

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 562 914**

51 Int. Cl.:

C11D 17/04 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2006 E 06724745 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.01.2016 EP 1922401**

54 Título: **Agente de lavado o de limpieza**

30 Prioridad:

03.06.2005 DE 102005025964

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

09.03.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BEHR, SANDRA;
GERST, DIRK;
BARTHEL, WOLFGANG;
FILECCIA, SALVATORE y
TIMMANN, ULF, ARNO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 562 914 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

Agente de lavado o de limpieza

5 La presente invención se encuentra en el campo de los agentes de lavado o de limpieza. En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación 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 actualmente están disponibles para el consumidor en numerosas formas de presentación. Aparte de polvos y granulados de lavado, esta oferta comprende, por ejemplo, también concentrados de agente de limpieza en forma de composiciones extruidas o formadas en pastillas. Estas formas de presentación sólidas, concentradas o compactadas, se caracterizan por un volumen reducido por unidad de dosificación y, con ello, reducen los costes para el envasado y el transporte. A este respecto, en particular las pastillas de agentes de lavado o de limpieza cumplen adicionalmente el deseo del consumidor de una dosificación sencilla. En el estado de la técnica están descritos de forma exhaustiva los correspondientes agentes. Aparte de las ventajas indicadas, sin embargo, los agentes de lavado o de limpieza compactados también presentan una serie de desventajas. En particular las formas de presentación formadas en pastillas se caracterizan frecuentemente, debido a su gran compactación, por una descomposición retardada y, por ello, una liberación retardada de sus ingredientes. Para resolver esta "contradicción" entre una dureza suficiente de pastilla y tiempos cortos de descomposición, en la bibliografía de patentes se han desvelado numerosas soluciones técnicas, habiendo de hacerse referencia en este punto a modo de ejemplo al uso de los denominados disgregantes de pastillas. Estos aceleradores de la degradación se añaden a las pastillas adicionalmente a las sustancias con actividad de lavado o de limpieza, no presentando ellos mismos por norma general propiedades de actividad de lavado o de limpieza y, de este modo, aumentan la complejidad y los costes de estos agentes. Otra desventaja de la formación en pastillas de mezclas de sustancias activas, en particular, mezclas que contienen sustancias con actividad de lavado o de limpieza, es la inactivación de las sustancias activas contenidas debido a la presión de compactación que aparece en la formación de pastillas. Una inactivación de las sustancias activas se puede realizar también a causa de las superficies de contacto ampliadas como consecuencia de la formación de pastillas de los ingredientes por reacción química.

30 Como alternativa a los agentes de lavado o de limpieza particulados o compactados que se han descrito anteriormente, en los últimos años se describen cada vez más agentes de lavado o de limpieza sólidos o líquidos que presentan un envase soluble en agua o que se puede dispersar en agua. Estos agentes se caracterizan, al igual que las pastillas, por una dosificación facilitada, ya que se pueden dosificar junto con el envase externo en la lavadora o en el lavavajillas, por otro lado, posibilitan, no obstante, al mismo tiempo también la confección de agentes de lavado o de limpieza líquidos o en forma de polvo que se caracterizan, frente a los compactados, por una mejor disolución y una eficacia más rápida.

35 Así, por ejemplo, el documento EP 1 314 654 A2 (Unilever) desvela una bolsa con forma de cúpula con una cámara de alojamiento que contiene el líquido.

40 Por el contrario, el objeto del documento WO 01/83657 A2 (Procter&Gamble) son bolsas que en una cámara de alojamiento contienen dos sólidos en formas de partículas que están presentes respectivamente en regiones fijas y no se mezclan entre sí.

45 Aparte de los envases que presentan solo una cámara de alojamiento, en el estado de la técnica se han desvelado también formas de presentación que comprenden más de una cámara de alojamiento o más de una forma de confección.

50 El 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 óptica. Las bolsas están presentes separadas unas de otras y no como producto individual compacto.

55 El documento DE 10062582 A1 desvela un procedimiento para la producción de cuerpos de moldeo de agentes de lavado y limpieza rellenos.

La solicitud internacional WO 02/85736 A1 (Reckitt Benckiser) describe un procedimiento para la producción de bolsas multicámara mediante adhesión de dos cámaras individuales.

60 El documento DE 10338067 A1 desvela un procedimiento para la producción de cuerpos de moldeo moldeados que se pueden cerrar con una bolsa.

65 El objetivo de la presente solicitud era facilitar un procedimiento para la preparación de agentes de lavado o de limpieza que posibilitase la confección conjunta de composiciones de agentes de lavado o de limpieza sólidas y líquidas o fluidas en zonas separadas unas de otras de una unidad de dosificación compacta. El producto final del procedimiento se debía caracterizar por una óptica agradable.

Este objetivo se resolvió mediante un procedimiento para la producción de cuerpos de moldeo de agente de lavado o de limpieza en el que una abertura de una pastilla anular con actividad de lavado o de limpieza se sella mediante una bolsa soluble en agua prefabricada, cargada y cerrada.

5 Por tanto, el objeto de la presente solicitud es un procedimiento para la producción de una unidad de dosificación de agente de lavado o de limpieza que comprende las etapas:

a) facilitación de un cuerpo de moldeo de agente de lavado o de limpieza en forma de una pastilla anular con una cavidad con al menos dos áreas de abertura;

10 b) cierre de un área de abertura de la cavidad con un recipiente soluble en agua prefabricado, cargado y cerrado, producido mediante embutición profunda, que se encuentra en la concavidad de una matriz de embutición profunda, al aplicarse el cuerpo de moldeo de agente de lavado o de limpieza sobre el recipiente soluble en agua y al adaptarse, a este respecto, en una depresión que rodea a la concavidad de embutición profunda;

15 c) relleno de la cavidad con una composición con actividad de lavado o de limpieza.

Como cuerpos de moldeo de agentes de limpieza en forma de una pastilla anular se emplean en los agentes de acuerdo con la invención preferentemente cuerpos de moldeo compactados, preferentemente formados en pastillas, o extruidos y moldeados. De forma particularmente preferente, en el marco de la presente solicitud sin embargo se prefieren cuerpos de moldeo formados en pastillas.

20 La producción de pastillas de agente de lavado o de limpieza se realiza preferentemente de la forma conocida por el experto mediante prensado de sustancias de partida particuladas. Para la producción de las pastillas, la premezcla se compacta en una denominada matriz entre dos punzones hasta dar un comprimido sólido. Este proceso, que en lo sucesivo se denomina brevemente formación de pastillas, se divide en cuatro secciones: dosificación, compactación (deformación elástica), deformación plástica y expulsión. A este respecto, la formación en pastillas se realiza preferentemente en las denominadas prensas rotatorias.

25 En la formación en pastillas con prensas rotatorias ha resultado ventajoso llevar a cabo la formación en pastillas con variaciones de peso lo menores posibles de la pastilla. De este modo se pueden reducir también las variaciones de dureza de la pastilla. Se pueden conseguir reducidas variaciones del peso del siguiente modo:

- 12 uso de insertos de plástico con reducidas tolerancias de espesor
- 13 reducida velocidad de giro del rotor
- 14 grandes patines de llenado
- 35 15 ajuste de la velocidad de giro del ala del patín de llenado a la velocidad de giro del rotor
- 16 patín de llenado con altura de polvo constante
- 17 desacoplamiento de patín de llenado y capa previa de polvo

40 Para la reducción de adherencias de punzón son adecuados todos los revestimientos antiadherentes conocidos por la técnica. Son particularmente ventajosos revestimientos de plástico, insertos de plástico o punzones de plástico. También han resultado ventajosos punzones giratorios, debiendo estar realizados en la medida de lo posible el punzón superior e inferior de forma giratoria. Por norma general, en el caso de punzones giratorios se puede prescindir de un inserto de plástico. En este caso, las superficies de punzón se tienen que haber pulido electrolíticamente.

45 Los procedimientos precedentes en el marco de la presente invención están caracterizados por que el prensado se realiza a presiones de prensado de 0,01 a 50 kNcm⁻², preferentemente de 0,1 a 40 kNcm⁻² y en particular de 1 a 25 kNcm⁻².

50 Las pastillas pueden presentar una o varias fases. Las fases individuales de una pastilla bi- o multifásica están dispuestas preferentemente en capas. La parte en peso de la fase con la menor parte en peso en la pastilla asciende preferentemente al menos al 50 % en peso, preferentemente al menos al 10 % en peso y en particular al menos al 20 % peso. La parte en peso de la fase con la mayor parte en peso en la pastilla asciende en el caso de las pastillas bifásicas preferentemente a no más del 90 % peso, preferentemente a no más del 80 % peso y en particular a entre el 55 y el 70 % en peso. En pastillas trifásicas, la parte en peso de la fase con la mayor parte en peso en la pastilla preferentemente asciende a no más del 80 % en peso, preferentemente a no más del 70 % en peso y en particular a entre el 40 y el 60 % en peso.

60 En otra forma de realización preferente de los cuerpos de moldeo de agente de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención, la estructura de la pastilla es de tipo capas de cebolla. En una pastilla de este tipo, al menos una capa interna está rodeada por completo por al menos una capa externa.

65 El término "cavidad" en el marco de la presente invención denomina pasos u orificios que atraviesan el cuerpo de moldeo, que unen entre sí dos lados del cuerpo de moldeo, preferentemente lados opuestos del cuerpo de moldeo, por ejemplo, la superficie de fondo y de techo del cuerpo de moldeo.

La forma de la cavidad se puede elegir libremente, prefiriéndose pastillas en las que al menos una cavidad presenta al menos un área de abertura simétrica, siendo particularmente preferentes áreas de abertura circulares u ovals, triangulares, cuadrangulares, pentagonales, hexagonales u octagonales. Las áreas de abertura simétricas facilitan el sellado de esta área de abertura con el recipiente soluble en agua prefabricado en la etapa b), ya que dependiendo del grado de la simetría se facilita la alineación del recipiente en el área de abertura. Pero evidentemente son realizables también formas de concavidad completamente irregulares, tales como formas de flecha o animales, árboles, nubes, etc.

En una forma de realización particularmente preferente, en el caso de la cavidad se trata de un paso que une entre sí dos lados opuestos del cuerpo de moldeo. Un cuerpo de moldeo correspondiente se puede denominar cuerpo anular sencillo. Las áreas de abertura del paso en la superficie de este cuerpo anular pueden presentar el mismo tamaño, sin embargo, también se pueden diferenciar entre sí con respecto a su tamaño. Si como cuerpo de moldeo se emplea una pastilla, entonces el cuerpo de moldeo con un paso de este tipo se corresponde a una denominada pastilla anular sencilla. De forma particularmente preferente se emplean cuerpos de moldeo con paso en los que las áreas de abertura del paso en los lados opuestos del cuerpo de moldeo se diferencian, en relación con la mayor de las dos áreas de abertura, en menos del 80 %, preferentemente en menos del 60 %, preferentemente en menos del 40 %, de forma particularmente preferente en menos del 20 % y en particular en menos del 10 %. Con particular preferencia se emplean pastillas anulares en las que las áreas de abertura del paso presentan el mismo tamaño. El corte transversal del paso puede ser angular o redondo. Se pueden realizar cortes transversales con una, dos, tres, cuatro, cinco, seis o más esquinas, sin embargo, en el marco de la presente solicitud se prefieren en particular aquellos cuerpos de moldeo que presentan un paso sin esquinas, preferentemente un paso con un corte transversal redondo u oval. A este respecto, se denomina "corte transversal" una superficie que se encuentra en perpendicular con respecto a una línea de unión recta entre los puntos centrales de las dos áreas de abertura opuestas del cuerpo de moldeo.

Evidentemente, el cuerpo de moldeo puede presentar más de una cavidad. En el marco de la presente solicitud se prefieren en particular cuerpos de moldeo con dos, tres, cuatro, cinco, seis, siete, ocho, nueve, diez, once, doce o más cavidades.

El volumen de la cavidad asciende preferentemente a entre 0,1 y 20 ml, preferentemente entre 0,2 y 15 ml, de forma particularmente preferente entre 1 y 10 ml y en particular entre 2 y 7 ml.

Los cuerpos de moldeo de agente de lavado o de limpieza caracterizados por que la cavidad presenta dos aberturas que se encuentran en lados opuestos del cuerpo de moldeo se prefieren de acuerdo con la invención.

En la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención, una de las áreas de abertura de la cavidad del cuerpo de moldeo de agente de lavado o de limpieza se cierra con un recipiente soluble en agua prefabricado, cargado y cerrado. A este respecto, el área de abertura se cierra de tal modo que la cavidad en la posterior etapa c) se puede cargar con una composición de agente de lavado o de limpieza sin que la misma pueda salir completa o parcialmente del área de abertura cerrada con el recipiente.

Como recipientes solubles en agua, cargados, prefabricados son adecuados, aparte de las bolsas de tubo flexible conocidas debido a la mayor flexibilidad en relación con el conformado en particular recipientes realizados por embutición profunda o moldeados por inyección.

La embutición profunda tiene lugar preferentemente mediante el paso de un material de lámina a través de la cavidad y la conformación del material de lámina en esta cavidad mediante la acción de presión y/o vacío. El material de lámina puede tratarse previamente a este respecto antes o durante la conformación mediante la acción de calor y/o disolventes y/o acondicionamiento mediante temperaturas y/o humedades del aire relativas modificadas con respecto a las condiciones del entorno. La acción de la presión puede tener lugar a través de una herramienta. Como fuerzas de presión es adecuada sin embargo también la acción de aire comprimido y/o el peso propio de la lámina y/o el peso propio de una sustancia activa colocada en el lado superior de la lámina.

El material de lámina sometido a embutición profunda se fija después de la embutición profunda preferentemente mediante el uso de un vacío dentro de la cavidad y en su forma espacial conseguida a través del proceso de embutición profunda. El vacío se aplica a este respecto preferentemente continuamente desde la embutición profunda hasta el llenado preferentemente hasta el sellado y en particular hasta la separación de las cámaras de alojamiento. No obstante, con un éxito comparable es posible también el uso de un vacío discontinuo, por ejemplo para la embutición profunda de las cámaras de alojamiento y (después de una interrupción) antes y durante el llenado de las cámaras de alojamiento. También puede variar el vacío continuo o discontinuo en su intensidad y por ejemplo, al inicio del procedimiento (en la embutición profunda de la lámina) adoptar valores mayores que en su final (durante el llenado o el sellado o la separación).

Tal como ya se mencionó, el material de lámina puede tratarse previamente antes o durante la conformación en la cavidad de los cuerpos de moldeo mediante la acción de calor. El material de lámina, preferentemente una película polimérica soluble en agua o que se puede dispersar en agua, se calienta a este respecto durante hasta 5 segundos,

preferentemente durante de 0,1 a 4 segundos, de manera especialmente preferente durante de 0,2 a 3 segundos y en particular durante de 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. Para evacuar este calor, pero en particular también para evacuar el calor aplicado a través de los agentes cargados en las cámaras de alojamiento sometidas a embutición profunda (por ejemplo masas fundidas), se prefiere enfriar las láminas después de la embutición profunda. El enfriamiento tiene lugar a este respecto preferentemente hasta temperaturas por debajo de 20 °C, preferentemente por debajo de 15 °C, de manera especialmente preferente hasta temperaturas entre 2 y 14 °C y en particular hasta temperaturas entre 4 y 12 °C. Preferentemente, el enfriamiento tiene lugar de manera continua desde el inicio del proceso de embutición profunda hasta el sellado y la separación de las cámaras de alojamiento.

Este enfriamiento tiene la ventaja, al igual que la aplicación continua o discontinua de un vacío que se ha descrito anteriormente, de evitar una nueva contracción de los recipientes sometidos a embutición profunda después de la embutición profunda, mediante lo cual no sólo se mejora la óptica del producto de procedimiento, sino también se evita al mismo tiempo la salida de los agentes cargados en las cámaras de alojamiento sobre el borde de las cámaras de alojamiento, por ejemplo a las zonas de sellado de la cámara. De este modo se evitan problemas durante el sellado de las cámaras cargadas.

Los recipientes de embutición profunda pueden presentar una, dos, tres o más cámaras de alojamiento. Estas cámaras de alojamiento pueden estar dispuestas en el recipiente de embutición profunda una junto a otra y/o una sobre otra. Preferentemente se cargan las cámaras de alojamiento individuales con diferentes agentes. Se prefiere en particular llenar al menos una cámara de alojamiento de un recipiente de embutición profunda con un líquido, mientras que al menos otra cámara de alojamiento de este recipiente de embutición profunda está cargada con un sólido.

Como material de lámina para los recipientes de embutición profunda se emplean con particular preferencia éteres de celulosa, pectinas, polietilenglicoles, alcoholes polivinílicos, polivinilpirrolidonas, alginatos, gelatinas o almidón.

Los recipientes solubles en agua o que se pueden dispersar en agua pueden producirse además mediante moldeo por inyección. Moldeo por inyección designa a este respecto la conformación de una masa de moldeo de tal manera que la masa contenida en un cilindro de masa durante más de un proceso de moldeo por inyección se ablanda plásticamente bajo la acción de calor y se introduce bajo presión a través de una boquilla en el espacio vacío de una herramienta previamente cerrada. El procedimiento se emplea principalmente en masas de moldeo no endurecibles, que solidifican en la herramienta mediante enfriamiento. El moldeo por inyección es un procedimiento moderno muy económico para la producción de objetos conformados sin arranque de virutas y es adecuado especialmente para la fabricación automatizada a gran escala. En el funcionamiento práctico se calientan las masas de moldeo termoplásticas (polvos, granos, dados, pastas, entre otros) hasta la fluidificación (hasta 180 °C) y se inyectan entonces bajo alta presión (hasta 140 MPa) en moldes huecos cerrados, de dos piezas, es decir compuestos por estampa (anteriormente matriz) y núcleo (anteriormente punzón), preferentemente refrigerados con agua, donde se enfrían y solidifican. Pueden utilizarse máquinas de moldeo por inyección de émbolo y de husillo. Como masas de moldeo (masas de moldeo por inyección) son adecuados polímeros solubles en agua tales como por ejemplo los éteres de celulosa, pectinas, polietilenglicoles, alcoholes polivinílicos, polivinilpirrolidonas, alginatos, gelatinas o almidón.

Para el sellado de los recipientes de embutición profunda o de los recipientes de moldeo por inyección, el área de abertura del respectivo recipiente se cierra preferentemente con un material de lámina soluble en agua, uniéndose uno con otro el recipiente de embutición profunda o de moldeo por inyección y el material de lámina soluble en agua con particular preferencia mediante una unión de adherencia, retención, encaje rápido o enchufe. Con particular preferencia, el recipiente soluble en agua presenta una unión de adhesión o un cordón de sellado en caliente a lo largo del cual está unido con el material de lámina que cierra el área de abertura. La unión de adhesión o el cordón de sellado en caliente preferentemente en sí está cerrado y rodea preferentemente el área de abertura del recipiente.

En la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención, el área de abertura de la cavidad se cierra con el recipiente prefabricado de tal manera que la composición con actividad de lavado o de limpieza cargada en la etapa c) no puede salir a través del área de abertura cerrada. Por ejemplo, el área de abertura se puede cerrar mediante simple aplicación del recipiente soluble en agua sobre el área de abertura del cuerpo de moldeo o, como alternativa, mediante aplicación del cuerpo de moldeo sobre el recipiente soluble en agua. La etapa b) no incluye necesariamente la configuración de una unión adherente entre el cuerpo de moldeo y el recipiente soluble en agua. La configuración de una unión adherente de este tipo se puede realizar evidentemente ya en la etapa b), sin embargo, se puede realizar también en un momento posterior, por ejemplo, durante el llenado en la etapa c) o después de la finalización del llenado en la etapa c). Preferentemente, en cualquier caso se prefieren aquellos procedimientos en los que la unidad de dosificación de agente de lavado o de limpieza y el recipiente prefabricado se unen mediante una unión adherente, preferentemente mediante una unión adherente, de retención, de encaje rápido o de enchufe.

5 Para la unión adherente del cuerpo de moldeo de agente de lavado o de limpieza con el recipiente soluble en agua prefabricado es adecuado en particular el empleo de agentes adherentes o adhesivos o el sellado en caliente de cuerpo de moldeo y recipiente. En una forma de realización preferente, el sellado en caliente se realiza mediante la acción de herramientas de sellado, preferentemente calentadas, mediante la acción de un rayo láser o mediante la acción de aire caliente. De acuerdo con la invención se prefieren procedimientos caracterizados por que el cuerpo de moldeo de agente de lavado o de limpieza y el recipiente soluble en agua prefabricado, cargado y cerrado se unen entre sí con adherencia mediante la acción de una herramienta de sellado calentada.

10 La unión adherente entre el cuerpo de moldeo y el recipiente soluble en agua se realiza preferentemente mediante una unión adhesiva o un cordón de sellado en caliente. Esta unión adhesiva o cordón de sellado en caliente puede unir entre sí de forma puntual el cuerpo de moldeo y el recipiente soluble en agua; el cuerpo de moldeo y el recipiente soluble en agua en un caso de este tipo están unidos entre sí preferentemente mediante dos, tres, cuatro, cinco, seis o más uniones adhesivas o cordones de sellado en caliente individuales y separados entre sí. Sin embargo, se prefiere una forma de realización en la que la unión adhesiva o el cordón de sellado en caliente se realiza en forma de una unión adhesiva o cordón de sellado en caliente cerrado en sí, que rodea el área de abertura del cuerpo de moldeo.

20 Como se ha descrito anteriormente, el recipiente soluble en agua está cerrado preferentemente mediante una unión adhesiva o un cordón de sellado en caliente. Si un recipiente de este tipo ahora en la etapa b) se aplica sobre el área de abertura de un cuerpo de moldeo y a continuación se une con adherencia mediante otra unión adhesiva u otro cordón de sellado en caliente con el cuerpo de moldeo, entonces estas uniones adhesivas y/o cordones de sellado en caliente pueden estar dispuestos uno al lado de otro, uno sobre otro o solapándose entre sí. En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, la unión adherente entre el cuerpo de moldeo y el recipiente soluble en agua se realiza mediante una unión adhesiva o un cordón de sellado en caliente de tal manera que los correspondientes no se solapan entre sí.

30 Para la mejora de la adherencia entre el cuerpo de moldeo de agente de lavado o de limpieza y el recipiente soluble en agua, el cuerpo de moldeo presenta preferentemente un revestimiento. Como materiales de revestimiento se emplean con particular preferencia polímeros solubles en agua o que se pueden dispersar en agua. Se prefieren en particular procedimientos en los que el revestimiento del cuerpo de moldeo y el material de envuelta del recipiente soluble en agua comprenden al menos un polímero común soluble en agua o que se puede dispersar en agua. En particular se prefieren procedimientos en los que tanto el revestimiento del cuerpo de moldeo como con el material de envuelta del recipiente soluble en agua comprenden un alcohol polivinílico.

35 Se prefieren procedimientos caracterizados por que en el caso del recipiente soluble en agua prefabricado y cargado se trata de un recipiente de embutición profunda o un recipiente de moldeo por inyección.

40 Han resultado ser particularmente ventajosos procedimientos mediante el empleo de matrices especiales de embutición profunda. Estas matrices de embutición profunda presentan, aparte de la concavidad en sí de embutición profunda, una depresión que rodea a esta concavidad que en sus dimensiones está diseñada de tal manera que es capaz de alojar con exactitud de ajuste el cuerpo de moldeo aplicado sobre el recipiente prefabricado cerrado en la etapa del procedimiento b).

45 La profundidad de esta depresión preferentemente asciende a menos de 5 mm, preferentemente a menos de 4 mm y en particular a entre 0,2 y 3 mm. Mediante el empleo de esta depresión, los cuerpos de moldeo se pueden colocar exactamente por encima de los recipientes solubles en agua prefabricados, por lo que se puede garantizar una calidad constante en particular de las uniones adhesivas o de los cordones de sellado entre el recipiente soluble en agua y el cuerpo de moldeo.

50 El recipiente soluble en agua prefabricado, cargado y cerrado está cargado preferentemente con una preparación con actividad de lavado y limpieza fluida, preferentemente un líquido, en particular una masa fundida o un gel, un polvo, un granulado, un extruido o un compactado.

55 En la presente solicitud, el término "líquido" indica sustancias o mezclas de sustancias al igual que soluciones o suspensiones que están presentes en un estado de agregación líquido.

60 Los líquidos cargados en los recipientes solubles en agua prefabricados pueden ser de poco viscosos a altamente viscosos. Se prefieren en particular líquidos con una viscosidad (viscosímetro Brookfield LVT-II a 20 rpm y 20 °C, husillo 3) de 500 a 100.000 mPas, preferentemente de 1000 a 50.000 mPas, de forma particularmente preferente de 1200 a 10000 mPas y en particular de 1300 a 5000 mPas.

65 Polvo es una denominación general de una forma de la distribución de sustancias sólidas y/o mezclas de sustancias que se obtienen mediante trituración, es decir, molienda o machacado en un mortero (pulverización), molienda en molinos o como consecuencia de secados por pulverización o liofilización. Una distribución particularmente fina se denomina con frecuencia también atomización o micronización; los correspondientes polvos se denominan micropolvos.

Según el tamaño de grano es habitual una clasificación general de los polvos en polvos gruesos, finos y finísimos; una clasificación más exacta de materiales a granel en forma de polvo se realiza a través de su densidad aparente y mediante análisis de tamiz. Los polvos preferentes en el marco de la presente solicitud, sin embargo, presentan tamaños de partícula inferiores por debajo de 5000 μm , preferentemente menos de 3000 μm , preferentemente menos de 1000 μm , de forma muy particularmente preferente entre 50 y 1000 μm y en particular entre 100 y 800 μm .

Los polvos se pueden compactar y aglomerar mediante extrusión, prensado, laminación, formación de briquetas, formación de pellas y procedimientos relacionados. Cada uno de los métodos conocidos en el estado de la técnica para la aglomeración de mezclas particuladas a este respecto en principio es adecuado para producir los sólidos contenidos en los agentes de acuerdo con la invención. Son aglomerados empleados preferentemente como sólido o sólidos en el marco de la presente invención, aparte de los granulados, los compactados y extruidos.

Se denominan granulados las acumulaciones de granos de granulado. Un grano de granulado (granalla) es un agregado asimétrico de partículas de polvo. En el estado de la técnica se han descrito exhaustivamente procedimientos de granulación. Se pueden producir granulados mediante granulación en húmedo, mediante granulación en seco o compactación y mediante granulación de solidificación de masa fundida.

La técnica más habitual de granulación es la granulación en húmedo, ya que esta técnica está sometida al menor número de limitaciones y conduce de la forma más segura a granulados con propiedades adecuadas. La granulación en húmedo se realiza mediante humectación de las mezclas de polvo con disolventes y/o mezclas de disolventes y/o soluciones de aglutinantes y/o soluciones de adhesivos y se lleva a cabo preferentemente en mezcladoras, lechos fluidizados o torres de pulverización, pudiendo estar equipadas dichas mezcladoras, por ejemplo, con herramientas de agitado y amasado. Sin embargo, para la granulación se pueden emplear también combinaciones de lecho o lechos fluidizados y mezcladora o mezcladoras o combinaciones de distintas mezcladoras. La granulación se realiza dependiendo del material de partida así como las propiedades de producto deseadas bajo la acción de fuerzas de cizalla de bajas a altas.

Si la granulación se realiza en una torre de pulverización, entonces como sustancias de partida se pueden emplear, por ejemplo, masas fundidas (solidificación de masa fundida) o suspensiones preferentemente acuosas (secado por pulverización) de sustancias sólidas que se pulverizan en la punta de una torre con un tamaño de gota definido, solidifican durante la caída libre o se secan y se producen como granulado en el fondo de la torre. La solidificación de masa fundida es adecuada en general en particular para la conformación de sustancias de bajo punto de ebullición que son estables en el intervalo de la temperatura de fusión (por ejemplo, urea, nitrato de amonio y diversas formulaciones tales como concentrados enzimáticos, fármacos, etc.), los correspondientes granulados se denominan también condensados por pulverización. El secado por pulverización se emplea en particular para la producción de agentes de lavado o constituyentes de agentes de lavado.

Otras técnicas de aglomeración descritas en el estado de la técnica son las granulaciones de extrusora o cilindros perforados en los que mezclas de polvo mezcladas opcionalmente con líquido de granulación durante el prensado a través de discos perforados (extrusión) o en cilindros perforados se deforman plásticamente. Los productos de la granulación en extrusora se denominan también extruidos.

En una forma de realización preferente, el recipiente soluble en agua prefabricado está cargado con un agente bi- o multifásico. Se prefieren en particular líquidos bifásicos, en particular geles bifásicos.

En otra forma de realización preferente, el recipiente soluble en agua prefabricado está cargado con un gel y un sólido suspendido en el gel, empleándose con particular preferencia partículas de sólido con un tamaño de partícula por encima de 500 μm , preferentemente por encima de 600 μm , preferentemente por encima de 700 μm , de forma particularmente preferente entre 800 y 50000 μm y en particular entre 1000 y 25000 μm .

Se prefieren procedimientos caracterizados por que el recipiente soluble en agua prefabricado, cargado y cerrado está cargado con composiciones con actividad de lavado o de limpieza fluidas, preferentemente una composición con actividad de lavado o de limpieza líquida o en forma de gel. Los recipientes solubles en agua cargados con líquido presentan preferentemente una burbuja de aire en su interior. El grado de llenado con líquido de estos recipientes preferentemente asciende a menos del 95 % en volumen, preferentemente entre el 80 y el 95 % en volumen.

En la etapa c) del procedimiento de acuerdo con la invención, la cavidad del cuerpo de moldeo de agente de lavado o de limpieza se carga con una composición con actividad de lavado o de limpieza. Con particular preferencia, a su vez, en la etapa c) se cargan preparaciones con actividad de lavado y limpieza fluidas, preferentemente líquidos, en particular masas fundidas o geles, polvos, granulados, extruidos o compactados. Se prefieren en particular procedimientos en los que las preparaciones con actividad de lavado o de limpieza cargadas en los recipientes solubles en agua se diferencian de las preparaciones con actividad de lavado o de limpieza cargadas en la cavidad en relación con sus propiedades físicas (estado de agregación, densidad) o sus propiedades químicas (composición, ingredientes).

Se prefieren procedimientos caracterizados por que la cavidad en la etapa c) se carga con una composición con actividad de lavado o de limpieza fluida, preferentemente una composición con actividad de lavado o de limpieza sólida.

5 Después del llenado, la cavidad del cuerpo de moldeo de agente de lavado o de limpieza se sella preferentemente en otra etapa d), realizándose el sellado con particular preferencia mediante una lámina soluble en agua u otro recipiente soluble en agua prefabricado, cargado y cerrado mediante unión adherente de la lámina soluble en agua o del otro recipiente prefabricado y cargado, soluble en agua con el cuerpo de moldeo de agente de lavado o de limpieza. Como materiales para la lámina o las láminas solubles en agua empleadas en la etapa d) o como material de envuelta del recipiente prefabricado son adecuados en particular los polímeros solubles en agua o que se pueden dispersar en agua que se han indicado anteriormente del grupo éteres de celulosa, pectinas, polietilenglicoles, alcoholes polivinílicos, polivinilpirrolidonas, alginatos, gelatinas o almidones.

15 Se prefieren procedimientos caracterizados por que en otra etapa d) la otra o las otras áreas de abertura de la cavidad se sella o sellan.

Con particular preferencia, también el sellado de la cavidad en la etapa d) se realiza mediante la configuración de una unión adherente entre la lámina soluble en agua y el otro recipiente soluble en agua prefabricado, cargado y cerrado con el cuerpo de moldeo de agente de lavado o de limpieza mediante la acción de una herramienta de sellado preferentemente calentada.

20 Las unidades de dosificación producidas de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención contienen sustancias con actividad de lavado o de limpieza como constituyente del cuerpo de moldeo de agente de lavado o de limpieza facilitado en la etapa a), como constituyente o relleno del recipiente prefabricado suministrado en la etapa b) y como constituyente de la composición cargada en la etapa c).

Como sustancias con actividad de lavado o de limpieza preferentes, las unidades de dosificación contienen sustancias del grupo de los ayudantes, tensioactivos, polímeros, agentes de blanqueo, activadores de blanqueo, enzimas, inhibidores de la corrosión del vidrio, inhibidores de la corrosión, coadyuvantes de desintegración, fragancias y vehículos de perfume. Estos así como otros ingredientes preferentes se describen a continuación con más detalle. A los ayudantes pertenecen, en particular, las zeolitas, silicatos, carbonatos, cosoportes orgánicos y también los fosfatos, siempre y cuando no existan prejuicios ecológicos en relación con su empleo.

35 Se utilizan preferentemente filosilicatos 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 un número de 1,9 a 22, preferentemente de 1,9 a 4, siendo valores particularmente preferidos para x 2, 3 o 4, particularmente 2, e y se refiere a un número de 0 a 33, preferentemente de 0 a 20. Tales filosilicatos cristalinos se comercializan por ejemplo por la empresa Clariant GmbH (Alemania) con el nombre comercial Na-SKS. Son ejemplos de estos silicatos Na-SKS-1 ($\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, kenyaíta), Na-SKS-2 ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, magadiíta), Na-SKS-3 ($\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) o Na-SKS-4 ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, makatita). Se prefieren en particular tanto β -disilicatos como γ -disilicatos de sodio $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ así como además sobre todo Na-SKS-5 (α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), Na-SKS-7 (β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, natrosilita), Na-SKS-9 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Na-SKS-10 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, kanemita), Na-SKS-11 (t - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) y Na-SKS-13 (NaHSi_2O_5), en particular sin embargo Na-SKS-6 (δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).

45 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 son de disolución retardada y que presentan propiedades de lavado secundarias, como alternativa o en combinación con esto silicatos amorfos a los rayos X que presentan también una disolución retardada con respecto a los vidrios solubles convencionales. En el contexto de esta invención se entiende por el término "amorfo" que los silicatos, en experimentos de difracción de rayos X, no proporcionan reflejos de rayos X intensos, tal como son típicos de las sustancias cristalinas, sino, en todo caso, causan uno o varios máximos de la radiación de rayos X dispersada, que presentan una amplitud de varias unidades de grados del ángulo de difracción. Las partículas de los silicatos amorfos a rayos X proporcionan por el contrario máximos de difracción difuminados o incluso intensos.

55 Evidentemente es posible también un empleo de los fosfatos conocidos en general como sustancias de soporte, siempre que no se deba evitar por motivos ecológicos un empleo de este tipo. Entre la pluralidad de los fosfatos disponibles en el mercado, los fosfatos de metal alcalino con particular preferencia de trifosfato pentasódico o pentapotásico (tripolifosfato sódico o potásico, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ o $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) en la industria de los agentes de lavado y de limpieza tiene la mayor importancia.

60 Otros ayudantes son los soportes alcalinos. Como soportes alcalinos 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, utilizándose en el sentido de esta invención preferentemente los carbonatos alcalinos, en particular carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio o sesquicarbonato de sodio.

65

Como cosoportes orgánicos se mencionan en particular policarboxilatos / ácidos policarboxílicos, policarboxilatos poliméricos, ácido aspártico, poliacetales, dextrinas, otros cosoportes orgánicos así como fosfonatos. Estas clases de sustancias se describen a continuación.

5 Sustancias ayudantes orgánicas que pueden usarse son por ejemplo los ácidos policarboxílicos que pueden utilizarse en forma del ácido libre y/o sus sales 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 deba rechazarse un uso de este tipo por motivos ecológicos, así como mezclas de los mismos. Los ácidos tienen además de su efecto de soporte habitualmente también la propiedad de un componente de acidificación y sirven por lo tanto también para el ajuste de un valor de pH menor y más suave de agentes de lavado o de limpieza. En particular han de mencionarse en este sentido ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico y cualquier mezcla de los mismos.

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

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

30 Polímeros adecuados son en particular poliacrilatos, que presentan preferentemente un peso molecular de 2000 a 20000 g/mol. Debido a su solubilidad superior, de este grupo a su vez pueden preferirse 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.

35 Son además adecuados policarboxilatos copoliméricos, en particular aquellos del ácido acrílico con ácido metacrílico y 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 ácidos libres, asciende en general a de 2000 a 70000 g/mol, preferentemente de 20000 a 50000 g/mol y en particular de 30000 a 40000 g/mol.

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

45 En particular se prefieren también polímeros biológicamente degradables 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 vínlico o derivados de alcohol vínlico 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.

50 Polímeros activos como desendurecedores son por ejemplo los polímeros que contienen grupos ácido sulfónico que se utilizan con especial preferencia.

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

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

65 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. Los agentes de lavado o de limpieza preferidos se caracterizan por que los copolímeros presentan pesos moleculares de 2000 a 200.000 g mol^{-1} , preferentemente de 4000 a 25.000 g mol^{-1} y en particular de 5000 a 15.000 g mol^{-1} .

Así mismo han de mencionarse como sustancias de soporte preferidas adicionales ácidos aminocarboxílicos poliméricos, sus sales o sus sustancias precursoras. Se prefieren especialmente poli(ácidos aspárticos) o sus sales.

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

10 Otras sustancias de soporte 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 con ácido o con enzimas. Preferentemente se trata de productos de hidrólisis con pesos moleculares medios en el intervalo de 400 a 500000 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 habitual para el efecto reductor de un polisacárido en comparación con dextrosa, que tiene un DE de 100. Son útiles tanto maltodextrina con un DE entre 3 y 20 como jarabe de glucosa anhidro con un DE entre 20 y 37 como también las denominadas dextrinas amarillas y dextrinas blancas con mayores pesos moleculares en el intervalo de 2000 a 30000 g/mol.

20 También son cosoportos adecuados adicionales oxidisuccinatos y otros derivados de disuccinatos, preferentemente disuccinato de etilendiamina. A este respecto se usa N,N'-disuccinato de etilendiamina (EDDS) preferentemente en forma de sus sales de sodio o de magnesio. Además se prefieren en este contexto también disuccinatos de glicerina y trisuccinatos de glicerina. Las cantidades de uso adecuadas se encuentran en formulaciones que contienen zeolitas y/o que contienen silicatos en del 3 al 15 % en peso.

25 Otros cosoportos orgánicos útiles son por ejemplo ácidos hidroxicarboxílicos acetilados o sus sales, que pueden encontrarse también opcionalmente 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.

30 Además pueden utilizarse todos los compuestos que pueden formar complejos con iones alcalinotérreos, como ayudantes.

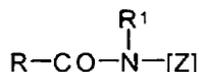
Al grupo de los tensioactivos pertenecen los tensioactivos no iónicos, los aniónicos, los catiónicos y los anfóteros.

35 Como tensioactivos no iónicos se pueden emplear todos los tensioactivos no iónicos conocidos por el experto en la materia. Como tensioactivos no iónicos son adecuados por ejemplo alquilglucósidos de fórmula general RO(G)_x, en la que R significa un resto alifático primario de cadena lineal o ramificado con metilo, en particular ramificado con metilo en la posición 2 con 8 a 22, preferentemente de 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 un número cualquiera entre 1 y 10; preferentemente x se encuentra en de 1,2 a 1,4.

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

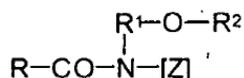
50 También pueden ser adecuados tensioactivos no iónicos del tipo de los óxidos de amina, por ejemplo óxido de N-coco-alkuil-N,N-dimetilamina y óxido de N-sebo-alkuil-N,N-dihidroxi-etilamina, y de las alcanolamidas de ácido graso. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos asciende preferentemente a no más de la de los alcoholes grasos etoxilados, en particular no más de la mitad de la misma.

Otros tensioactivos adecuados son amidas de ácido polihidroxi-graso de fórmula



55 en la que R representa un resto acilo alifático con 6 a 22 átomos de carbono, R¹ representa hidrógeno, un resto alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono y [Z] representa un resto polihidroxi-alquilo lineal o ramificado con 3 a 10 átomos de carbono y de 3 a 10 grupos hidroxilo. En el caso de las amidas de ácido polihidroxi-graso se trata de sustancias conocidas que se pueden obtener habitualmente mediante aminación reductora de un azúcar reductor con amoniaco, una alquilamina o una alcanolamina y posterior acilación con un ácido graso, un éster de alquilo de ácido graso o un cloruro de ácido graso.

60 Al grupo de las amidas de ácido polihidroxi-graso pertenecen también compuestos de fórmula



5 en la que R representa un resto alquilo o alquenilo lineal o ramificado con 7 a 12 átomos de carbono, R¹ representa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo con 2 a 8 átomos de carbono y R² 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 C₁₋₄ o 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.

10 [Z] se obtiene preferentemente mediante aminación reductora de un azúcar reductor, por ejemplo glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Los compuestos N-alcoxi- o N-ariloxi-sustituidos 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.

15 Como tensioactivos preferentes se emplean tensioactivos no iónicos de débil formación de espuma. Con particular preferencia, los agentes de lavado o de limpieza, en particular agentes de limpieza para el lavado a máquina de la vajilla, contienen tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados. Como tensioactivos no iónicos se emplean preferentemente alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados, en particular primarios con preferentemente 8 a 18 átomos de C y, como 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 tener ramificación de metilo en posición 2 o puede contener restos lineales y con ramificación de metilo mezclados, tal como están presentes habitualmente en restos oxoalcohol. Sin embargo, en particular se prefieren etoxilatos de alcohol con restos lineales de alcoholes de origen nativo con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo, de alcohol de grasa de coco, palma, sebo u oleílico y, como promedio, 2 a 8 moles de OE por mol de alcohol. A los alcoholes etoxilados preferentes pertenecen, por ejemplo, alcoholes C₁₂₋₁₄ con 3 OE o 4 OE, alcohol C₉₋₁₁ con 7 OE, alcoholes C₁₃₋₁₅ con 3 OE, 5 OE, 7 OE u 8 OE, alcoholes C₁₂₋₁₈ con 3 OE, 5 OE o 7 OE y mezclas de los mismos, así como mezclas de alcohol C₁₂₋₁₄ con 3 OE y alcohol C₁₂₋₁₈ con 5 OE. Los grados indicados de etoxilación representan valores medios estadísticos que pueden corresponderse, para un producto especial, con un número entero o uno fraccionado. Los etoxilatos de alcohol preferentes presentan una distribución de homólogos estrechada (etoxilatos de intervalo estrecho, NRE por sus siglas en inglés). Adicionalmente a estos tensioactivos no iónicos se pueden emplear también alcoholes grasos con más de 12 OE. Son ejemplos de esto alcohol de grasa de sebo con 14 OE, 25 OE, 30 OE o 40 OE.

35 Por tanto, con particular preferencia se emplean tensioactivos no iónicos etoxilados que se han obtenido de monohidroxialcanoles C₆₋₂₀ o alquifenoles C₆₋₂₀ o alcoholes grasos C₁₆₋₂₀ 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 particularmente preferente se obtiene de un alcohol graso de cadena lineal con 16 a 20 átomos de carbono (alcohol C₁₆₋₂₀), preferentemente un alcohol C₁₈ y al menos 12 moles, preferentemente al menos 15 moles y en particular al menos 20 moles de óxido de etileno. Entre estos se prefieren, en particular, los denominados "etoxilatos de intervalo estrecho".

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

45 Son particularmente preferentes los tensioactivos no iónicos que presentan un punto de fusión por encima de la temperatura ambiente. El tensioactivo o los tensioactivos no iónicos con un punto de fusión por encima de 20 °C, preferentemente por encima de 25 °C, de forma particularmente preferente entre 25 y 60 °C y en particular entre 26,6 y 43,3 °C, es/son particularmente preferentes.

50 Los tensioactivos no iónicos adecuados que presentan puntos de fusión o reblandecimiento en el intervalo de temperaturas mencionado son, por ejemplo, tensioactivos no iónicos de débil formación de espuma que a temperatura ambiente pueden ser sólidos o altamente viscosos. Si se emplean tensioactivos no iónicos que son altamente viscosos a temperatura ambiente, se prefiere que los mismos 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 se prefieren tensioactivos no iónicos que poseen una consistencia cérea a temperatura ambiente, en función de su fin de aplicación.

55 Los tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados, de forma particularmente preferente del grupo de los alcoholes alcoxilados mixtos y, en particular, del grupo de los tensioactivos no iónicos OE-OA-OE, se emplean asimismo con particular preferencia.

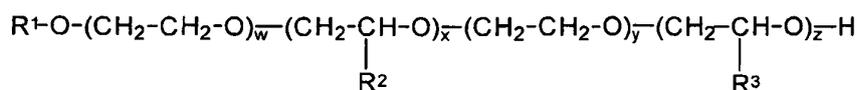
60 El tensioactivo no iónico sólido a temperatura ambiente posee, preferentemente, unidades de óxido de propileno en la molécula. Preferentemente, tales unidades de OP ascienden hasta el 25 % en peso, de forma particularmente preferente hasta el 20 % en peso y en particular hasta el 15 % en peso de la masa molar total del tensioactivo no

iónico. Son tensioactivos no iónicos particularmente preferentes los monohidroxialcanoles etoxilados o alquilfenoles que presentan adicionalmente unidades de copolímeros de bloques de polioxietileno-polioxipropileno. La parte de alcohol o alquilfenol de tales moléculas de tensioactivo no iónico, a este respecto, preferentemente asciende a más del 30 % en peso, de forma particularmente preferente a más del 50 % en peso y en particular a más del 70 % en peso de toda la masa molar de tales tensioactivos no iónicos. Los agentes preferentes están caracterizados por que contienen tensioactivos no iónicos etoxilados y propoxilados, en los que las unidades de óxido de propileno en la molécula ascienden hasta el 25 % en peso, preferentemente hasta el 20 % en peso y en particular hasta el 15 % en peso de la masa molar total del tensioactivo no iónico.

Los tensioactivos a emplear preferentemente proceden de los grupos de los tensioactivos no iónicos alcoxlados, en particular de los alcoholes primarios etoxilados y mezclas de estos tensioactivos con tensioactivos construidos estructuralmente de forma más complicada, tales como polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (tensioactivos de (OP/OE/OP)). Tales tensioactivos no iónicos (OP/OE/OP) además se caracterizan por un buen control de espuma.

Otros tensioactivos no iónicos a emplear de forma particularmente preferente con puntos de fusión por encima de la temperatura ambiente contienen del 40 al 70 % de un combinado de polímero de bloques de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno que contiene el 75 % en peso de un polímero de bloques 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 bloques de polioxietileno y polioxipropileno, iniciado con trimetilolpropano y que contiene 24 moles de óxido de etileno y 99 moles de óxido de propileno por mol de trimetilolpropano.

En el marco de la presente invención han resultado tensioactivos no iónicos particularmente preferentes los tensioactivos no iónicos de débil formación de espuma, que presentan unidades alternas de óxido de etileno y óxido de alquileo. Entre los mismos a su vez se prefieren los tensioactivos con bloques de OE-OA-OE-OA, estando unidos respectivamente de uno a diez grupos OE u OA entre sí, antes de que siga un bloque de los otros grupos en cada caso. En este caso se prefieren tensioactivos no iónicos de la fórmula general



en la que R¹ se refiere a un resto alquilo o alquenido C₆₋₂₄ de cadena lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado; cada grupo R² o R³ independientemente entre sí está seleccionado de -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, CH(CH₃)₂ y los índices w, x, y, z independientemente entre sí se refieren a números enteros de 1 a 6.

Los tensioactivos no iónicos preferentes de la fórmula anterior se pueden preparar mediante métodos conocidos a partir de los correspondientes alcoholes R¹-OH y óxido de etileno o alquileo. El resto R¹ en la anterior fórmula puede variar dependiendo de la procedencia del alcohol. Si se emplean fuentes nativas, el resto R¹ presenta una cantidad par de átomos de carbono y, por norma general, no está ramificado, prefiriéndose los restos lineales de alcoholes de origen nativo con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo, de alcohol de grasa de coco, palma, sebo u oleílico. Los alcoholes que se pueden obtener de fuentes sintéticas son, por ejemplo, los alcoholes de Guerbet o restos con ramificación de metilo en posición 2 o lineales y con ramificación de metilo mezclados, tal como están presentes habitualmente en restos oxoalcohol. Independientemente del tipo del alcohol empleado para la preparación de los tensioactivos no iónicos contenidos en los agentes, se prefieren tensioactivos no iónicos en los que R¹ en la anterior fórmula se refiere a un resto alquilo con 6 a 24, preferentemente 8 a 20, de forma particularmente preferente 9 a 15 y en particular 9 a 11 átomos de carbono.

Como unidad de óxido de alquileo que está contenida de forma alterna con respecto a la unidad de óxido de etileno en los tensioactivos no iónicos preferentes se considera, además de óxido de propileno, en particular óxido de butileno. Pero también son adecuados otros óxidos de alquileo en los que R² o R³ están seleccionados, independientemente entre sí, entre -CH₂CH₂-CH₃ o -CH(CH₃)₂. Preferentemente se emplean tensioactivos no iónicos de la anterior fórmula en los que R² o R³ se refiere a un resto -CH₃, w y x, independientemente entre sí, a valores de 3 o 4 e y y z, independientemente entre sí, a valores de 1 o 2.

En resumen, en particular se prefieren tensioactivos no iónicos que presentan un resto alquilo C₉₋₁₅ 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 solución acuosa la baja viscosidad requerida y de acuerdo con la invención se pueden emplear con particular preferencia.

Los tensioactivos de la fórmula general R¹-CH(OH)CH₂O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R², en la que R¹ y R² se refieren, independientemente entre sí, a un resto alquilo o alquenido C₂₋₄₀ de cadena lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado; A, A', A'' y A''', independientemente entre sí, se refieren a un resto del grupo -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃); y w, x, y y z se refieren a valores entre 0,5 y 90, pudiendo ser x, y y/o z también 0, son preferentes de acuerdo con la invención.

Se prefieren en particular aquellos tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) cerrados con grupo terminal que, de acuerdo con la fórmula $R^1O[CH_2CH_2O]_xCH_2CH(OH)R^2$, además de un resto R^1 que se refiere a restos 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, además presentan un resto hidrocarburo R^2 lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático con 1 a 30 átomos de carbono, refiriéndose x a valores entre 1 y 90, preferentemente a valores entre 30 y 80 y en particular a valores entre 30 y 60.

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

Además se prefieren en particular aquellos tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) cerrados con grupo terminal de la 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 , independientemente entre sí, se refieren a un resto hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado con 2 a 26 átomos de carbono, R^3 independientemente entre sí está seleccionado entre $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, sin embargo preferentemente a $-CH_3$, y x e y , independientemente entre sí, se refieren a valores entre 1 y 32, prefiriéndose muy en particular tensioactivos no iónicos con $R^3 = -CH_3$ y valores para x de 15 a 32 e y de 0,5 y 1,5.

Otros tensioactivos no iónicos que se pueden emplear preferentemente son los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) cerrados con grupo terminal con la 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 se refieren a restos hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 1 a 30 átomos de carbono, R^3 a H o un resto metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x a valores entre 1 y 30, k y j a valores entre 1 y 12, preferentemente entre 1 y 5. Cuando el valor x es ≥ 2 , entonces 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 preferentemente son restos hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 6 a 22 átomos de carbono, prefiriéndose en particular restos con 8 a 18 átomos de C. Para el resto R^3 se prefieren en particular H, $-CH_3$ o $-CH_2CH_3$. Los valores particularmente preferentes para x se encuentran en el intervalo de 1 a 20, en particular de 6 a 15.

Tal como se ha descrito anteriormente, cada R^3 en la fórmula anterior puede ser diferente en caso de que x sea ≥ 2 . Por ello se puede variar la unidad de óxido de alquileo entre corchetes. Si x por ejemplo se refiere a 3, se puede seleccionar el resto R^3 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 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 en este caso se ha seleccionado a modo de ejemplo y desde luego puede ser mayor, aumentando el intervalo de variación con valores crecientes de x e incluyendo, por ejemplo, una gran cantidad de grupos (OE), combinados con una reducida cantidad de grupos (OP) o viceversa.

Los alcoholes poli(oxialquilados) cerrados con grupo terminal particularmente preferentes de la anterior fórmula presentan valores de $k = 1$ y $j = 1$, de tal manera que se simplifica la anterior fórmula hasta dar $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$. En la fórmula que se ha mencionado en último lugar, R^1 , R^2 y R^3 son como se ha definido anteriormente y x se refiere a números de 1 a 30, preferentemente de 1 a 20 y en particular de 6 a 18. Se prefieren en particular tensioactivos en los que los restos R^1 y R^2 presentan de 9 a 14 átomos de C, R^3 se refiere a 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 fraccionado. A causa de los procedimientos de producción, los productos comerciales de las fórmulas que se han mencionado la mayoría de las veces no consisten en un representante individual, sino en mezclas, por lo que pueden resultar tanto para las longitudes de cadena de C como para los grados de etoxilación o grados de alcoxilación valores medios y, por consiguiente, números fraccionados.

Evidentemente, los tensioactivos no iónicos que se han mencionado anteriormente se pueden emplear no solamente como sustancias individuales, sino también como mezclas de tensioactivos de dos, tres, cuatro o más tensioactivos. A este respecto se denominan mezclas de tensioactivos no las mezclas de tensioactivos no iónicos que en su totalidad se incluyen en una de las fórmulas generales que se han mencionado anteriormente, sino más bien aquellas mezclas que contienen dos, tres, cuatro o más tensioactivos no iónicos que se pueden describir mediante varias de las fórmulas generales que se han mencionado anteriormente.

Si se emplean tensioactivos aniónicos como constituyente de agentes para el lavado a máquina de la vajilla, entonces su contenido, en relación con el peso total de los agentes, asciende preferentemente a menos del 4 % en peso, preferentemente a menos del 2 % en peso y de forma muy particularmente preferente a menos del 1 % en peso. En particular se prefieren agentes para el lavado a máquina de la vajilla que no contienen ningún tensioactivo aniónico.

En lugar de los tensioactivos mencionados o junto con los mismos se pueden emplear también tensioactivos catiónicos y/o anfóteros.

5 En los agentes para el lavado a máquina de la vajilla, el contenido de tensioactivos catiónicos y/o anfóteros preferentemente asciende a menos del 6 % en peso, preferentemente a menos del 4 % en peso, de forma muy particularmente preferente a menos del 2 % en peso y en particular a menos del 1 % en peso. Se prefieren en particular agentes para el lavado a máquina de la vajilla que no contienen ningún tensioactivo catiónico o anfótero.

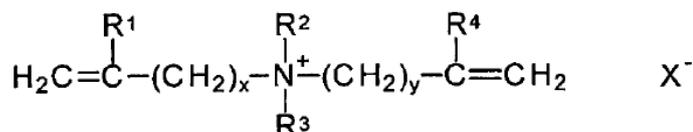
10 Polímeros

Al grupo de los polímeros pertenecen en particular los polímeros con actividad de lavado o de limpieza, por ejemplo los polímeros de aclarado y/o polímeros con actividad de desendurecimiento. En general, en los agentes de lavado o de limpieza, aparte de los polímeros no iónicos, se pueden emplear también polímeros catiónicos, aniónicos y anfóteros.

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

25 Los "polímeros anfóteros" en el sentido de la presente invención presentan además de un grupo con carga positiva en la cadena de polímero además también grupos con carga negativa o unidades monoméricas. En el caso de estos grupos puede tratarse por ejemplo de ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos o ácidos fosfónicos.

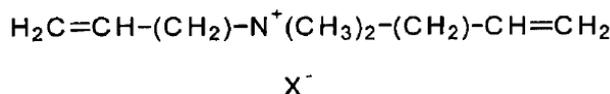
30 Los agentes de lavado o de limpieza preferentes, en particular los agentes para el lavado a máquina de la vajilla preferentes, están caracterizados por que contienen un polímero a) que presenta unidades monoméricas de fórmula $R^1R^2C=CR^3R^4$, en la que cada resto R^1 , R^2 , R^3 , R^4 se selecciona independientemente entre sí de hidrógeno, grupo hidroxil 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 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^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 cuaternizado o al menos un grupo amino con una carga positiva. En el contexto de la presente solicitud, los polímeros catiónicos o anfóteros especialmente preferidos contienen como unidad monomérica un compuesto de fórmula general



45 en la que R^1 y R^4 representan, independientemente entre sí, H o un resto hidrocarburo lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono; R^2 y R^3 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, dodecibencenosulfonato, p-toluenosulfonato (tosilato), cumenosulfonato, xilenosulfonato, fosfato, citrato, formiato, acetato o mezclas de los mismos.

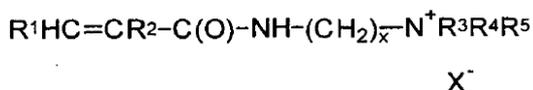
50 Restos preferidos R^1 y R^4 en la fórmula anterior se seleccionan de $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)-CH_3$, $-CH_2-OH$, $-CH_2-CH_2-OH$, $-CH(OH)-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_2-OH$, $-CH_2-CH(OH)-CH_3$, $-CH(OH)-CH_2-CH_3$ y $-(CH_2CH_2-O)_nH$.

55 Se prefieren muy especialmente polímeros que presentan una unidad monomérica catiónica de la anterior fórmula general, en la que R^1 y R^4 representan H, R^2 y R^3 representan metilo y x e y son en cada caso 1. Las unidades monoméricas correspondientes de fórmula



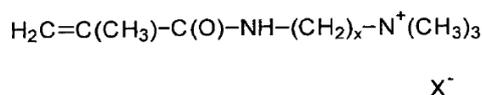
se denominan en el caso de $\text{X}^- = \text{Cl}^-$ también como DADMAC (cloruro de dialildimetilamonio).

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



- 10 en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 representan, independientemente entre sí, 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 $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{OH}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ y $-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}$ y x representa un número entero entre 1 y 6.

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



- 20 se denominan en el caso de $\text{X}^- = \text{Cl}^-$ también MAPTAC (cloruro de metacrilamidopropil-trimetilamonio).

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

- 30 Los polímeros anfóteros mencionados anteriormente no presentan solo 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. Unidades monoméricas preferidas son el ácido acrílico, el ácido (met)acrílico, el ácido (dimetil)acrílico, el ácido (etil)acrílico, el ácido cianoacrílico, el ácido vinilacético, el ácido alilacético, el ácido crotónico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido cinámico y derivados de los mismos, los ácidos alilsulfónicos, tales como por ejemplo ácido aliloxibencenosulfónico y ácido metalilsulfónico o los ácidos alilfosfónicos.

- 35 Los polímeros anfóteros que pueden utilizarse preferentemente 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 / alquilmetacrilato / alquilaminoetilmetacrilato / alquilmetacrilato así como de los copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, ácidos carboxílicos insaturados catiónicamente derivatizados y opcionalmente otros monómeros iónicos o no ionogénicos.

- 45 Los 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 de sus sales alcalinas y de amonio y de los copolímeros de metacroiletilbetaína / metacrilato.

- 50 Se prefieren además polímeros anfóteros que comprenden además de uno o varios monómeros aniónicos como monómeros catiónicos cloruro de metacrilamidoalquil-trialquilamonio y cloruro de dimetil(dialil)amonio. Los 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 metacrilamidoalquil-trialquilamonio / cloruro de dimetil(dialil)amonio / ácido metacrílico y de los copolímeros de cloruro

de metacrilamidoalquiltrialquilamonio / cloruro de dimetil(dialil)amonio / ácido alquil-(met)acrílico así como sus sales alcalinas y de amonio. 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 / ácido alquil(met)acrílico así como sus sales alcalinas y de amonio.

En una forma de realización especialmente preferida de la presente invención, los polímeros se encuentran en forma preconfeccionada. Para la confección de los polímeros son adecuadas a este respecto, entre otras cosas

- la encapsulación de los polímeros por medio de agentes de recubrimiento solubles en agua o que se pueden dispersar en agua, preferentemente por medio de polímeros solubles en agua o que se pueden dispersar en agua naturales o sintéticos;
- la encapsulación de los polímeros por medio de agentes de recubrimiento insolubles en agua, que pueden fundirse, 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 granulación conjunta de los polímeros con materiales de soporte inertes, preferentemente con materiales de soporte del grupo de las sustancias con actividad de lavado o de limpieza, de manera especialmente preferente del grupo de las sustancias soporte (ayudantes) o las sustancias de cosoporte.

Los agentes de lavado o de limpieza contienen los polímeros catiónicos y/o anfóteros que se han mencionado anteriormente en cantidades preferentemente entre el 0,01 y el 10 % en peso, respectivamente en relación con el peso total del agente de lavado o de limpieza. Sin embargo, en el marco de la presente solicitud se prefieren aquellos agentes de lavado o de limpieza en los que la parte en peso de los polímeros catiónicos y/o anfóteros está 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 el 4 % en peso, de forma particularmente preferente entre el 0,01 y el 2 % en peso y en particular entre el 0,01 y el 1 % en peso, respectivamente en relación con el peso total del agente para el lavado a máquina de la vajilla.

Los agentes de blanqueo son una sustancia con actividad de lavado o de limpieza empleada con particular preferencia. Entre los compuestos que sirven como agente de blanqueo, que liberan H₂O₂ en agua, tienen una especial importancia el percarbonato de sodio, el perborato de sodio tetrahidrato y el perborato de sodio monohidrato. Otros agentes de blanqueo útiles son por ejemplo peroxipirofosfatos, perhidratos de citrato así como sales perácidas que proporcionan H₂O₂ o perácidos, tales como perbenzoatos, peroxoftalatos, ácido diperazelaico, ftaloiminoperácido o diácido diperdodecanoico. Además se pueden emplear también agentes de blanqueo del grupo de los agentes de blanqueo orgánicos. Son agentes de blanqueo orgánicos típicos los peróxidos de diacilo, tales como por ejemplo peróxido de dibenzoilo. Otros agentes de blanqueo orgánicos típicos son los peroxiácidos, mencionándose como ejemplos especialmente los alquilperoxiácidos y los arilperoxiácidos. Representantes preferidos son (a) el ácido peroxibenzoico y sus derivados sustituidos en el anillo, tales como ácidos alquilperoxibenzoicos, pero también ácido peroxi- α -naftoico y monoperftalato de magnesio, (b) los peroxiácidos alifáticos o alifáticos sustituidos, tales como ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico, ácido ϵ -ftalimidoperoxycaproico [ácido ftaloiminoperoxihexanoico (PAP)], ácido o-carboxibenzamidoperoxycaproico, ácido N-nonenilamidoperadípico y N-nonenilamidopersuccinatos, y (c) ácidos peroxidicarboxílicos alifáticos y aralifáticos, tales como ácido 1,12-diperoxycarboxílico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxisebácico, ácido diperoxibrasílico, los ácidos diperoxiftálicos, ácido 2-decildiperoxibutano-1,4-dioico, ácido N,N-tereftaloil-di(6-aminopercaproico).

Como agente de blanqueo 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-bromoamidas y N-cloroamidas heterocíclicas, por ejemplo ácido tricloroisocianúrico, ácido tribromoisocianúrico, ácido dibromoisocianúrico y/o ácido dicloroisocianúrico (DICA) y/o sales de los mismos con cationes tales como potasio y sodio. Así mismo son adecuados compuestos de hidantoína tales como 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína.

De acuerdo con la invención se prefieren agentes de lavado o de limpieza, en particular agentes para el lavado a máquina de la vajilla que contienen del 1 al 35 % 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 de blanqueo, preferentemente percarbonato de sodio.

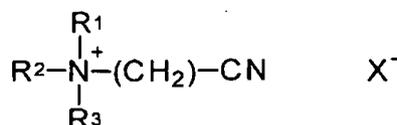
El contenido en oxígeno activo de los agentes de lavado o de limpieza, en particular de los agentes para el lavado a máquina de la vajilla asciende, en cada caso con respecto al peso total del agente, preferentemente a entre el 0,4 y el 10 % en peso, de manera especialmente preferente entre el 0,5 y el 8 % en peso y en particular entre el 0,6 y el 5 % en peso. Los agentes particularmente 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.

Los activadores de blanqueo se emplean en agentes de lavado o de limpieza por ejemplo para conseguir durante la limpieza a temperaturas de 60 °C y por debajo un efecto de blanqueo mejorado. Como activadores del blanqueo pueden utilizarse además compuestos que en condiciones de perhidrólisis dan ácidos peroxycarboxílicos 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- y/o N-acilo del número de átomos de C mencionado y/o grupos benzoílo opcionalmente sustituidos. Se prefieren alquilendiaminas poliacyladas, en particular tetraacetiletildiamina (TAED), derivados de triazina acilados, en particular 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en particular tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimidias, en particular N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, en particular n-nonanoil- o isononanoiloxibenzenosulfonato (n- o iso-NOBS), anhídridos de ácido carboxílico, en particular anhídrido de ácido ftálico, alcoholes polihidroxilados acilados, en particular triacetina, diacetato de etilenglicol, 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano, n-metil-morfolinio-acetonitrilo-metilsulfato (MMA) así como sorbitol acetilado y manitol o mezclas de los mismos (SORMAN), derivados de azúcar acilados, en particular pentaacetilglucosa (PAG), pentaacetilfructosa, tetraacetilxilosa y octaacetilactosa así como glucamina y gluconolactona acetilada, opcionalmente N-alkilada, y/o lactamas N-aciladas, por ejemplo N-benzoilcaprolactama. Así mismo se utilizan preferentemente acilacetales y acilactamas sustituidas de manera hidrófila. También pueden utilizarse combinaciones de activadores del blanqueo convencionales.

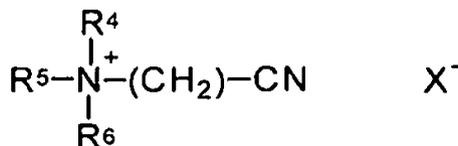
Estos activadores de blanqueo se emplean preferentemente en cantidades de hasta el 10 % en peso, en particular del 0,1 % en peso al 8 % en peso, en particular del 2 al 8 % en peso y de forma particularmente preferente del 2 al 6 % en peso, respectivamente en relación con el peso total de los agentes que contienen activador de blanqueo.

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



en la que R¹ representa -H, -CH₃, un resto alquilo o alqueno C₂₋₂₄, un resto alquilo o alqueno C₂₋₂₄ sustituido con al menos un sustituyente del grupo -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN, un resto alquilo o alqueno C₁₋₂₄ y al menos un sustituyente adicional en el anillo aromático, R² y R³ independientemente entre sí se seleccionan de -CH₂-CN, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, -(CH₂CH₂-O)_nH con n = 1, 2, 3, 4, 5 o 6 y X es un anión.

Se prefiere especialmente un nitrilo catiónico de fórmula



en la que R⁴, R⁵ y R⁶ independientemente entre sí se seleccionan de -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, pudiendo ser R⁴ adicionalmente también -H y X es un anión, siendo válido preferentemente R⁵ = R⁶ = -CH₃ y en particular R⁴ = R⁵ = R⁶ = -CH₃ y prefiriéndose especialmente compuestos de fórmulas (CH₃)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, (CH₃CH₂)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, (CH₃CH₂CH₂)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, (CH₃CH(CH₃))₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, o (HO-CH₂-CH₂)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, prefiriéndose especialmente del grupo de estas sustancias a su vez el nitrilo catiónico de fórmula (CH₃)₃N⁽⁺⁾CH₂-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, tales como por ejemplo complejos de saleno o complejos de carbonilo con Mn, Fe, Co, Ru o Mo. También se pueden usar como catalizadores de blanqueo complejos de Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V y Cu con ligandos trípede que contienen N así como complejos de amina con Co, Fe, Cu y Ru.

Complejos de metales de transición que refuerzan el blanqueo, en particular con los átomos centrales Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti y/o Ru, preferentemente seleccionados del grupo de las sales 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 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 de blanqueo. En cambio, en casos especiales puede utilizarse también más activador de blanqueo.

- Para el aumento del poder 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 oxidorreductasas, así como preferentemente sus mezclas. Estas enzimas son en principio de origen natural; partiendo de las moléculas naturales se proporcionan variantes mejoradas para el uso en agentes de lavado o de limpieza, que se utilizan preferentemente de manera correspondiente. Los agentes de lavado o de limpieza contienen enzimas preferentemente en cantidades totales de 1×10^{-6} al 5 % en peso con respecto a proteína activa. La concentración de proteína puede determinarse con ayuda de métodos conocidos, por ejemplo el procedimiento de BCA o el procedimiento de biuret.
- Entre las proteasas se prefieren aquellas del tipo subtilisina. Ejemplos de ello son las subtilisinas BPN¹ y Carlsberg así como sus formas perfeccionadas, la proteasa PB92, las subtilisinas 147 y 309, la proteasa alcalina de *Bacillus lentus*, subtilisina DY y las enzimas que deben asignarse a las subtilasas, sin embargo ya no las subtilisinas en el sentido más riguroso, termitasa, proteinasa K y las proteasas TW3 y TW7.
- Ejemplos de amilasas que pueden utilizarse de acuerdo con la invención son las α -amilasas de *Bacillus licheniformis*, de *B. amyloliquefaciens*, de *B. stearothermophilus*, de *Aspergillus niger* y *A. oryzae* así como los perfeccionamientos mejorados para el uso en agentes de lavado y de limpieza de las amilasas que se han mencionado anteriormente. Además, para este fin se destacan la α -amilasa de *Bacillus sp.* A 7-7 (DSM 12368) y la ciclodextrina-glucanotransferasa (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 a partir de precursores adecuados *in situ*. A esto pertenecen por ejemplo las lipasas que pueden obtenerse originalmente o perfeccionadas a partir de *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*), en particular aquellas con la sustitución de aminoácidos D96L. Además pueden utilizarse por ejemplo las cutinasas que se han aislado originalmente a partir de *Fusarium solani pisi* y *Humicola insolens*. Además pueden utilizarse lipasas o cutinasas cuyas enzimas de partida se han aislado originalmente a partir de *Pseudomonas mendocina* y *Fusarium solanii*.
- Además pueden utilizarse enzimas que se resumen con el término hemicelulasas. A estas pertenecen por ejemplo mananasas, xantanlianas, pectinlianas (=pectinasas), pectinesterasas, pectatlianas, xiloglucanasas (=xilanasas), pululanasas y β -glucanasas.
- Para aumentar el efecto de blanqueo pueden utilizarse de acuerdo con la invención oxidorreductasas, por ejemplo oxidasas, oxigenasas, catalasas, peroxidasas, tales como halo-, cloro-, bromo-, lignina-, glucosa- o manganeso-peroxidasas, dioxigenasas o lacasas (fenoloxidasas, polifenoloxidasas). De manera ventajosa se añaden de manera adicional preferentemente compuestos 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 de electrones con potenciales redox fuertemente diferentes entre las enzimas oxidantes y las manchas (mediadores).
- Las enzimas pueden utilizarse en cualquier forma establecida en 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, soluciones de las enzimas, de manera ventajosa en la medida de lo posible concentradas, escasas en agua y/o mezcladas con estabilizantes.
- Como alternativa, las enzimas pueden encapsularse tanto para la forma de presentación sólida como para la líquida, por ejemplo mediante secado por pulverización o extrusión de la solución de enzima 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 productos químicos. En capas superpuestas pueden aplicarse adicionalmente otros principios activos, por ejemplo estabilizantes, emulsionantes, pigmentos, agentes de blanqueo o colorantes. Las cápsulas de este tipo se aplican de acuerdo con métodos en sí conocidos, por ejemplo mediante granulación con vibración o de rodillo o en procesos de lecho fluidizado. De manera ventajosa los granulados de este tipo, por ejemplo mediante aplicación de agentes filmógenos poliméricos, tienen poco polvo y son estables en almacenamiento gracias al recubrimiento.
- Además es posible confeccionar dos o varias enzimas juntas, de modo que un granulado individual presente varias actividades enzimáticas.
- Una proteína y/o enzima puede protegerse especialmente durante el almacenamiento frente a daños tales como por ejemplo inactivación, desnaturalización o descomposición por ejemplo por 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 estabilizantes; la provisión de agentes de este tipo representa una forma de realización preferida de la presente invención.

Preferentemente se emplean una o varias enzimas y/o preparaciones enzimáticas, preferentemente preparaciones de proteasa y/o preparaciones de amilasa sólidas, 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, respectivamente en relación con todo el agente que contiene enzima.

5 Los inhibidores de la corrosión vítrea impiden la aparición de enturbiamientos, estrías y arañazos, pero también la iridiscencia de la superficie vítrea de vidrios limpiados a máquina. Inhibidores de la corrosión vítrea preferidos proceden del grupo de las sales de magnesio y de cinc y los complejos de magnesio y de cinc.

10 El espectro de las sales de cinc preferentes de acuerdo con la invención, preferentemente de ácidos orgánicos, de forma particularmente preferente de ácidos carboxílicos orgánicos, va desde sales, que son difícilmente solubles o no solubles en agua, es decir, que 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 cinc pertenecen por ejemplo el citrato de cinc, el oleato de cinc y el estearato de cinc, al grupo de las sales de cinc solubles pertenecen por ejemplo el formiato de cinc, el acetato de cinc, el lactato de cinc y el gluconato de cinc.

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

25 En el contexto de la presente invención el contenido de agentes de lavado o de limpieza en sal de cinc asciende preferentemente a entre el 0,1 al 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 cinc en forma oxidada (calculado como Zn^{2+}) asciende a entre el 0,01 y el 1 % en peso, preferentemente entre el 0,02 y el 0,5 % en peso y en particular entre el 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.

30 Los inhibidores de la corrosión sirven para la protección del material de lavado o de la máquina, teniendo una particular importancia en el sector del 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 bisbenzotriazoles, de los aminotriazoles, de los alquilaminotriazoles y de las sales o complejos de metal de transición. Pueden usarse de manera especialmente preferente benzotriazol y/o alquilaminotriazol. De acuerdo con la invención se emplean preferentemente 3-amino-5-alquil-1,2,4-triazoles o sus sales fisiológicamente compatibles, empleándose estas sustancias con particular 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, glicólico, cítrico y succínico. Son muy especialmente eficaces 5-pentil-, 5-heptil-, 5-nonil-, 5-undecil-, 5-isononil-, 5-ácido versático 10-alquil-3-amino-1,2,4-triazoles así como mezclas de estas sustancias.

45 En las formulaciones de limpiador se encuentran además con frecuencia agentes que contienen cloro activo, que pueden reducir claramente la corrosión de la superficie de plata. En limpiadores libres de cloro se utilizan especialmente compuestos de actividad redox orgánicos que contienen oxígeno y nitrógeno, tales como fenoles divalentes y trivalentes, por ejemplo hidroquinona, brencatequina, hidroxihidroquinona, ácido gálico, floroglucina, pirogalol o derivados de estas clases de compuestos. También se usan con frecuencia compuestos inorgánicos de tipo sal y de tipo complejo, tales 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 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 del cobalto o del manganeso y del sulfato de manganeso. Así mismo pueden utilizarse compuestos de cinc para impedir la corrosión en el material de lavado.

55 En lugar de o además de los agentes protectores de plata descritos anteriormente, por ejemplo los benzotriazoles, pueden utilizarse sustancias de actividad redox. Estas sustancias son preferentemente sustancias de actividad redox inorgánicas del grupo de las sales y/o de complejos de manganeso, de titanio, de zirconio, de hafnio, de vanadio, de cobalto y de cerio, encontrándose los metales preferentemente en uno de los estados de oxidación II, III, IV, V o VI.

60 Las sales de metal o los complejos de metal usados serán al menos parcialmente solubles en agua. Los contraiones adecuados para la formación de sal comprenden todos los aniones inorgánicos habituales cargados negativamente una, dos o tres veces, por ejemplo óxido, sulfato, nitrato, fluoruro, pero también aniones orgánicos tales como por ejemplo estearato.

65

5 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-hidroxietano-1,1-difosfonato] de Mn (II), V_2O_5 , V_2O_4 , VO_2 , TiOSO_4 , K_2TiF_6 , K_2ZrF_6 , CoSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ así como sus mezclas, de modo que 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-hidroxietano-1,1-difosfonato] de Mn (II), V_2O_5 , V_2O_4 , VO_2 , TiOSO_4 , K_2TiF_6 , K_2ZrF_6 , CoSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ se emplean con particular preferencia.

10 Las sustancias con actividad redox inorgánicas, en particular sales de metal o complejos de metal, preferentemente están revestidas, es decir, recubiertas por completo con un material resistente al agua, pero fácilmente soluble a las temperaturas de limpieza para evitar su descomposición prematura u oxidación durante el almacenamiento. Son materiales de revestimiento preferentes que se aplican según procedimientos conocidos, por ejemplo, procedimiento de revestimiento en fusión según Sandwik de la industria alimentaria parafinas, microceras, ceras de origen natural tales como cera de carnauba, cera de candelilla, cera de abeja, alcoholes de mayor punto de fusión tales como, por ejemplo, hexadecanol, jabones o ácidos grasos.

15 Las sales de metal y/o complejos de metal mencionados están contenidos en los agentes de limpieza preferentemente en una cantidad del 0,05 al 6 % en peso, preferentemente del 0,2 al 2,5 % en peso, respectivamente en relación con todo el agente.

20 Para facilitar la descomposición de cuerpos moldeados prefabricados, es posible incorporar en estos agentes coadyuvantes de desintegración, los denominados disgregantes de pastillas, para acortar los tiempos de descomposición. Por disgregantes de pastillas o aceleradores de descomposición se entiende coadyuvantes que proporcionan una rápida descomposición de las pastillas en agua o en otros medios y la liberación rápida de los principios activos.

25 Estas sustancias, que también se denominan disgregantes debido a su efecto, aumentan su volumen con la entrada de agua, pudiendo aumentarse por un lado el volumen propio (hinchamiento), por otro lado pudiendo generarse también una presión a través de la liberación de gases, que puede descomponer la pastilla en partículas más pequeñas. Los coadyuvantes de desintegración ya conocidos son por ejemplo sistemas de carbonato / ácido cítrico, pudiendo utilizarse también otros ácidos orgánicos. Los coadyuvantes de desintegración que se hinchan son por ejemplo polímeros sintéticos tales como polivinilpirrolidona (PVP) o polímeros naturales o sustancias naturales modificadas tales como celulosa y almidón sus derivados, alginatos o derivados de caseína.

30 Preferentemente se utilizan coadyuvantes de desintegración 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 coadyuvante de desintegración.

35 Como agentes de desintegración preferidos se utilizan agentes de desintegración a base de celulosa, de modo que agentes de lavado y de limpieza preferidos contienen un agente de desintegración de este tipo 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 bruta formal $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ y representa considerado desde el punto de vista formal un β -1,4-poliacetal de celobiosa, que por su parte está construida por dos moléculas de glucosa. Las celulosas adecuadas se componen a este respecto de aproximadamente 500 a 5000 unidades de glucosa y tienen por lo tanto pesos moleculares promedio de 50.000 a 500.000. Como agentes de desintegración a base de celulosa pueden usarse en el contexto de la presente invención también derivados de celulosa que pueden obtenerse mediante reacciones análogas a 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 estaban unidos a través de un átomo de oxígeno pueden utilizarse como derivados de celulosa.

40 En el grupo de los derivados de celulosa entran por ejemplo celulosas alcalinas, carboximetilcelulosa (CMC), ésteres y éteres de celulosa así como aminocelulosas. Los derivados de celulosa mencionados preferentemente no se usan sólo como agente de desintegración a base de celulosa, sino en mezcla con celulosa. El contenido de estas mezclas en derivados de celulosa asciende preferentemente a por debajo del 50 % en peso, de manera especialmente preferente por debajo del 20 % en peso, con respecto al agente de desintegración a base de celulosa. Se utiliza de manera especialmente preferida como agente de desintegración a base de celulosa, celulosa pura, que está libre de derivados de celulosa.

45 La celulosa utilizada como coadyuvante de desintegración preferentemente no se utiliza en forma finamente dividida, sino que antes de añadirse a las premezclas que van a comprimirse se convierte en una forma más gruesa, por ejemplo se granula o compacta. Los tamaños de partícula de tales agentes de desintegración se encuentran en la mayoría de los casos por encima de 200 μm , preferentemente en al menos el 90 % en peso entre 300 y 1600 μm y en particular en al menos el 90 % en peso entre 400 y 1200 μm .

50 Como agente de desintegración a base de celulosa adicional o como constituyente de este componente puede utilizarse celulosa microcristalina. Esta celulosa microcristalina se obtiene mediante hidrólisis parcial de celulosas en condiciones tales que sólo se atacan y se disuelven completamente las zonas amorfas (aproximadamente el 30 %

de la masa de celulosa total) de las celulosas, las zonas cristalinas (aproximadamente el 70 %) en cambio quedan intactas. Una desagregación posterior de las celulosas microfinas que se generan mediante la hidrólisis proporciona las celulosas microcristalinas, que presentan tamaños de partícula primarios de aproximadamente 5 µm y por ejemplo pueden compactarse para dar granulados con un tamaño de partícula medio de 200 µm.

Los coadyuvantes de desintegración preferidos, preferentemente un coadyuvante de desintegración a base de celulosa, preferentemente en forma granulada, cogranulada o compactada, están contenidos en los agentes que contienen agentes de desintegración 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 de desintegración.

De acuerdo con la invención preferentemente pueden utilizarse además sistemas efervescentes que desprenden gas como coadyuvantes de desintegración de pastillas. El sistema efervescente que desprende gas puede componerse de una única sustancia, que libera un gas al contacto con el agua. Entre estos compuestos ha de mencionarse en particular el peróxido de magnesio, que libera oxígeno al contacto con el agua. Habitualmente el sistema de burbujeo que libera gas se compone sin embargo por su parte por 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, el sistema de burbujeo utilizado en los agentes de lavado y de limpieza podrá elegirse tanto desde puntos de vista económicos como desde puntos de vista ecológicos. Los sistemas efervescentes preferidos se componen de carbonato y/o hidrogenocarbonato de metal alcalino así como un agente de acidificación, que es adecuado para liberar dióxido de carbono a partir de las sales de metal alcalino en solución acuosa.

Como agentes de acidificación que liberan dióxido de carbono a partir de sales alcalinas en solución acuosa pueden utilizarse por ejemplo ácido bórico así como hidrogenosulfatos de metal alcalino, dihidrogenofosfatos de metal alcalino y otras sales inorgánicas. No obstante se usan preferentemente agentes de acidificación orgánicos, siendo el ácido cítrico un agente de acidificación especialmente preferido. Se prefieren en particular agentes de acidificación en el sistema efervescente del grupo de los ácidos di-, tri- y oligocarboxílicos orgánicos o mezclas.

Como aceites perfumados o fragancias pueden utilizarse en el marco de la presente invención compuestos de sustancia olorosa individuales, por ejemplo los productos sintéticos del tipo de los ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos. Preferentemente se usan sin embargo mezclas de distintas sustancias olorosas que generan en común una nota de olor agradable. Tales aceites perfumados pueden contener también mezclas de sustancias olorosas naturales, tal como pueden obtenerse de fuentes vegetales, por ejemplo aceite de pino, cítrico, jazmín, pachuli, rosas o ylang-ylang.

Para poder ser perceptible, una sustancia olorosa tiene que ser volátil, desempeñando un papel importante, aparte de la naturaleza de los grupos funcionales y la estructura del compuesto químico, también la masa molar. Así, la mayoría de las sustancias olorosas poseen masas molares de hasta 200 dalton, mientras que las masas molares de 300 dalton y por encima representan más bien una excepción. A causa de la diferente volatilidad de las sustancias olorosas, el olor de un perfume o fragancia compuesto de varias sustancias olorosas cambia durante la evaporación, clasificándose las impresiones olorosas en "nota de cabeza" (*top note*), "nota de corazón o central" (*middle note* o *body*) así como "nota básica" (*end note* o *dry out*). Ya que la percepción del olor en gran parte se basa también en la intensidad del olor, la nota de cabeza de un perfume o una fragancia no está compuesta únicamente de compuestos muy volátiles, mientras que la nota básica está compuesta en su mayor parte de sustancias olorosas menos volátiles, es decir, más resistentes. En la composición de perfumes, las sustancias olorosas más volátiles se pueden unir por ejemplo a determinados fijadores, por lo que evita su evaporación demasiado rápida. En la siguiente clasificación de las sustancias olorosas en sustancias olorosas "más fácilmente volátiles" o "resistentes", por tanto, acerca de la impresión del olor y acerca de si se percibe la sustancia olorosa correspondiente como nota de cabeza o de corazón no se dice nada.

Las fragancias pueden procesarse directamente, pero puede ser ventajoso también aplicar las fragancias sobre soportes que proporcionan un aroma de larga duración mediante una liberación del olor más lenta. Como materiales de soporte de este tipo han dado buen resultado por ejemplo ciclodextrinas, pudiendo recubrirse los complejos de ciclodextrina-perfume adicionalmente también con otros coadyuvantes.

Colorantes preferidos, cuya elección no causa dificultad alguna al experto, tienen una alta estabilidad en almacenamiento y una insensibilidad frente a los restantes ingredientes de los agentes y contra la luz así como ninguna afinidad marcada con respecto a los sustratos que van a tratarse con los agentes que contienen colorante tales como por ejemplo materiales textiles, vidrio, cerámica o vajilla de plástico, para no teñir los mismos.

En el caso de la selección del colorante se tiene que tener en cuenta que los colorantes presenten una elevada estabilidad en almacenamiento e insensibilidad frente a la luz. Al mismo tiempo, también se tiene que tener en cuenta en la elección de colorantes adecuados que los colorantes presentan diferentes estabilidades frente a la oxidación. En general se cumple que los colorantes insolubles en agua frente a la oxidación son más estables que los colorantes solubles en agua. Dependiendo de la solubilidad y, por ello, también de la sensibilidad a la oxidación,

la concentración del colorante en los agentes de lavado o de limpieza varía. En colorantes muy solubles en agua se seleccionan típicamente concentraciones de colorante en el intervalo de algunos 10^{-2} a 10^{-3} % en peso. En el caso de los colorantes de pigmento particularmente preferentes a causa de su brillantez, no obstante menos fácilmente solubles en agua, la concentración adecuada del colorante en agentes de lavado o de limpieza, por el contrario, se encuentra típicamente en algunos 10^{-3} a 10^{-4} % en peso.

Se prefieren colorantes que se puedan destruir por oxidación en el proceso de lavado así como mezclas de los mismos con colorantes azules adecuados, los denominados agentes de tono azul. Ha resultado ventajoso emplear colorantes que sean solubles en agua o a temperatura ambiente en sustancias orgánicas líquidas. Son adecuados, por ejemplo, colorantes aniónicos, por ejemplo, colorantes nitroso aniónicos.

Adicionalmente a los componentes que se han descrito hasta ahora exhaustivamente, los agentes de lavado o de limpieza pueden contener otros ingredientes que mejoren adicionalmente las propiedades en cuanto a la técnica de aplicación y/o estéticas de estos agentes. Los agentes preferentes contienen una o varias sustancias del grupo de los electrolitos, ajustadores del pH, agentes fluorescentes, hidrótopos, inhibidores de espuma, aceites de silicona, agentes antirredeposición, iluminadores ópticos, inhibidores de agrisado, agentes de prevención del encogimiento, agentes antiarrugas, inhibidores de la transferencia de color, principios activos antimicrobianos, germicidas, fungicidas, antioxidantes, antiestáticos, coadyuvantes de planchado, agentes de fobización e impregnación, agentes de resistencia a hinchamiento y deslizamiento así como absorbedores UV.

Como electrolitos del grupo de las sales inorgánicas se puede emplear una amplia cantidad de las más diversas sales. Son cationes preferidos los metales alcalinos y alcalinotérreos, son aniones preferidos los halogenuros y sulfatos. Desde el punto de vista de la técnica de la preparación se prefiere el empleo de NaCl o $MgCl_2$ en los agentes de lavado o de limpieza.

Para llevar el valor de pH de los agentes de lavado o de limpieza al intervalo deseado, puede estar indicado el empleo de ajustadores del pH. En este caso se pueden emplear todos los ácidos o álcali conocidos, siempre que su empleo no quede descartado por motivos de la técnica de aplicación o ecológicos o por motivos de la protección del consumidor. Habitualmente, la cantidad de estos ajustadores no supera el 1 % en peso de la formulación total.

Como inhibidores de espuma se consideran, entre otros, jabones, aceites, grasas, parafinas o aceites de silicona que pueden estar aplicados, dado el caso, sobre materiales de soporte. Como materiales de soporte son adecuadas, por ejemplo, sales inorgánicas tales como carbonatos o sulfatos, derivados de celulosa o silicatos así como mezclas de los materiales que se han mencionado anteriormente. Los agentes preferentes en el marco de la presente solicitud contienen parafinas, preferentemente parafinas no ramificadas (parafinas n) y/o siliconas, preferentemente siliconas poliméricas lineales que están estructuradas según el esquema $(R_2SiO)_x$ y se denominan también aceites de silicona. Estos aceites de silicona representan habitualmente líquidos claros, incoloros, neutros, inodoros, hidrófobos con un peso molecular entre 1000 y 150.000 y viscosidades entre 10 y 1.000.000 de mPa.s.

Son agentes antirredeposición adecuados, que se denominan también repelentes de suciedad, por ejemplo, éteres de celulosa no iónicos tales como metilcelulosa y metilhidroxipropilcelulosa con una parte de grupos metoxi del 15 al 30 % en peso y de grupos hidroxipropilo del 1 al 15 % en peso, respectivamente en relación con el éter de celulosa no iónico y los polímeros conocidos por el estado de la técnica del ácido ftálico y/o ácido tereftálico o de sus derivados, particularmente polímeros de tereftalatos de etileno y/o tereftalatos de polietilenglicol o derivados modificados de manera aniónica y/o no iónica de los mismos. De los mismos son particularmente preferidos los derivados sulfonados de los polímeros de ácido ftálico y tereftálico.

Los iluminadores ópticos (los denominados "blanqueadores ópticos") se pueden añadir a los agentes de lavado o de limpieza para eliminar agrisados y amarilleamientos de los materiales textiles tratados. Estas sustancias se fijan sobre la fibra y causan una iluminación y efecto de blanqueo simulado al transformar la radiación ultravioleta invisible en luz visible de onda más larga, irradiándose la luz ultravioleta absorbida de la luz solar como fluorescencia débilmente azulada y resultando con el tono amarillo de la ropa agrisada o amarilleada un blanco puro. Los compuestos adecuados proceden, por ejemplo, de las clases de sustancias de los ácidos 4,4'-diamino-2,2'-estilbenodisulfónico (ácidos flavónicos), 4,4'-diestiril-bifenileno, metilumbeliferonas, cumarinas, dihidroquinolinonas, 1,3-diarilpirazolinonas, imidas de ácido naftalénico, sistemas de benzoxazol, bencisoxazol y bencimidazol así como los derivados de pireno sustituidos por heterociclos.

Los inhibidores de agrisado tienen la función de mantener suspendida en el baño la suciedad desprendida de la fibra y evitar, de este modo, la re-fijación de la suciedad. Para esto son adecuados coloides solubles en agua de naturaleza la mayoría de las veces orgánica, por ejemplo, las sales solubles en agua de ácidos carboxílicos poliméricos, cola, gelatina, sales de ácidos etersulfónicos del almidón o de la celulosa o sales de ésteres de ácido sulfúrico ácidos de la celulosa o del almidón. También son adecuadas para este fin poliamidas solubles en agua que contienen grupos ácidos. Además se pueden usar preparados de almidón solubles y productos de almidón diferentes a los mencionados anteriormente, por ejemplo, almidón degradado, almidones de aldehído, etc. También se puede usar polivinilpirrolidona. Como inhibidores del agrisado se pueden emplear además éteres de celulosa,

tales como carboximetilcelulosa (sal de Na), metilcelulosa, hidroxialquilcelulosa y éteres mixtos tales como metilhidroxietilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, metilcarboxi-metilcelulosa y sus mezclas.

Ya que las formaciones planas textiles, en particular de rayón, viscosilla, algodón y sus mezclas, pueden tender a arrugarse, debido a que las fibras individuales son sensibles a doblamiento, plegado, prensado y apriete transversalmente con respecto a la dirección de la fibra, pueden emplearse agentes antiarrugas sintéticos. A esto pertenecen, por ejemplo, productos sintéticos a base de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, amidas, ésteres de alquilol, amidas de alquilol de ácidos grasos o alcoholes grasos que la mayoría de las veces se han hecho reaccionar con óxido de etileno, o productos a base de lecitina o ésteres de ácido fosfórico modificados.

Los procedimientos de fobización e impregnación sirven para el tratamiento de materiales textiles con sustancias que evitan la deposición de suciedad o facilitan su capacidad de eliminación por lavado. Son agentes de fobización e impregnación preferentes ácidos grasos perfluorados, también en forma de sus sales de aluminio y zirconio, silicatos orgánicos, siliconas, ésteres de ácido poliacrílico con componente alcohol perfluorado o compuestos polimerizables acoplados con resto acilo o sulfonilo perfluorado. Pueden estar contenidos también antiestáticos. El tratamiento de repulsión de la suciedad con agentes de fobización e impregnación se clasifica con frecuencia como un tratamiento de cuidado fácil. La penetración de los agentes de impregnación en forma de soluciones o emulsiones de los correspondientes principios activos se puede facilitar mediante la adición de humectantes que reducen la tensión superficial. Otro campo de empleo de agentes de fobización e impregnación es el tratamiento de repulsión del agua de artículos textiles, tiendas de campaña, lonas, cuero, etc. en el que, a diferencia de la impermeabilización frente al agua, los poros del tejido no se cierran, es decir, la tela sigue siendo transpirable (hidrofobización). Los agentes de hidrofobización usados para el hidrofobado revisten materiales textiles, cuero, papel, madera, etc. con una capa muy delgada de grupos hidrófobos tales como cadenas de alquilo de mayor longitud o grupos siloxano. Son agentes de hidrofobización adecuados, por ejemplo, parafinas, ceras, jabones de metal, etc. con adiciones de 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 de complejo de cromo, siliconas, compuestos de organoestaño y glutardialdehído, así como compuestos perfluorados. Los materiales hidrofobizados no tienen un tacto grasiento; a pesar de esto, en los mismos resbalan las gotas de agua, de forma similar a en las sustancias engrasadas, sin humectar. Así tienen los materiales textiles impregnados por ejemplo con silicona, un agarre más suave y rechazan el agua y la suciedad; las manchas de tinta, vino, zumos de frutas y similares son más fáciles de eliminar.

Para combatir microorganismos se pueden emplear principios activos antimicrobianos. En este caso se diferencia, dependiendo del espectro antimicrobiano y del mecanismo de acción, entre bacteriostáticos y bactericidas, fungistáticos y fungicidas, etc. Son sustancias importantes de estos grupos, por ejemplo, cloruros de benzalconio, sulfonatos de alquilarilo, fenoles halogenados y mercuriacetato de fenol, pudiendo prescindirse también por completo de estas sustancias.

Para evitar cambios indeseados causados por la acción de 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, brenzcatequinas y aminas aromáticas así como sulfuros orgánicos, polisulfuros, ditiocarbamatos, fosfitos y fosfonatos.

Una mayor comodidad de uso puede resultar a partir del uso adicional de antiestáticos. Los antiestáticos amplían la conductividad superficial y, por tanto, posibilitan una descarga mejorada de las cargas formadas. Los antiestáticos externos por norma general son sustancias con al menos un ligando de molécula hidrófilo y aplican sobre las superficies una película más o menos higroscópica. Estos antiestáticos la mayoría de las veces con actividad interfacial se pueden clasificar en antiestáticos que contienen nitrógeno (aminas, amidas, compuestos de amonio cuaternario), que contienen fósforo (ésteres de ácido fosfórico) y que contienen azufre (sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo). Los cloruros de lauril-(o estearil-) dimetilbencilamonio también son adecuados como antiestáticos para materiales textiles o como aditivo para agentes de lavado, consiguiéndose adicionalmente un efecto de avivamiento.

Para mejorar la capacidad de absorción de agua, la re-humectabilidad de los materiales textiles tratados y para facilitar el planchado de los materiales textiles tratados pueden emplearse derivados de silicona. Estos mejoran adicionalmente el comportamiento de eliminación por enjuagado de agentes de lavado o de limpieza gracias a sus propiedades inhibitoras de espuma. Son derivados de silicona preferidos, 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. Son siliconas preferidas polidimetilsiloxanos que, dado el caso, pueden estar derivatizados y entonces tienen funcionalidad amino o están cuaternizados o que presentan enlaces Si-OH, Si-H y/o Si-Cl. Otras siliconas preferentes son los polisiloxanos modificados con poli(óxido de alquileo), es decir, polisiloxanos que presentan por ejemplo polietilenglicoles así como los dimetilpolisiloxanos modificados con poli(óxido de alquileo).

Finalmente, de acuerdo con la invención se pueden emplear también absorbedores UV que se fijan sobre los materiales textiles tratados y que mejoran la resistencia a la luz de las fibras. Los compuestos que presentan estas propiedades deseadas son, por ejemplo, los compuestos eficaces mediante desactivación sin radiación y derivados de la benzofenona con sustituyentes en posición 2 y/o 4. Además también son adecuados benzotriazoles sustituidos, acrilatos sustituidos con fenilo en posición 3 (derivados de ácido cinámico), dado el caso con grupos

ciano en posición 2, salicilatos, complejos de Ni orgánicos así como sustancias naturales, tales como umbeliferona y el ácido urocánico propio del cuerpo.

5 Los hidrolizados de proteína, a causa de su efecto de cuidado de las fibras, son otras sustancias activas preferentes en el marco 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 la degradación catalizada por ácido, base o enzima de proteínas (albúminas). De acuerdo con la invención, se pueden emplear hidrolizados de proteína de origen tanto vegetal como animal. Son hidrolizados de proteína animales, por ejemplo, hidrolizados de proteína de elastina, colágeno, queratina, seda, lactosa que pueden estar presentes 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, almendra, arroz, guisantes, patata y trigo. A pesar de que se prefiera el empleo de los hidrolizados de proteína como tales, en su lugar se pueden emplear dado el caso también mezclas de aminoácidos obtenidas de otro modo o aminoácidos individuales tales como, por ejemplo, arginina, lisina, histidina o ácido piroglutámico. Asimismo es posible el empleo de derivados de los hidrolizados de proteína, por ejemplo, en forma de sus productos de condensación de ácido graso.

10

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de una unidad de dosificación de agente de lavado o de limpieza que comprende las etapas:
- 5 a) facilitación de un cuerpo de moldeo de agente de lavado o de limpieza en forma de una pastilla anular con una cavidad con al menos dos áreas de abertura;
- 10 b) cierre de un área de abertura de la cavidad con un recipiente soluble en agua prefabricado, cargado y cerrado, producido mediante embutición profunda, que se encuentra en la concavidad de una matriz de embutición profunda, al aplicarse el cuerpo de moldeo de agente de lavado o de limpieza sobre el recipiente soluble en agua y al adaptarse, a este respecto, en una depresión que rodea a la concavidad de embutición profunda;
- 10 c) relleno de la cavidad con una composición con actividad de lavado o de limpieza.
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la unidad de dosificación de agente de lavado o de limpieza y el recipiente prefabricado se unen mediante una unión adherente, preferentemente por una unión adherente, de retención, de encaje rápido o de enchufe.
- 20 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que el cuerpo de moldeo de agente de lavado o de limpieza y el recipiente prefabricado se unen entre sí con adherencia mediante la acción de una herramienta de sellado preferentemente calentada.
- 25 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que en el caso del recipiente soluble en agua prefabricado y cargado se trata de un recipiente de embutición profunda o un recipiente de moldeo por inyección.
- 30 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el recipiente soluble en agua prefabricado, cargado y cerrado está cargado con una composición con actividad de lavado o de limpieza fluida, preferentemente una composición con actividad de lavado o de limpieza líquida o en forma de gel.
- 35 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la cavidad en la etapa c) se carga con una composición con actividad de lavado o de limpieza fluida, preferentemente una composición con actividad de lavado o de limpieza sólida.
- 40 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que en otra etapa d) se sellan la otra o las otras áreas de abertura de la cavidad.
- 45 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado por que el sellado de la otra o las otras áreas de abertura en la etapa d) se realiza mediante una lámina soluble en agua u otro recipiente soluble en agua prefabricado, cargado y cerrado mediante unión adherente de la lámina soluble en agua o del otro recipiente prefabricado y cargado soluble en agua con el cuerpo de moldeo de agente de lavado o de limpieza.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que la lámina soluble en agua o el otro recipiente soluble en agua prefabricado, cargado y cerrado con el cuerpo de moldeo de agente de lavado o de limpieza se unen entre sí con adherencia mediante la acción de una herramienta de sellado preferentemente calentada.