primera mezcla previa en forma de partículas que contiene
    - i) del 15 % al 90 % en peso de carbonato de sodio y/o hidrogenocarbonato de sodio
    - ii) del 10 % al 85 % en peso de citrato
    - 65 iii) ningún agente blanqueador y menos del 1 % en peso de ácido cítrico;

b) aplicar una preparación de polímero líquido que contiene

i) del 40 % al 98 % en peso de agua

5 ii) del 2 % al 60 % en peso de polímero con actividad de lavado o de limpieza sobre la primera mezcla previa en forma de partículas obteniendo una segunda mezcla previa en forma de partículas;

d) someter a preparación de comprimidos la segunda mezcla previa en forma de partículas con formación de un comprimido de producto de lavado o de limpieza,

10 caracterizado por que la preparación de polímero líquido b) contiene un polímero anfótero.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que la proporción en peso de la primera mezcla previa en forma de partículas con respecto a la preparación de polímero líquido asciende a entre 150:1 y 10:1, preferentemente entre 120:1 y 14:1 y en particular entre 100:1 y 17:1.

15 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la mezcla previa en forma de partículas sometida a preparación de comprimidos en la etapa d) contiene del 0,5 % al 10 % en peso, preferentemente del 1,0 % al 8,0 % en peso y en particular del 2,0 % al 6,0 % en peso de tensioactivo(s) no iónico(s).

20 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que a la segunda mezcla previa en forma de partículas a continuación de la etapa b) en otra etapa de procedimiento c) antes de la preparación de comprimidos se añaden mediante mezclado otras sustancias con actividad de lavado y de limpieza.

25 13. Procedimiento para la limpieza de vajilla en un lavavajillas automático usando un lavavajillas a máquina según una de las reivindicaciones 1 a 8.