

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **3 014 170**

(51) Int. Cl.:

**C11D 17/04** (2006.01)  
**C11D 3/37** (2006.01)  
**C11D 3/33** (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.01.2018 PCT/EP2018/051665**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **02.08.2018 WO18138121**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.01.2018 E 18701336 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2025 EP 3574075**

---

(54) Título: **Cuerpo moldeado y procedimiento para su fabricación**

(30) Prioridad:

**24.01.2017 DE 102017201096**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.04.2025**

(73) Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.00%)  
Henkelstraße 67  
40589 Düsseldorf, DE**

(72) Inventor/es:

**KURTH, OLIVER;  
BELLOMI, LUCA;  
VOCKENROTH, INGA KERSTIN;  
DRIESCH, VON DEN KARL-JOSEF y  
DORRA, KLAUS**

(74) Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 3 014 170 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

Cuerpo moldeado y procedimiento para su fabricación

5 La presente invención se refiere a un cuerpo moldeado fabricado mediante un procedimiento de fundición, a un detergente o producto de limpieza que incluye el cuerpo moldeado, a un procedimiento para la fabricación del cuerpo moldeado y del detergente o producto de limpieza, así como a su uso.

10 Cada vez es más habitual que los detergentes o productos de limpieza se presenten en porciones preconfeccionadas para que el consumidor pueda dosificarlos fácilmente. En este caso, se han impuesto las formas de presentación en bolsitas o comprimidas en forma de pastilla.

15 Las pastillas suelen tener dos fases, una de las cuales es una zona de la pastilla separada espacialmente y diferenciable de modo visual por el consumidor. De este modo, los componentes de un detergente o producto de limpieza que pueden ser incompatibles entre sí pueden separarse, lo que permite lograr la estabilidad de almacenamiento sin perder el efecto de limpieza.

20 Sin embargo, la fabricación de formas comprimidas puede ser problemática, sobre todo si la formulación contiene componentes higroscópicos. Las formulaciones así obtenidas ya no pueden comprimirse para formar un comprimido estable.

25 El documento EP 1 923 456 A1 describe la fabricación de cuerpos moldeados mediante moldeo por inyección como alternativa a la fabricación de pastillas como cuerpos moldeados compactados. Sin embargo, estos presentan una solubilidad que no garantiza que puedan disolverse completamente durante la limpieza mecánica de la vajilla.

Las solicitudes de patente WO2005019401 A1 y WO2005019402 A1 describen detergentes o productos de limpieza que pueden fabricarse mediante un proceso de colado.

30 En la solicitud WO2004085596 A1, se describen detergentes o productos de limpieza que contienen una dispersión de partículas sólidas en un agente dispersante.

35 La presente invención tiene por objeto proporcionar un detergente o producto de limpieza proporcionado que evite al menos en gran medida las desventajas de las formas de suministro conocidas en el estado de la técnica.

40 Sorprendentemente, se ha demostrado que un cuerpo moldeado fabricado mediante un procedimiento de fundición presenta propiedades especialmente buenas y puede utilizarse en un detergente o producto de limpieza. En una primera forma de realización, por lo tanto, la tarea en la que se basa la presente invención se resuelve mediante un cuerpo moldeado fabricado mediante un procedimiento de fundición para un detergente o producto de limpieza que contiene menos del 0,1 % en peso de fosfato, que se caracteriza por tener al menos un portador que se funde a una temperatura de 70 °C o menos y que es sólido a temperatura ambiente (20 °C), y al menos una sustancia activa en polvo o granulada, en la que la sustancia activa es un agente complejante seleccionado del grupo de los ácidos aminocarboxílicos y sus sales, que son el ácido metilglicindiacético (MGDA) o sus sales, el ácido glutamindiacético (GLDA) o sus sales o el ácido etilendiamindiacético o sus sales (EDDS).

45 Si en la presente solicitud se mencionan temperaturas, estas se refieren a una presión estándar de 1 bar. Si se mencionan estados de agregación sin más indicaciones, se refieren a la temperatura ambiente, es decir, a una temperatura de 20 °C y también a una presión estándar de 1 bar.

50 Estos y otros aspectos, características y ventajas de la invención serán evidentes para el experto en el estudio de la siguiente descripción detallada y de las reivindicaciones. Cada característica de un aspecto de la invención puede utilizarse en cualquier otro aspecto de la invención. Además, es evidente que los ejemplos aquí contenidos tienen por objeto describir e ilustrar la invención, pero no limitarla, y en particular la invención no se limita a estos ejemplos. Todos los porcentajes son, a menos que se indique lo contrario, porcentajes en peso. Los intervalos numéricos indicados en el formato "de x a y" incluyen los valores mencionados. Si se indican varios intervalos numéricos preferidos en este formato, es evidente que también se incluyen todos los intervalos que resultan de la combinación de los distintos puntos finales. "Al menos uno" o "por lo menos uno", tal como se utiliza en la presente, se refiere a 1 o más, por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o más.

55 Mientras que, en el estado de la técnica como, por ejemplo, en el documento EP 1 923 456 A1, se describen cuerpos moldeados que se fabrican mediante moldeo por inyección, sorprendentemente se ha demostrado que los cuerpos moldeados fabricados mediante fundición presentan claras ventajas sobre los descritos en el estado de la técnica.

- Mientras que los cuerpos moldeados fabricados mediante moldeo por inyección tienen tiempos de disolución de entre 22 y 50 minutos a una temperatura precalentada de 50 °C, los cuerpos moldeados según la presente invención, que se fabrican mediante el procedimiento de fundición, son solubles en menos de 20 minutos, en particular en menos de 15 minutos, en los procesos de lavado habituales. Si, como en el estado de la técnica en forma del documento EP 1 923 456 A1, se utiliza también en este caso una máquina precalentada, la solubilidad, o el tiempo hasta que se alcanza la solubilidad, es en total inferior a 15 minutos. En un ciclo de lavado normal, en el que primero se enjuaga con agua fría y la temperatura no se alcanza hasta el transcurso del proceso de enjuague, la solubilidad es inferior a 20 minutos y, en particular, de 18 minutos o menos. El tiempo de disolución o desintegración indica el período de tiempo durante el cual el cuerpo moldeado se disuelve en su mayor parte en el agua de lavado. Los cuerpos moldeados según la invención tienen un tiempo de desintegración de entre 0 y 30 minutos, en particular de entre 1 y 20 minutos, preferiblemente de entre 5 y 15 minutos.
- En el moldeo por inyección (proceso de moldeo por inyección), tal como se describe en el estado de la técnica, los materiales contenidos en el futuro cuerpo moldeado se licuan primero y luego se introducen a presión en un molde que puede cerrarse y que determina la forma final del cuerpo moldeado. La presión necesaria para ello es de 50 a 200 bares. Además, el tamaño de las partículas de los sólidos que pueda haber debe ser limitado para que puedan ser procesados en un dispositivo de moldeo por inyección. Los tamaños de partícula que, según el estado de la técnica, todavía pueden ser procesados sin que se produzca abrasión en el dispositivo de moldeo por inyección y, en particular, en las boquillas, están en el intervalo de 50 µm a 2000 µm. Sin embargo, la unidad de inyección/boquilla de inyección existente para generar las presiones necesarias se desgasta debido a las partículas sólidas, por lo que el proceso de moldeo por inyección implica un gran esfuerzo técnico y un coste elevado.
- Por el contrario, la presente invención ofrece cuerpos moldeados en los que, debido al proceso de fabricación, no hay ninguna limitación en cuanto al tamaño de las partículas de las sustancias activas sólidas contenidas en el cuerpo moldeado. Solo el aspecto visual del producto final y, en su caso, la forma del cuerpo moldeado limitan aquí el tamaño de las partículas. En los cuerpos moldeados según la invención, se fabrica una masa fundida calentando un material de soporte fundible. Este material de soporte se calienta hasta una temperatura en la que es fluido y puede mezclarse con la sustancia activa. Normalmente se alcanzan temperaturas de 70 °C o menos, preferiblemente de 40 °C a 70 °C. La mezcla fluida obtenida puede procesarse a temperatura ambiente vertiéndola en un molde adecuado sin necesidad de aplicar presión. De acuerdo con la invención, se puede producir un cuerpo moldeado con un alto contenido de sustancia activa sin necesidad de aplicar presión durante la fabricación.
- Además, el moldeado en el procedimiento de fundición de acuerdo con la invención es más flexible que en el moldeo por inyección. Mientras que el moldeo por inyección requiere un molde que se puede cerrar y que se llena a presión, el moldeo por colada permite llenar un molde abierto, lo que ofrece una mayor variedad de formas posibles. Además, el molde no tiene que soportar ninguna presión especial durante el proceso de colada, ya que esta solo corresponde a la presión ambiental y a la presión resultante del peso de la masa fundida.
- Por lo tanto, el cuerpo moldeado según la presente invención presenta propiedades claramente mejoradas en comparación con el estado de la técnica. Además, puede fabricarse en diferentes dimensiones mediante la elección de un molde adecuado. Por ejemplo, según la presente invención, es posible que el cuerpo moldeado sea una estructura tridimensional con cualquier forma. Sin embargo, según la invención, es preferible que el cuerpo moldeado no tenga cavidades, o que tenga 1, 2, 3 o más, especialmente 1, 2 o 3, y de especial preferencia, 1 o 2. En estas cavidades se pueden introducir, según sea necesario y el uso deseado, otros componentes de la fórmula de un detergente o limpiador. Las cavidades múltiples permiten separar los principios activos que, por ejemplo, no son compatibles entre sí durante el almacenamiento, de modo que se obtiene un producto con una estabilidad de almacenamiento mejorada en comparación con las pastillas convencionales.
- Si el cuerpo moldeado tiene una o varias cavidades, en el caso de una cavidad existen nervios en el borde y, en el caso de varias cavidades, existen nervios entre las distintas cavidades que forman las cavidades respectivas. El ancho del nervio es preferiblemente de entre 1 mm y 4 mm, especialmente de entre 1 mm y 2 mm. Los anchos de nervio más pequeños provocan inestabilidad en las cavidades. Los anchos de nervio más grandes dan lugar a un aspecto antiestético. Además, las cavidades en sí están definidas por un volumen muy pequeño, de modo que solo se podrían introducir pequeñas cantidades de otros componentes de la receta.
- El volumen total del cuerpo moldeado es preferiblemente de 12 a 25 ml, en particular de 15 a 20 ml. Esto incluye el volumen de las cavidades, si las hubiera, de modo que el volumen total define la extensión total del cuerpo moldeado.
- Si el cuerpo moldeado presenta una cavidad, el volumen de la misma será preferiblemente de 5 ml a 8 ml, en particular de 6 ml a 7 ml. Si el cuerpo moldeado presenta dos cavidades, estas pueden ser del mismo

- 5 tamaño o de tamaños diferentes. Se prefieren los tamaños diferentes. El volumen de la primera cavidad es preferiblemente de 1 ml a 3 ml y, en particular, de 1,5 ml a 2,5 ml. El volumen de la segunda cavidad está preferiblemente en el intervalo de 3 ml a 6 ml, en particular de 4 ml a 5 ml. La relación entre los volúmenes de la primera y la segunda cavidad está preferiblemente en el intervalo de 1:1 a 1: 4 y, en particular, de 1:2 a 1:3. La relación entre los volúmenes de las cavidades (volumen total de todas las cavidades) y el volumen total del cuerpo moldeado es preferiblemente de 1:1 a 1:4, en particular de 1:2 a 1:3 o de 1:2,5.
- 10 El cuerpo moldeado contiene al menos un material de soporte que se puede fundir a una temperatura de 70 °C o menos y que es sólido a temperatura ambiente. En el material de soporte fundido se pueden incorporar una o varias sustancias activas en forma de polvo o granuladas. A partir de la masa fundida así obtenida, se obtiene el cuerpo moldeado según la invención mediante un procedimiento de fundición. La proporción de material de soporte fundible se sitúa en particular en el intervalo del 10 % al 40 % en peso, preferiblemente del 20 % al 30 % en peso, con respecto al peso total del cuerpo moldeado. La proporción de sustancia activa en polvo o granulada se sitúa en particular en el intervalo del 50 % al 90 % en peso, preferiblemente del 60 % al 70 % en peso, también en relación con el peso total del cuerpo moldeado.
- 15 Una suspensión adecuada de material de soporte y sustancia activa puede verterse en casi cualquier forma para satisfacer las exigencias estéticas del consumidor, pero también para excluir de la misma componentes de la fórmula sensibles a la temperatura, como enzimas, activadores de blanqueo, agentes blanqueadores o materiales de soporte como los percarbonatos. Estos pueden introducirse en una o varias cavidades, si las hay.
- 20 La masa de colado en forma de suspensión (masa fundida) o el cuerpo de colado obtenido como cuerpo moldeado deben cumplir ciertos requisitos. Por ejemplo, la fluidez de la masa fundida, es decir, de la masa de colado, debe ser tal que pueda introducirse en un molde adecuado. Las cantidades de material de soporte fundible y de sustancia activa deben elegirse de tal manera que se cumpla exactamente este requisito. Si hay una proporción demasiado alta de sustancia activa sólida, esta puede influir en la fluidez y en los posibles anchos de las barras en el molde. También pueden producirse efectos de contracción en el volumen con diferentes tamaños. Además, la sustancia activa sólida o granulada debe tener un tamaño de partícula tal que la influencia en el aspecto de la superficie y la solubilidad sea lo más baja posible. El material de soporte fundible, por su parte, influye en la dureza, estabilidad y resistencia del cuerpo moldeado. Influye en la solubilidad del cuerpo moldeado y en el contenido de sustancia activa.
- 25 El tiempo de endurecimiento de la masa fundida no es relevante para su posterior uso como pieza moldeada. Sin embargo, el endurecimiento debe ser tal que permita una producción rentable en grandes cantidades. El tiempo de endurecimiento de la masa fundida, es decir, de la masa fundida en el molde correspondiente, se sitúa preferiblemente en el intervalo de 1 a 20 minutos, en particular de 1 a 15 minutos y especialmente de 1 a 10 minutos. Pueden producirse tiempos de endurecimiento más largos si el molde no tiene cavidad. En el caso de una o varias cavidades, el tiempo de endurecimiento debería estar preferiblemente en el intervalo de 1 a 15 minutos, y en particular de 5 a 10 minutos.
- 30 35 40
- 45 Sorprendentemente, se ha demostrado que el procedimiento de fundición permite obtener una solubilidad del cuerpo moldeado en agua que no puede lograrse con otros procedimientos de fabricación de cuerpos moldeados. Esto permite una rápida disponibilidad de todos los componentes de la fórmula, lo que a su vez es necesario para una amplia gama de servicios de limpieza.
- 50 La estabilidad de los cuerpos moldeados fabricados mediante el procedimiento de fundición tampoco supone ninguna desventaja con respecto a la tecnología actual. Dependiendo de la composición exacta, el cuerpo moldeado según la invención presenta preferiblemente una resistencia de 80 a 200 N, en particular de 100 a 180 N. La resistencia es la dureza a la rotura del cuerpo moldeado en N, independientemente del número de cavidades.
- 55 La dureza de rotura de los cuerpos moldeados puede medirse con los medidores de fuerza habituales, como el Chatillon TCM 201-M (Wagner Instruments, Greenwich, EE. UU.), y con las células de carga adecuadas, como el PCE FG 200 (PCE Deutschland GmbH, Meschede, Alemania). Para ello, el cuerpo moldeado que se va a examinar se coloca sobre una superficie (normalmente un mandril redondo con un diámetro de unos 8 mm) y se corta desde arriba con una cuña (normalmente con un ancho de unos 30 mm) hasta que el cuerpo moldeado se rompe. El avance suele ser de 25 mm/min.
- 60 65
- Además, se ha demostrado sorprendentemente que los cuerpos moldeados conservados con envases solubles en agua no se adhieren fuertemente. En una forma de realización preferida, el cuerpo moldeado sigue teniendo un revestimiento soluble en agua, en particular en forma de película soluble en agua. Esta puede aplicarse alrededor del cuerpo moldeado en su conjunto. Si este cuerpo moldeado presenta cavidades, la lámina hidrosoluble puede cubrir únicamente las cavidades, de modo que estas actúen como una especie de cierre. Se ha demostrado que el cuerpo moldeado de acuerdo con la presente invención presenta propiedades antiadherentes frente a las láminas hidrosolubles correspondientes y, en particular, frente a las que contienen alcohol polivinílico (PVA), lo que permite mejorar la capacidad de producción.

De acuerdo con la invención, el cuerpo moldeado puede contener uno o varios materiales de soporte fundibles. El material de soporte fundible se selecciona especialmente de entre polímeros, xilitol, 2-etil-2-hidroximetil-1,3-propanodiol (EHPD), tensioactivos no iónicos y mezclas de estos. Los polímeros adecuados son, en particular, polialquilenglicoles, polivinilpirrolidonas, copolímeros de vinilpirrolidona y ésteres de vinilo y/o éteres de celulosa, siendo los polialquilenglicoles polímeros especialmente preferidos. En una forma de realización preferida, el material de soporte fundible se selecciona, por lo tanto, de polialquilenglicoles, xilitol, 2-etil-2-hidroximetil-1,3-propanodiol (EHPD), tensioactivos no iónicos, así como mezclas de estos; por lo tanto, el material de soporte fundible especialmente preferido se selecciona de polialquilenglicoles, 2-etil-2-hidroximetil-1,3-propanodiol (EHPD), tensioactivos no iónicos, así como mezclas de estos. Los cuerpos moldeados especialmente preferidos según la invención contienen como portador fundible al menos un polímero no iónico y/o preferiblemente un polialquilenglicol, preferiblemente un polietilenglicol y/o un polipropilenglicol. A continuación se describen con más detalle los tensioactivos no iónicos preferidos como excipientes fundibles, así como los polímeros preferidos y, dentro de estos, los polialquilenglicoles preferidos.

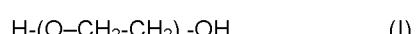
Como tensioactivos no iónicos pueden utilizarse los tensioactivos no iónicos habituales conocidos por el experto. Sin embargo, en las formas de realización preferidas, se utilizan tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados. Una clase de tensioactivos no iónicos preferiblemente utilizables, que pueden utilizarse como tensioactivos no iónicos únicos o en combinación con otros tensioactivos no iónicos como material de soporte fundible, son los ésteres alquílicos de ácidos grasos alcoxilados, preferiblemente etoxilados o etoxilados y propoxilados.

En este contexto, se prefieren especialmente aquellos tensioactivos no iónicos que son tensioactivos no iónicos polioxialquilados con grupos terminales cerrados de acuerdo con la fórmula  $R^1O[CH_2CH_2O]_xR^2$ , en donde  $R^1$  representa residuos de hidrocarburos alifáticos o aromáticos lineales o ramificados, saturados o insaturados, hidrocarburos alifáticos o aromáticos con 2 a 30 átomos de carbono, preferiblemente con 4 a 22 átomos de carbono, y  $R^2$  representa hidrocarburos alifáticos o aromáticos lineales o ramificados, saturados o insaturados, con 1 a 30 átomos de carbono, y en donde  $x$  representa valores entre 1 y 80, preferiblemente valores entre 15 y 50 y especialmente valores entre 20 y 25. Son especialmente preferibles los etoxilatos de alcohol graso con grupos terminales cerrados, en los que  $R^1$  representa un grupo alquilo lineal o ramificado  $C_{12-20}$ , en particular un radical alquilo  $C_{16-18}$  lineal o ramificado, y/o  $R^2$  representa un radical alquilo  $C_{4-22}$  lineal o ramificado, preferiblemente un radical alquilo  $C_{4-14}$ , más preferiblemente un radical alquilo  $C_{6-12}$ , en particular un radical alquilo  $C_{8-10}$  lineal o ramificado.

En otra forma de realización, los tensioactivos no iónicos polioxialquilados con grupos terminales cerrados descritos con anterioridad como material de soporte fundible se combinan con otro tensioactivo del grupo de los tensioactivos no iónicos polioxialquilados sin grupos terminales cerrados de acuerdo con la fórmula  $R^1O[CH_2CR^3HO_xH]$ , en donde  $R^1$  representa grupos hidrocarburos alifáticos o aromáticos lineales o ramificados, saturados o insaturados, hidrocarburos alifáticos o aromáticos con 2 a 30 átomos de carbono, preferiblemente con 4 a 22 átomos de carbono, cada  $R^3$  representa independientemente H,  $CH_3$  o  $CH_2-CH_3$ , preferiblemente H o  $CH_3$ , y  $x$  representa valores entre 1 y 80, preferiblemente valores entre 15 y 50 y especialmente valores entre 20 y 25. Se prefieren especialmente los etoxilatos de alcohol graso o los etoxipropoilatos de alcohol graso, en los que  $R^1$  representa un grupo alquilo lineal o ramificado de  $C_{12-20}$ , en particular un grupo alquilo lineal o ramificado de  $C_{16-18}$ .

Por lo general, los tensioactivos no iónicos utilizados como materiales de soporte fundibles tienen un punto de fusión superior a la temperatura ambiente. Son especialmente preferibles los tensioactivos no iónicos con un punto de fusión superior a 25 °C, preferiblemente entre 40 °C y 70 °C.

Los polímeros adecuados son, por ejemplo, aquellos que se mencionan en la página 3 a 7 del documento WO 2004/085592 A1 como agentes dispersantes, a los que se hace referencia expresa en el presente documento. Se prefieren especialmente los polialquilenglicoles descritos en las páginas 6 y 7. Como polialquilenglicoles se consideran especialmente los polietilenglicoles y los polipropilenglicoles. Polímeros de etilenglicol que corresponden a la fórmula general I:

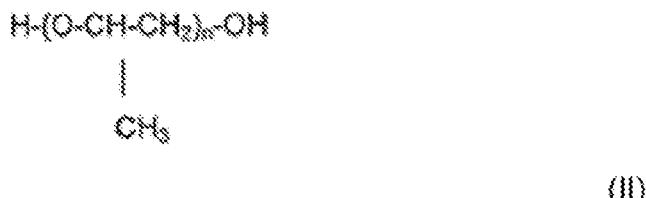


en donde n puede adoptar valores entre 1 (etilenglicol) y varios miles. Existen varias nomenclaturas para los polietilenglicoles que pueden llevar a confusión. Técnicamente, lo habitual es indicar el peso molecular relativo medio seguido de la abreviatura "PEG", de modo que "PEG 200" caracteriza un polietilenglicol con un peso molecular relativo de entre 190 y 210 aproximadamente. Para los ingredientes cosméticos se utiliza otra nomenclatura en la que la abreviatura PEG va precedida de un guion y seguida de un número que corresponde al número n de la fórmula (I) mencionada con anterioridad. De acuerdo con esta nomenclatura (la denominada nomenclatura INCI, CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5<sup>a</sup> edición, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997), se pueden utilizar, por ejemplo, PEG-4, PEG-6, PEG-8, PEG-9, PEG-10, PEG-12, PEG-14 y PEG-16. Los polietilenglicoles están disponibles comercialmente, por ejemplo, con los nombres comerciales Carbowax® PEG 200 (Union

Carbide), Emkapol® 200 (ICI Americas), Lipoxol® 200 MED (HÜLS America), Polyglycol® E-200 (Dow Chemical), Alkapol® PEG 300 (Rhone-Poulenc), Lutrol® E300 (BASF), así como los nombres comerciales correspondientes con números más altos. El peso molecular relativo medio de los polialquilenglicoles utilizados con preferencia se sitúa preferiblemente entre 200 y 36 000, preferiblemente entre 200 y 6000 y de especial preferencia entre 300 y 5000. Especialmente preferido es el PEG con un peso molecular relativo medio de 1500 a 6000, en particular de 3000 a 5000.

Los polipropilenglicoles (abreviatura PPG) son polímeros del propilenglicol que se corresponden con la fórmula general II:

10



en donde n puede tomar valores entre 1 (propilenglicol) y varios miles. Los di-, tri- y tetrapropilenglicoles, es decir, los representantes con n = 2, 3 y 4 en la fórmula II, son especialmente importantes desde el punto de vista técnico.

Los cuerpos moldeados especialmente preferidos según la presente invención contienen como material de soporte fundible al menos un polímero no iónico, preferiblemente un polialquilenglicol, preferiblemente un polietilenglicol y/o un polipropilenglicol, siendo especialmente preferible que el porcentaje en peso del polietilenglicol respecto al peso total de los excipientes fundibles esté preferiblemente comprendido entre el 10 y el 90 % en peso, de especial preferencia, entre el 30 y el 80 % en peso y especialmente entre el 50 y el 70 % en peso. Son especialmente preferibles los cuerpos moldeados según la invención en los que el material de soporte fundible está compuesto en más de un 92 % en peso, preferiblemente en más de un 94 % en peso, de especial preferencia, en más de un 96 % en peso, de especial preferencia, en más de un 98 % en peso y especialmente en un 100 % en peso de un polialquilenglicol, preferiblemente polietilenglicol y/o polipropilenglicol, pero especialmente polietilenglicol. Los excipientes fundibles que contienen polietilenglicol y polipropilenglicol presentan preferiblemente una relación de peso entre polietilenglicol y polipropilenglicol de entre 40: 1 y 1:2, preferiblemente entre 20:1 y 1:1, de especial preferencia, entre 10:1 y 1,5:1 y en particular entre 7:1 y 2:1.

30

Además de la sustancia activa según la invención, el cuerpo moldeado también puede contener una o varias sustancias activas diferentes. Puede tratarse de componentes habituales en detergentes o productos de limpieza que pueden procesarse a temperaturas de hasta 70 °C de forma estable y sin pérdida de eficacia. La otra sustancia activa en polvo o granulada se selecciona especialmente de tensioactivos, en particular tensioactivos no iónicos, estabilizadores, agentes estructurantes, tampones, inhibidores de corrosión, portadores de álcalis y mezclas de estos. Estas sustancias activas también pueden introducirse en cavidades existentes como componente de la fórmula de un detergente o limpiador según la invención y, en este contexto, también se explican. A continuación se describen los compuestos especialmente preferidos como sustancias activas para el cuerpo moldeado.

40

El contenido total de tensioactivos de los cuerpos moldeados según la invención se encuentra en el intervalo de 2 a 25 % en peso, en particular de 5 a 20 % en peso, preferiblemente de 10 a 15 % en peso, en relación con el peso total del cuerpo moldeado. Esto incluye tensioactivos que contienen como sustancia activa un portador fundible y líquido.

45

La sustancia activa que, según la presente invención, debe incluirse obligatoriamente, es un agente complejante seleccionado del grupo de los ácidos aminocarboxílicos y sus sales, que puede ser ácido metilglicindiacético (MGDA) o sus sales, ácido glutámico diacético (GLDA) o sus sales o ácido etilendiamindiacético o sus sales (EDDS). De acuerdo con una forma de realización preferida, el agente complejante es el ácido metilglicindiacético.

50

Los materiales de estructura adecuados son los silicatos, disilicatos, silicatos de aluminio (en particular zeolitas), sales de ácidos orgánicos dicarboxílicos y policarboxílicos, así como mezclas de estas sustancias. Entre los materiales de estructura se encuentran, en particular, carbonatos, citratos, fosfonatos, materiales de estructura orgánicos y silicatos y disilicatos. De acuerdo con la invención, los excipientes orgánicos adecuados son, por ejemplo, los ácidos policarboxílicos (policarboxilatos) que pueden utilizarse en forma de sus sales de sodio, entendiéndose por ácidos policarboxílicos aquellos ácidos carboxílicos que contienen más de una, en particular de dos a ocho, preferiblemente de dos a seis, en particular dos, tres, cuatro o cinco funciones ácidas en toda la molécula. Los ácidos policarboxílicos pueden llevar otros grupos funcionales,

como grupos hidroxilo o amino. Las sales preferidas son las sales de los ácidos policarboxílicos como el ácido cítrico, el ácido adípico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido tartárico, el ácido glucurónico, el ácido glucurónico-N-metilglucurónico y mezclas de estos. Otros materiales estructurales orgánicos adecuados son los policarboxilatos poliméricos (polímeros orgánicos con un gran número de funciones carboxilato en la macromolécula, en particular más de diez), poliaspartatos, poliacetales y dextrinas.

5

Además de su efecto de formación, los ácidos libres también tienen la propiedad típica de ser componentes acidificantes y, por lo tanto, pueden utilizarse para ajustar un valor de pH más bajo si se desea. En este sentido, cabe mencionar en particular el ácido cítrico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido glucónico y cualquier mezcla de estos.

10

Se prefiere especialmente el uso de carbonato(s) y/o bicarbonato(s), preferiblemente carbonato(s) alcalino(s), especialmente carbonato sódico (sosa), así como citratos (en forma de dihidrato o anhidro).

15

Los portadores alcalinos preferidos adecuados son los carbonatos de metales alcalinos, en particular el carbonato de sodio. Como inhibidores de la corrosión, son especialmente preferibles las sales de zinc, en particular el acetato de zinc.

20

Los tensioactivos adecuados son, en particular, los tensioactivos no iónicos, que se describen a continuación. Como sustancias activas, los tensioactivos no iónicos adecuados son, por ejemplo, los alquilglicósidos de fórmula general RO(G)<sub>x</sub>, en la que R corresponde a un resto alifático primario de cadena lineal o ramificado con metilo, en particular ramificado con metilo en la posición 2, con 8 a 22, preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono, y G es el símbolo que representa una unidad de glucosa con 5 o 6 átomos de carbono, preferiblemente glucosa. El grado de oligomerización x, que indica la distribución de monoglicósidos y oligoglicósidos, es un número arbitrario entre 1 y 10; preferiblemente x es de 1,2 a 1,4.

25

También pueden ser adecuados los tensioactivos no iónicos del tipo de los óxidos de amina, por ejemplo, el óxido de N-cocoalquilo-N,N-dimetilamino y el óxido de N-seboalquilo-N,N-dihidroxietilamino, y las alcanolamidas de ácidos grasos. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos no debe superar preferiblemente la de los alcoholes grasos etoxilados, en particular no debe superar la mitad de estos.

30

Otros tensioactivos adecuados son los polihidroxiácidos grasos amida conocidos como PHFA.

35

Sin embargo, se utilizan preferiblemente como sustancia activa los tensioactivos no iónicos de baja espuma, en particular los tensioactivos no iónicos de baja espuma alcoxilados, sobre todo etoxilados. Los cuerpos moldeados contienen preferiblemente como sustancia activa tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados.

40

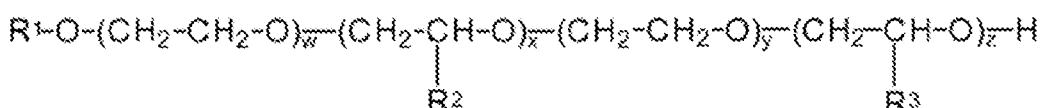
Una clase de tensioactivos no iónicos que pueden utilizarse solos o en combinación con otros tensioactivos no iónicos son, por lo tanto, los ésteres alquílicos de ácidos grasos alcoxilados, preferiblemente etoxilados o etoxilados y propoxilados, preferiblemente con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena alquílica.

45

Los tensioactivos que se utilizan preferiblemente como sustancias activas pertenecen a los grupos de los alcoholes primarios etoxilados y de las mezclas de estos tensioactivos con tensioactivos de estructura más compleja, como los tensioactivos de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (PO/EO/PO). Estos niotensioactivos (PO/EO/PO) se caracterizan por su buen control de la espuma.

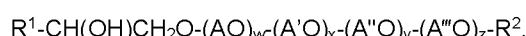
50

Los niotensioactivos adecuados son aquellos que contienen unidades alternas de óxido de etileno y óxido de alquieno. Entre estos, se prefieren los tensioactivos con bloques EO-AO-EO-AO, en los que se unen de uno a diez grupos EO o AO antes de que siga un bloque de los otros grupos. En este caso, los tensioactivos no iónicos de la fórmula general



55

en donde R<sup>1</sup> representa un grupo alquilo o alquenilo en C<sub>6-24</sub>, lineal o ramificado, saturado o monoinsaturado o poliinsaturado; cada grupo R<sup>2</sup> o R<sup>3</sup> se seleccionan de forma independiente entre -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y los índices w, x, y, z representan de forma independiente números enteros del 1 al 6. De estos, se prefieren especialmente los tensioactivos no iónicos que tienen un grupo alquilo C<sub>9-5</sub> 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. Los tensioactivos no iónicos preferidos son aquellos de la fórmula general



en la que

– R<sup>1</sup> representa un grupo alquilo o alquenilo en C<sub>6-24</sub> lineal o ramificado, saturado o monoinsaturado o poliinsaturado;

– R<sup>2</sup> representa H o un grupo hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono;

– A, A', A'' representan, independientemente unos de otros, un resto del grupo -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>), -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, – CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>),

– w, x, y y z representan valores entre 0,5 y 120, pudiendo x, y y/o z ser también 0.

Se prefieren en particular los tensioactivos poli(oxialquilados) con grupos terminales cerrados que, según la fórmula R<sup>1</sup>O[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>x</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)R<sup>2</sup>, además de un resto R<sup>1</sup>, que puede ser un resto hidrocarburo alifático o aromático lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 2 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 22 átomos de carbono, además de un resto hidrocarburo alifático o aromático, lineal o ramificado, saturado o insaturado, R<sup>2</sup>, con 1 a 30 átomos de carbono, en donde x representa valores entre 1 y 90, preferiblemente valores entre 10 y 80 y especialmente valores entre 20 y 60. Son especialmente preferibles los tensioactivos de la fórmula anterior en los que R<sup>1</sup> representa C<sub>7</sub> a C<sub>13</sub>, x representa un número natural entero de 16 a 28 y R<sup>2</sup> representa C<sub>8</sub> a C<sub>12</sub>.

También se prefieren los tensioactivos de fórmula R<sup>1</sup>O[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O]<sub>x</sub>][CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>y</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)R<sup>2</sup>, en la que R<sup>1</sup> representa un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado con 4 a 18 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R<sup>2</sup> representa un radical hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y x representa valores entre 0,5 y 1,5 así como y un valor de al menos 15.

El grupo de estos tensioactivos no iónicos incluye, por ejemplo, los éteres de hidroxialquilo de alcohol graso (PO)<sub>1</sub>-(EO)<sub>15-40</sub>-2 en C<sub>2-26</sub>, en particular también los éteres de hidroxidecilo de alcohol graso (PO)<sub>1</sub>-(EO)<sub>22</sub>-2 en C<sub>8-10</sub>. Se prefieren especialmente los tensioactivos poli(oxialquilados) con grupos terminales cerrados de la fórmula R<sup>1</sup>O[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>x</sub>[CH<sub>2</sub>CH(R<sup>3</sup>)O]<sub>y</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)R<sup>2</sup>, en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan, independientemente uno de otro, un resto hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o monoinsaturado o hidrocarburo insaturado de uno o varios átomos con 2 a 26 átomos de carbono, R<sup>3</sup> se selecciona de forma independiente de -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, pero preferiblemente es -CH<sub>3</sub>, y x e y son de forma independiente de valores entre 1 y 32, siendo especialmente preferibles los tensioactivos no iónicos con R<sup>3</sup> = -CH<sub>3</sub>– y valores para x de 15 a 32 y para y de 0,5 a 1,5.

Otros tensioactivos no iónicos preferibles son los tensioactivos no iónicos polioxialquilados con grupos terminales cerrados de la fórmula R<sup>1</sup>O[CH<sub>2</sub>CH(R<sup>3</sup>)O]<sub>x</sub>[CH<sub>2</sub>]<sub>k</sub>CH(OH)[CH<sub>2</sub>]OR<sup>2</sup>, en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan residuos de hidrocarburos lineales o ramificados, saturados o insaturados, hidrocarburos alifáticos o aromáticos lineales o ramificados, saturados o insaturados, con 1 a 30 átomos de carbono, R<sup>3</sup> representa H o un resto metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x representa valores entre 1 y 30, k y j representan valores entre 1 y 12, preferiblemente entre 1 y 5. Si el valor x ≥ 2, cada R<sup>3</sup> en la fórmula anterior R<sup>1</sup>O[CH<sub>2</sub>CH(R<sup>3</sup>)O]<sub>x</sub>[CH<sub>2</sub>]<sub>k</sub>CH(OH)[CH<sub>2</sub>]OR<sup>2</sup> puede ser diferente. R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son preferiblemente residuos de hidrocarburos alifáticos o aromáticos, lineales o ramificados, saturados o insaturados, con 6 a 22 átomos de carbono, siendo especialmente preferibles los residuos con 8 a 18 átomos de carbono. Para el resto R<sup>3</sup>, son especialmente preferibles H, -CH<sub>3</sub> o -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. Los valores especialmente preferidos para x están en el intervalo de 1 a 20, en particular de 6 a 15.

Como se ha descrito con anterioridad, cada R<sup>3</sup> en la fórmula anterior puede ser diferente si x ≥ 2. Esto permite variar la unidad de óxido de alqueno en el paréntesis angular. Por ejemplo, si x es 3, el resto R<sup>3</sup> puede seleccionarse para formar unidades de óxido de etileno (R<sup>3</sup> = H) o de óxido de propileno (R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>) que pueden unirse en cualquier orden, por ejemplo (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) y (PO)(PO)(PO). El valor 3 para x se ha elegido aquí a modo de ejemplo y puede ser mayor, aunque el intervalo de variación aumenta con valores x crecientes e incluye, por ejemplo, un gran número de grupos (EO) combinados con un pequeño número de grupos (PO), o viceversa.

Los alcoholes poli(oxialquilados) especialmente preferidos con grupos terminales cerrados de la fórmula anterior tienen valores de k = 1 y j = 1, de modo que la fórmula anterior se simplifica a R<sup>1</sup>O[CH<sub>2</sub>CH(R<sup>3</sup>)O]<sub>x</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OR<sup>2</sup>. En la última fórmula, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> tienen el significado indicado con anterioridad y x representa números del 1 al 30, preferiblemente del 1 al 20 y, en particular, del 6 al 18. Son especialmente preferibles los tensioactivos en los que los radicales R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> tienen de 9 a 14 átomos de carbono, R<sup>3</sup> representa H y x toma valores de 6 a 15.

Por último, los tensioactivos no iónicos de fórmula general R<sup>1</sup>-CH(OH)CH<sub>2</sub>O-(AO)<sub>w</sub>R<sup>2</sup>, en la que

- R<sup>1</sup> representa un grupo alquilo o alquenilo de 6 a 24 átomos de carbono, de cadena lineal o ramificada, saturado o monoinsaturado o poliinsaturado;
  - R<sup>2</sup> representa un radical hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono;
  - A representa un radical del grupo CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>), preferiblemente CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, y
  - w representa valores entre 1 y 120, preferiblemente entre 10 y 80, especialmente entre 15 y 50.
- 10 El grupo de estos tensioactivos no iónicos incluye, por ejemplo, los éteres de alcohol graso (EO)<sub>10-80</sub>–2–hidroxialquilo C<sub>4-22</sub>, en particular también los éteres de alcohol graso (EO)<sub>22</sub>–2–hidroxidecilo C<sub>8-12</sub> y los éteres de alcohol graso (EO)<sub>40-80</sub>–2–hidroxialquilo C<sub>4-22</sub>.
- 15 En diferentes formas de realización de la invención, en lugar de los éteres mixtos hidroxilados con grupos terminales cerrados definidos con anterioridad, también pueden utilizarse los correspondientes éteres mixtos hidroxilados sin grupos terminales cerrados. Estos pueden cumplir las fórmulas anteriores, pero R<sup>2</sup> es hidrógeno y R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, A, A', A'', A''', w, x, y y z son como se definen con anterioridad.
- 20 Las longitudes de cadena C indicadas, así como los grados de etoxilación o de alcoxilación de los tensioactivos no iónicos, representan valores medios estadísticos que pueden ser números enteros o fraccionarios para un producto específico. Debido a los procesos de fabricación, los productos comerciales de las fórmulas mencionadas no suelen consistir en un representante individual, sino en mezclas, lo que puede dar lugar a valores medios y, por lo tanto, a números fraccionarios tanto para las longitudes de cadena C como para los grados de etoxilación o alcoxilación.
- 25 Por supuesto, los tensioactivos no iónicos mencionados con anterioridad pueden utilizarse no solo como sustancias individuales, sino también como mezclas de dos, tres, cuatro o más tensioactivos. Por mezclas de tensioactivos no se entienden mezclas de tensioactivos no iónicos que en su totalidad se ajustan a una de las fórmulas generales mencionadas con anterioridad, sino más bien mezclas que contienen dos, tres, cuatro o más tensioactivos no iónicos que pueden describirse mediante diferentes fórmulas generales mencionadas con anterioridad.
- 30 Además del material de soporte fundible y de la sustancia activa en polvo o granulada, el cuerpo moldeado según la presente invención puede contener además uno o varios materiales de soporte líquidos. Estos se encuentran en una proporción de entre el 0 % y el 15 % en peso, en particular de entre el 2 % y el 10 % en peso, en cada caso en relación con el peso total del cuerpo moldeado. Se trata en particular de tensioactivos líquidos y, preferiblemente, de tensioactivos no iónicos líquidos a temperatura ambiente (20 °C), sustancias aromáticas o aceites perfumados.
- 35 40 La presencia de sustancias portadoras líquidas o de componentes higroscópicos como sustancia activa no es problemática según la invención. En la fabricación de comprimidos compactados, una proporción demasiado alta de componentes líquidos o higroscópicos puede hacer que los comprimidos no puedan comprimirse de forma estable. Este inconveniente se evita mediante el procedimiento y los cuerpos moldeados de la invención.
- 45 50 En otra forma de realización, la tarea en la que se basa la presente invención se resuelve mediante un detergente o producto de limpieza que contiene un cuerpo moldeado según la invención. El cuerpo moldeado puede representar por sí mismo un detergente o producto de limpieza. Sin embargo, también puede tener de 0 a 6, especialmente de 1 a 3, cavidades. La al menos una cavidad puede contener uno o varios componentes de la fórmula en polvo o granulados. Esto permite no solo separar los componentes sensibles a la temperatura que no están contenidos en el cuerpo moldeado de los componentes insensibles a la temperatura del cuerpo moldeado. Si el cuerpo moldeado tiene más de una cavidad, también es posible separar los componentes que pueden interactuar entre sí durante el almacenamiento. De acuerdo con la invención, el componente o componentes de la fórmula se seleccionan preferiblemente de entre enzimas, activadores de blanqueo, agentes blanqueadores, reguladores de pH, agentes estructurantes, colorantes, fragancias, tensioactivos (aniónicos, catiónicos, anfóteros, no iónicos), polímeros, catalizadores de blanqueo, espesantes, agentes secuestrantes, electrolitos, inhibidores de corrosión, inhibidores de corrosión de vidrio, inhibidores de espuma, colorantes, aditivos para mejorar el comportamiento de drenaje y secado, agentes desintegrantes, conservantes y portadores de perfume, así como mezclas de estos.
- 55 60 65 A continuación se explican los componentes de la fórmula y sus formas de realización preferidas, aplicándose las formas de realización preferidas también a las sustancias activas en polvo o granuladas del cuerpo moldeado, en la medida en que estén contenidas en él. A menos que se indique lo contrario, las cantidades se expresan en % en peso y se refieren al detergente o producto de limpieza en su conjunto.

Se prefiere un detergente o producto de limpieza para superficies duras, especialmente para vajilla. Se prefiere especialmente un detergente para lavavajillas. Dependiendo del uso exacto, los componentes de la fórmula pueden adaptarse a voluntad.

- 5 Como tensioactivos aniónicos, en los detergentes o productos de limpieza según la presente invención, en particular en los lavavajillas, preferiblemente en los lavavajillas automáticos, son adecuadas todas las sustancias tensioactivas aniónicas. Estos se caracterizan por un grupo aniónico que los hace solubles en agua, como por ejemplo un grupo carboxilato, sulfato, sulfonato o fosfato, y un grupo alquilo lipófilo con aproximadamente de 8 a 30 átomos de carbono. Además, la molécula puede contener grupos éter de glicol o poliglicol, grupos éster, éter y amida, así como grupos hidroxilo. Los tensioactivos aniónicos adecuados se presentan preferiblemente en forma de sales de sodio, potasio y amonio, así como de sales de mono-, di- y trialcanolamonio con 2 a 4 átomos de carbono en el grupo alcanol, pero también pueden servir como contraiones el zinc, el manganeso (II), el magnesio, el calcio o mezclas de estos.
- 10 15 Los tensioactivos aniónicos preferidos son los sulfatos de alquilo, los poliglicol éter sulfatos de alquilo y los éter carboxílicos con 10 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y hasta 12 grupos de éter glicólico en la molécula.
- 20 En lugar de los tensioactivos mencionados o junto con ellos, también pueden utilizarse tensioactivos catiónicos y/o anfóteros, como las betaina o los compuestos de amonio cuaternario. Sin embargo, es preferible no utilizar tensioactivos catiónicos y/o anfóteros.
- 25 Los agentes estructurantes adecuados (estructurantes) son los silicatos, los silicatos de aluminio (especialmente las zeolitas), las sales de ácidos orgánicos dicarboxílicos y policarboxílicos, así como las mezclas de estas sustancias. El uso de agentes estructurantes adecuados, especialmente de agentes estructurantes solubles en agua, puede ser beneficioso. Entre los agentes estructurantes se encuentran, en particular, carbonatos, citratos, fosfonatos, agentes estructurantes orgánicos y silicatos. La proporción en peso de todos los agentes estructurantes en el peso total de los medios de acuerdo con la invención es preferiblemente del 15 al 80 % en peso y, en particular, del 20 al 70 % en peso.
- 30 35 40 45 Los materiales de estructura orgánicos adecuados según la invención son, por ejemplo, los ácidos policarboxílicos (policarboxilatos) utilizables en forma de sus sales de sodio, entendiéndose por ácidos policarboxílicos aquellos ácidos carboxílicos que llevan más de una, en particular de dos a ocho, preferiblemente de dos a seis, en particular dos, tres, cuatro o cinco funciones ácidas en toda la molécula. Por lo tanto, los ácidos policarboxílicos preferidos son los ácidos dicarboxílicos, tricarboxílicos, tetracarboxílicos y pentacarboxílicos, en particular los ácidos dicarboxílicos, tricarboxílicos y tetracarboxílicos. Los ácidos policarboxílicos pueden contener otros grupos funcionales, como grupos hidroxilo o amino. Por ejemplo, ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos glucónicos (preferiblemente ácidos galactónico y glucónico), ácidos aminocarboxílicos, en particular ácidos aminodicarboxílicos, ácidos aminotricarboxílicos, ácidos aminotetracarboxílicos como, por ejemplo, el ácido nitrilotriacético (NTA), el ácido glutámico-N,N-diacético (también conocido como ácido N,N-bis(carboximetil)-L-glutámico o GLDA), el ácido metilglicindiacético (MGDA) y sus derivados, así como mezclas de estos. Las sales preferidas son las sales de ácidos policarboxílicos como el ácido cítrico, el ácido adípico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido tartárico, el GLDA, el MGDA y mezclas de estos.
- 50 Otros materiales estructurales orgánicos adecuados son los policarboxilatos poliméricos (polímeros orgánicos con un gran número de funciones carboxilato en la macromolécula, en particular más de diez), poliaspartatos, poliacetales y dextrinas.
- 55 60 Ademá de su efecto de formación, los ácidos libres también tienen típicamente la propiedad de ser componentes acidificantes y, por lo tanto, pueden utilizarse para ajustar un valor de pH más bajo si se desea. En particular, cabe mencionar el ácido cítrico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido glucónico y cualquier mezcla de estos.
- Los detergentes o productos de limpieza especialmente preferidos según la invención, en particular los detergentes para lavavajillas, preferiblemente los detergentes para lavavajillas automáticos, contienen como uno de sus principales ingredientes uno o varios sales de ácido cítrico, es decir, citratos. Estos se encuentran preferiblemente en una proporción del 2 al 40 % en peso, en particular del 5 al 30 % en peso, especialmente del 7 al 28 % en peso, especialmente del 10 al 25 % en peso, y muy especialmente del 15 al 20 % en peso, en cada caso en relación con el peso total del producto.
- También es especialmente preferible el uso de carbonato(s) y/o bicarbonato(s), preferiblemente carbonato(s) alcalino(s), especialmente carbonato sódico (sosa), en cantidades de 2 a 50 % en peso, preferiblemente de 4 a 40 % en peso y, en particular, de 10 a 30 % en peso, —%, de especial preferencia, del 10 al 24 % en peso, en cada caso referido al peso del producto.

- Los detergentes o productos de limpieza especialmente preferidos según la invención, en particular los detergentes para lavavajillas, preferiblemente los detergentes para lavavajillas automáticos, se caracterizan por contener al menos dos agentes estructurantes del grupo de los silicatos, fosfonatos, carbonatos, ácidos aminocarboxílicos y citratos, en los que el porcentaje en peso de estos materiales estructurales, referido al peso total del detergente de acuerdo con la invención, es preferiblemente del 5 al 70 % en peso, preferiblemente del 15 al 60 % en peso y especialmente del 20 al 50 % en peso. La combinación de dos o más materiales estructurales del grupo mencionado con anterioridad ha demostrado ser ventajosa para el rendimiento de limpieza y aclarado de los detergentes inventados, en particular de los detergentes para lavavajillas, preferiblemente para lavavajillas automáticos. Además de las sustancias estructurales mencionadas aquí, también pueden contener uno o varios materiales estructurales adicionales.
- Los detergentes o productos de limpieza preferidos, en particular los lavavajillas, preferiblemente los lavavajillas a máquina, se caracterizan por una combinación de citrato y carbonato y/o bicarbonato.
- En una forma de realización especialmente preferida según la invención, se utiliza una mezcla de carbonato y citrato, en la que la cantidad de carbonato es preferiblemente del 5 al 40 % en peso, en particular del 10 al 35 % en peso, de especial preferencia, del 15 al 30 % en peso, y la cantidad de citrato es preferiblemente del 5 al 35 % en peso, en particular del 10 al 25 % en peso, de especial preferencia, del 15 al 20 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total del detergente, siendo preferible que la cantidad total de estos dos agentes estructurantes sea del 20 al 65 % en peso, en particular del 25 al 60 % en peso, preferiblemente del 30 al 50 % en peso. Además, pueden contener uno o varios aditivos más.
- Los detergentes o productos de limpieza según la invención, en particular los detergentes para lavavajillas, preferiblemente los detergentes para lavavajillas automáticos, pueden contener fosfonatos como aditivo adicional. Como compuesto fosfonato se utiliza preferiblemente un hidroxialcanofosfonato y/o un aminoalcanofosfonato. Entre los hidroxialcanofosfonatos, el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP) es de especial importancia. Como aminocalcanofosfonatos se utilizan preferiblemente el etilendiamintetrametilenfosfonato (EDTMP), el dietilentriaminopentametilenfosfonato (DTPMP) y sus homólogos superiores. Los fosfonatos se incluyen en los medios según la invención preferiblemente en cantidades de 0,1 a 10 % en peso, especialmente en cantidades de 0,5 a 8 % en peso, y muy especialmente de 2,5 a 7,5 % en peso, en cada caso en relación con el peso total del medio.
- Es especialmente preferible el uso combinado de citrato, (hidrógeno) carbonato y fosfonato. Estos pueden utilizarse en las cantidades mencionadas con anterioridad. En particular, con esta combinación se utilizan cantidades de, respectivamente, 10 a 25 % en peso de citrato, 10 a 30 % en peso de carbonato (o bicarbonato) y 2,5 a 7,5 % en peso de fosfonato, en relación con el peso total del producto.
- Otros detergentes o productos de limpieza especialmente recomendados, en particular los detergentes para lavavajillas, preferiblemente los detergentes para lavavajillas automáticos, se caracterizan por contener, además de citrato y carbonato (hidrógeno) y, en su caso, fosfonato, al menos un agente estructurante adicional sin fósforo. En particular, este se selecciona de entre los ácidos aminocarboxílicos, mientras que el otro agente estructurante sin fósforo se selecciona preferiblemente de entre el ácido metilglicindiacético (MGDA), el diacetato de ácido glutámico (GLDA), el diacetato de ácido aspártico (ASDA), hidroxietilimino diacetato (HEIDA), iminodisuccinato (IDS) y etilendiaminodisuccinato (EDDS), de especial preferencia, de MGDA o GLDA. Una combinación especialmente preferida es, por ejemplo, citrato, (hidrógeno) carbonato y MGDA, así como fosfonato si procede.
- El porcentaje en peso del otro excipiente sin fósforo, en particular el MGDA y/o el GLDA, es preferiblemente de 0 a 40 % en peso, en particular de 5 a 30 % en peso, sobre todo de 7 a 25 % en peso. Es especialmente preferible el uso de MGDA o GLDA, en particular MGDA, en forma de gránulos. Son ventajosos los gránulos de MGDA que contienen la menor cantidad de agua posible y/o que presentan una higroscopiedad menor en comparación con el polvo no granulado (absorción de agua a 25 °C, presión normal). La combinación de al menos tres, y en particular de al menos cuatro, materiales estructurales del grupo mencionado con anterioridad ha demostrado ser ventajosa para el rendimiento de limpieza y aclarado de los detergentes inventados, en particular de los detergentes para lavavajillas, preferiblemente para lavavajillas automáticos. Además, pueden contener otros materiales estructurales.
- Como sustancias orgánicas estructurales también son adecuados los policarboxilatos poliméricos, como por ejemplo las sales de metales alcalinos del ácido poliacrílico o del ácido polimetacrílico, por ejemplo aquellos con una masa molecular relativa de 500 a 70 000 g/mol. Los polímeros adecuados son, en particular, los poliacrilatos, preferiblemente con una masa molecular de 2000 a 20000 g/mol. Debido a su solubilidad superior, pueden preferirse los poliacrilatos de cadena corta de este grupo, que tienen masas moleculares de 2000 a 10000 g/mol, y preferiblemente de 3000 a 5000 g/mol.
- El contenido en el detergente o producto de limpieza según la invención, en particular en el lavavajillas, preferiblemente en el lavavajillas automático, de policarboxilatos (homo)poliméricos es preferiblemente del 0,5 al 20 % en peso, preferiblemente del 2 al 15 % en peso y, en particular, del 4 al 10 % en peso.

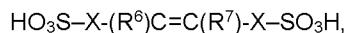
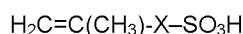
- Los detergentes o productos de limpieza según la invención, en particular los productos para el lavado de vajilla, preferiblemente los productos para el lavado de vajilla a máquina, pueden contener además como sustancia estructurante silicatos cristalinos en forma de capas de la fórmula general  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , en donde M representa sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 22, preferiblemente de 1,9 a 4, siendo especialmente preferibles los valores de x 2, 3 o 4, e y es un número de 0 a 33, preferiblemente de 0 a 20. También pueden utilizarse silicatos de sodio amorfos con un módulo  $\text{Na}_2\text{O}$ :  $\text{SiO}_2$  de 1:2 a 1:3,3, preferiblemente de 1:2 a 1:2,8 y, en particular, de 1:2 a 1:2,6, que preferiblemente son de disolución retardada y presentan propiedades de lavado secundarias.
- En determinados detergentes o productos de limpieza según la presente invención, en particular en detergentes para lavavajillas, preferiblemente en detergentes para lavavajillas automáticos, el contenido de silicatos, en relación con el peso total del detergente o producto de limpieza, se limita a cantidades inferiores al 10 % en peso, preferiblemente inferiores al 5 % en peso y, en particular, inferiores al 2 % en peso.
- Además de los agentes estructurantes mencionados con anterioridad, los detergentes o productos de limpieza según la presente invención pueden contener también hidróxidos o carbonatos de metales alcalinos. Estos agentes alcalinos se utilizan en los detergentes o productos de limpieza según la presente invención, especialmente en los detergentes para lavavajillas, preferiblemente en lavavajillas automáticos, solo en pequeñas cantidades, preferiblemente en cantidades inferiores al 10 % en peso, preferiblemente inferiores al 6 % en peso, preferiblemente inferiores al 5 % en peso, de especial preferencia, entre el 0,1 y el 5 % en peso y, en particular, entre el 0,5 y el 5 % en peso, en cada caso en relación con el peso total del detergente o producto de limpieza. Los productos de limpieza alternativos de acuerdo con la invención están libres de portadores alcalinos y en particular de hidróxidos de metales alcalinos.
- El detergente o producto de limpieza según la invención, en particular el lavavajillas, preferiblemente el lavavajillas automático, también puede contener diversos polímeros. De acuerdo con la invención, se pueden utilizar, por ejemplo, homopolímeros de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados en diferentes formas de realización. Como ácido(s) carboxílico(s) insaturado(s) se utilizan preferiblemente ácidos carboxílicos insaturados de la fórmula  $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)\text{COOH}$ , en la que  $\text{R}^1$  a  $\text{R}^3$  representan independientemente unos de otros, -H, -CH<sub>3</sub>, un radical alquilo saturado de cadena lineal o ramificada con 2 a 12 átomos de carbono, un resto alquenilo lineal o ramificado, monoinsaturado o poliinsaturado, con 2 a 12 átomos de carbono, o bien un resto alquilo o alquenilo sustituido por -NH<sub>2</sub>, -OH o -COOH como se ha definido con anterioridad, o bien -COOH o -COOR<sup>4</sup>, en donde R<sup>4</sup> es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, hidrocarburo de cadena lineal o ramificada con 1 a 12 átomos de carbono.
- Los ácidos carboxílicos insaturados especialmente preferidos son el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido etacrílico, el ácido  $\alpha$ -cloroacrílico, el ácido  $\alpha$ -cianoacrílico, el ácido crotónico, el ácido  $\alpha$ -fenilacrílico, el ácido maleico, el anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citraconico (ácido metilmalónico), ácido metileno-malónico, ácido sórbico, ácido cinámico o sus mezclas. El ácido acrílico es especialmente preferido. En diversas formas de realización de la invención, el homopolímero es, por lo tanto, un ácido poliacrílico.
- En los polímeros, los grupos de ácido carboxílico pueden estar presentes total o parcialmente en forma neutralizada, es decir, el átomo de hidrógeno ácido del grupo de ácido carboxílico puede ser sustituido en algunos o en todos los grupos de ácido carboxílico por iones metálicos, preferiblemente iones de metales alcalinos y, en particular, por iones de sodio. De acuerdo con la invención, es preferible el uso de polímeros parcial o totalmente neutralizados.
- La masa molar de los homopolímeros utilizados puede variar para adaptar las propiedades de los polímeros al uso deseado. Los detergentes o productos de limpieza preferidos, en particular los detergentes para lavavajillas, preferiblemente los detergentes para lavavajillas automáticos, se caracterizan porque los homopolímeros, en particular los ácidos poliacrílicos, tienen masas molares Mn de 1000 a 20 000 g/mol. Debido a su solubilidad superior, pueden preferirse los poliacrilatos de cadena corta de este grupo, que tienen masas molares de 1000 a 10 000 g/mol, y especialmente de 1500 a 5000 g/mol.
- En diversas formas de realización preferidas de la invención, los detergentes o productos de limpieza, en particular los productos para lavavajillas, preferiblemente los productos para lavavajillas automáticos, contienen además al menos un sulfopolímero como componente de la fórmula. Los polímeros que pueden utilizarse en este contexto son, en particular, copolímeros que pueden contener dos, tres, cuatro o más unidades monoméricas diferentes, de las cuales al menos una unidad monomérica lleva un grupo ácido sulfónico. Los copolímeros preferidos contienen, además de monómero(s) con grupos de ácido sulfónico, al menos un monómero del grupo de los ácidos carboxílicos insaturados.
- Como ácido(s) carboxílico(s) insaturado(s) se utilizan con especial preferencia los ácidos carboxílicos insaturados descritos con anterioridad. El ácido acrílico es especialmente preferido.

Entre los monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico, se prefieren aquellos con la fórmula



- 5 preferiblemente, en el que R<sup>5</sup> a R<sup>7</sup> pueden representar, independientemente unos de otros, -H, -CH<sub>3</sub>, un grupo alquilo saturado de cadena lineal o ramificada con 2 a 12 átomos de carbono, un grupo alquenilo de cadena lineal o ramificada, monoinsaturado o poliinsaturado con 2 a 12 átomos de carbono, alquilo o alquenilo sustituidos con -NH<sub>2</sub>, -OH o -COOH, o bien para -COOH o -COOR<sup>4</sup>, en donde R<sup>4</sup> es un radical hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada, con 1 a 12 átomos de carbono, y X es un  
10 grupo espaciador opcional que se selecciona de entre -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- con n = 0 a 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- con k = 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- , -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- y -C(O)-NH-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-,

Entre estos monómeros se prefieren los de las fórmulas



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

- 25 Los monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico especialmente preferidos son ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxipropanosulfónico, ácido alil sulfónico, ácido metacrilo sulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metacriloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propen-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometacrilamida, sulfometilmacetacrilamida y mezclas de los ácidos mencionados o de sus sales solubles en agua.

- 35 También en los copolímeros, los grupos ácidos pueden estar presentes total o parcialmente en forma neutralizada, es decir, el átomo de hidrógeno ácido del grupo sulfónico y/o carboxílico puede ser sustituido en algunos o en todos los grupos ácidos por iones metálicos, preferiblemente iones de metales alcalinos y, en particular, por iones de sodio. De acuerdo con la invención, se da preferencia al uso de copolímeros parcial o totalmente neutralizados.

- 40 La distribución de monómeros de los copolímeros preferidos es, en el caso de los copolímeros que contienen únicamente monómeros con grupos carboxílicos y monómeros con grupos sulfónicos, preferiblemente del 5 al 95 % en peso, y de especial preferencia, la proporción del monómero con grupos sulfónicos es del 50 al 90 % en peso % y la proporción del monómero que contiene grupos de ácido carboxílico es del 10 al 50 % en peso, los monómeros se seleccionan preferiblemente de entre los mencionados con anterioridad.

- 45 En diferentes formas de realización, los copolímeros pueden contener, además de los monómeros que contienen grupos de ácido carboxílico y los monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico descritos con anterioridad, otros monómeros, en particular monómeros que contienen grupos de éster de ácido carboxílico insaturado. En estos terpolímeros, los monómeros que contienen grupos éster de ácido carboxílico son, por ejemplo, los de fórmula R<sup>1</sup>(R<sup>2</sup>)C=C(R<sup>3</sup>)COOR<sup>4</sup>, en la que R<sup>1</sup> a R<sup>3</sup> tienen el significado antes indicado y R<sup>4</sup> es un radical hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada, con 1 a 12 átomos de carbono.

- 55 Los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados especialmente preferidos son los ésteres alquílicos de ácidos monocarboxílicos como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido etacrílico, el ácido α-cloroacrílico, el ácido α-cianoacrílico, el ácido crotónico, el ácido α-fenilacrílico, el ácido súrbico, el ácido cinámico o sus mezclas. Se prefieren especialmente los ésteres de alquilo C1 a 8 del ácido acrílico, como el acrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de propilo y el acrilato de butilo. Se prefiere especialmente el acrilato de etilo.

- 60 La masa molar de los copolímeros utilizados puede variar para adaptar las propiedades de los polímeros al uso deseado. Los detergentes para lavavajillas preferidos se caracterizan por tener copolímeros con pesos moleculares Mn de 2000 a 200 000 g/mol, preferiblemente de 4000 a 25 000 g/mol y, en particular, de 5000 a 15 000 g/mol.

- 65 Los homopolímeros y copolímeros descritos con anterioridad pueden utilizarse en cantidades de entre el 0,5 y el 10 % en peso, preferiblemente entre el 1 y el 5 % en peso, en relación con el peso total del producto. Las

cantidades absolutas suelen estar en el intervalo de 0,1 a 2 g/lote, preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 1,0 g/lote. La relación de masa de los polímeros entre sí, es decir, homopolímero a copolímero, es de 5:1 a 1:5, preferiblemente de 2:1 a 1:2, en diferentes formas de realización.

- 5 Los detergentes o productos de limpieza inventados, en particular los lavavajillas, preferiblemente los lavavajillas automáticos, pueden contener otros polímeros como alternativa o adicionalmente. El grupo de polímeros adecuados incluye en particular los polímeros anfotéricos, zwitteriónicos o catiónicos con actividad limpiadora, por ejemplo, los polímeros de aclarado y/o los polímeros que actúan como ablandadores.
- 10 Los polímeros anfóteros preferibles para su uso pertenecen al grupo de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido acrílico, los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico, los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico, los copolímeros de alquilacrilamida/ácido acrílico/ácido (met)acrílico de alquilaminoalquilo, los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico/ácido (met)acrílico de alquilaminoalquilo, los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico/ácido (met)acrílico de alquilaminoalquilo, los copolímeros de alquilacrilamida/metacrilato de alquilo/metacrilato de alquilaminoetilo/metacrilato de alquilo, así como los copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, ácidos carboxílicos insaturados derivados catiónicamente y, en su caso, otros monómeros iónicos o no iónicos.
- 15
- 20 Otros polímeros zwitteriónicos utilizables proceden del grupo de los copolímeros de cloruro de acrilamidoalquiltrialkilamonio/ácido acrílico y sus sales alcalinas y de amonio, los copolímeros de cloruro de acrilamidoalquiltrialkilamonio y ácido metacrílico, así como sus sales alcalinas y de amonio, y los copolímeros de metacroiletibetaína y metacrilato.
- 25 Los polímeros catiónicos utilizables proceden de los grupos de los derivados cuaternarios de la celulosa, los polisiloxanos con grupos cuaternarios, los derivados catiónicos de la guar, las sales poliméricas de dimetildialilamonio y sus copolímeros con ácido acrílico y ácido metacrílico y sus ésteres y amidas, los copolímeros de la vinilpirrolidona con derivados cuaternizados del dialquilaminoacrilato y del dialquilmetacrilato, los copolímeros de vinilpirrolidona-metacrilato-cloruro de metacrilato de dimetilo, los alcoholes polivinílicos cuaternizados o los polímeros indicados con las denominaciones INCI de poliquaternio 2, poliquaternio 17, poliquaternio 18 y poliquaternio 27.
- 30

En una forma de realización especialmente preferida de la presente invención, los polímeros amfotéricos, zwitteriónicos o catiónicos mencionados con anterioridad están disponibles en forma prefabricada. Para la confección de los polímeros, son adecuados, entre otros,

- 35 – la encapsulación de los polímeros mediante agentes de recubrimiento solubles o dispersables en agua, preferiblemente mediante polímeros naturales o sintéticos solubles o dispersables en agua;
- la encapsulación de los polímeros mediante agentes de recubrimiento fundibles insolubles en agua, preferiblemente mediante agentes de recubrimiento insolubles en agua del grupo de las ceras o parafinas con un punto de fusión superior a 30 °C;
- 40 – la cogranulación de los polímeros con materiales de soporte inertes, preferiblemente con materiales de soporte del grupo de las sustancias activas de lavado o limpieza, especialmente del grupo de los agentes formadores (agentes estructurantes) o coformadores.

- 45 Como otro componente de la fórmula, contienen detergentes o productos de limpieza, en particular detergentes para lavavajillas, preferiblemente detergentes para lavavajillas a máquina, que contienen preferiblemente una o varias enzimas. Entre ellos se encuentran especialmente proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas, perhidrolasas u oxido-reductasas, así como preferiblemente sus mezclas. Estas enzimas son en principio de origen natural; a partir de las moléculas naturales se dispone de variantes mejoradas para su uso en detergentes, que se utilizan preferiblemente en consecuencia. Los detergentes o productos de limpieza, en particular los lavavajillas, preferiblemente los lavavajillas automáticos, contienen enzimas preferiblemente en cantidades totales de  $1 \times 10^{-6}$  % en peso a 5 % en peso en relación con la proteína activa. La concentración de proteínas puede determinarse mediante métodos conocidos, por ejemplo, el método BCA o el método de biuret.
- 50

- 55 Entre las proteasas, las de tipo subtilisina son las preferidas. Ejemplos de ellas son las subtilisinas BPN y Carlsberg, así como sus formas más desarrolladas, la proteasa PB92, las subtilisinas 147 y 309, la proteasa alcalina de *Bacillus latus*, la subtilisina DY y las enzimas termitasa, proteinasa K y las proteasas TW3 y TW7, que ya no se pueden clasificar como subtilisinas en sentido estricto, sino como subtilisinas.

- 60 Ejemplos de amilasas utilizables según la invención son las α-amilasas de *Bacillus licheniformis*, de *B. amyloliquefaciens*, de *B. stearothermophilus*, de *Aspergillus niger* y de *A. oryzae*, así como las versiones mejoradas de las amilasas mencionadas con anterioridad para su uso en productos de limpieza. Además, cabe destacar la α-amilasa de *Bacillus sp. A 7-7* (DSM 12368) y la ciclodextrina-glucanotransferasa (CGTasa) de *B. agar adherens* (DSM 9948).
- 65

Las lipasas o cutinasas también pueden utilizarse de acuerdo con su invención, en particular debido a sus actividades de escisión de triglicéridos, pero también para generar perácidos in situ a partir de precursores

adecuados. Entre ellas se encuentran, por ejemplo, las lipasas obtenidas originalmente de *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) o desarrolladas a partir de ellas, en particular aquellas con el intercambio de aminoácidos en las posiciones D96L, T213R y/o N233R, de especial preferencia, todos los intercambios D96L, T213R y N233R.

5 Además, pueden utilizarse enzimas que se agrupan bajo el término hemicelulasas. Entre ellas se encuentran, por ejemplo, las mananasas, las xanthanasas, las pectinidasas (=pectinasas), las pectinesterasas, las pectinasas, las xiloglucanasas (=xilanisas), las pullulanosas y las β-glucanasas.

10 Para aumentar el efecto blanqueador, se pueden utilizar, según la invención, oxidorreductasas, por ejemplo, oxidasas, oxigenasas, catalasas, peroxidases, como las peroxidases de halógeno, cloro, bromo, lignina, glucosa o manganeso, dioxygenasas o lacasas (fenoloxidases, polifenoloxidases). De forma ventajosa, se añaden además compuestos que interactúan con las enzimas, preferiblemente orgánicos y especialmente aromáticos, para reforzar la actividad de las oxidorreductasas en cuestión (potenciadores) o para garantizar  
15 el flujo de electrones en caso de potenciales redox muy diferentes entre las enzimas oxidantes y las impurezas (mediadores). Una proteína y/o enzima puede protegerse contra daños como la inactivación, desnaturalización o descomposición, por ejemplo, por influencias físicas, oxidación o escisión proteolítica, especialmente durante el almacenamiento. En la obtención microbiana de proteínas y/o enzimas, es especialmente preferible inhibir la proteólisis, sobre todo si los medios también contienen proteasas. Los detergente s o productos de limpieza según la invención, en particular los detergentes para lavavajillas, preferiblemente los detergentes para lavavajillas automáticos, pueden contener estabilizadores para este fin; la provisión de tales medios constituye una forma de realización preferida de la presente invención.

20 Las proteasas y amilasas con actividad limpiadora no suelen suministrarse en forma de proteína pura, sino en forma de preparados estabilizados, aptos para el almacenamiento y el transporte. Entre estas preparaciones prefabricadas se encuentran, por ejemplo, las preparaciones sólidas obtenidas por granulación, extrusión o liofilización o, especialmente en el caso de los medios líquidos o en forma de gel, las soluciones de enzimas, preferiblemente concentradas, con bajo contenido en agua y/o con estabilizadores u otros aditivos.

25 30 Como alternativa, las enzimas pueden encapsularse, por ejemplo, mediante secado por pulverización o extrusión de la solución enzimática junto con un polímero preferiblemente natural o en forma de cápsulas, por ejemplo, aquellas en las que las enzimas están encerradas como en un gel solidificado o en aquellas del tipo núcleo–cubierta, en el que un núcleo que contiene enzimas está recubierto por una capa protectora impermeable al agua, al aire y/o a los productos químicos. En las capas superpuestas se pueden añadir otros principios activos, como estabilizadores, emulgentes, pigmentos, blanqueadores o colorantes. Estas cápsulas se aplican mediante métodos conocidos, como la granulación por agitación o por rodillo o en procesos de lecho fluido. Estos gránulos son ventajosos, por ejemplo, porque se aplican formadores de película poliméricos, producen poco polvo y son estables al almacenamiento gracias al recubrimiento.

35 40 Además, es posible combinar dos o más enzimas de forma que un solo gránulo presente varias actividades enzimáticas.

45 Como se desprende de lo anterior, la proteína enzimática solo constituye una fracción del peso total de las preparaciones enzimáticas habituales. Las preparaciones de proteasa y amilasa utilizadas preferiblemente según la invención contienen entre un 0,1 y un 40 % en peso, preferiblemente entre un 0,2 y un 30 % en peso, de especial preferencia, entre un 0,4 y un 20 % en peso y, en particular, entre un 0,8 y un 10 % en peso de proteína enzimática. Se prefieren especialmente aquellos detergentes que, en relación con su peso total, contengan de 0,1 a 12 % en peso, preferiblemente de 0,2 a 10 % en peso y, en particular, de 0,5 a 8 % en peso de las respectivas preparaciones enzimáticas.

50 55 El detergente o producto de limpieza, en particular el lavavajillas, preferiblemente el lavavajillas automático, también puede contener uno o varios estabilizadores enzimáticos. Entre los ejemplos de estabilizadores enzimáticos adecuados se encuentran los compuestos que contienen boro, como el ácido bórico o los ácidos de boro, así como sus sales y ésteres, los polialcoholes, como la glicerina o el 1,2-etilenglicol, los azúcares, los alcoholes de azúcar, el ácido láctico o los antioxidantes.

60 65 Los detergentes o productos de limpieza según la invención, en particular los lavavajillas, preferiblemente los lavavajillas automáticos, contienen en una forma de realización preferida como componente adicional al menos una sal de zinc como inhibidor de la corrosión del vidrio. La sal de zinc puede ser una sal de zinc inorgánica u orgánica. La sal de zinc que se debe utilizar según la invención tiene preferiblemente una solubilidad en agua superior a 100 mg/l, preferiblemente superior a 500 mg/l, de especial preferencia, superior a 1 g/l y en particular superior a 5 g/l (todas las solubilidades a una temperatura del agua de 20 °C). La sal de zinc inorgánica se selecciona preferiblemente del grupo formado por bromuro de zinc, cloruro de zinc, yoduro de zinc, nitrato de zinc y sulfato de zinc. La sal de zinc orgánica se selecciona preferiblemente del grupo formado por sales de zinc de ácidos orgánicos monoméricos o poliméricos, en particular del grupo formado por acetato de zinc, acetilacetato de zinc, benzoato de zinc, formiato de zinc, lactato de zinc,

gluconato de zinc, ricinoleato de zinc, abietato de zinc, valerato de zinc y p-toluenosulfonato de zinc. En una forma de realización especialmente preferida según la invención, se utiliza acetato de zinc como sal de zinc.

5 La sal de zinc está contenida en los detergentes según la invención preferiblemente en una cantidad de 0,01 % en peso a 5 % en peso, de especial preferencia, en una cantidad de 0,05 % en peso a 3 % en peso, en particular en una cantidad de 0,1 % en peso a 2 % en peso, con respecto al peso total del detergente.

10 Además o como alternativa a las sales de zinc mencionadas con anterioridad, se pueden utilizar polietileniminas, como las que se comercializan bajo el nombre de Lupasol® (BASF), preferiblemente en una cantidad de 0 a 5 % en peso, en particular de 0,01 a 2 % en peso, como inhibidores de la corrosión del vidrio.

15 El detergente o producto de limpieza, en particular el lavavajillas, preferiblemente el lavavajillas automático, también puede contener como componente de la fórmula un agente blanqueador, en particular un agente blanqueador de oxígeno, así como, en su caso, un activador de blanqueo y/o un catalizador de blanqueo.

20 15 Como agente blanqueador preferido, los detergentes o productos de limpieza, en particular los detergentes para lavavajillas, preferiblemente los detergentes para lavavajillas a máquina, contienen un agente blanqueador de oxígeno del grupo formado por percarbonato sódico, perborato sódico tetrahidratado y perborato sódico monohidratado. Otros agentes blanqueantes útiles son, por ejemplo, los peroxyiprofósfonatos,

25 20 los perhidratos de citrato y las sales o perácidos que liberan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, como los perbenzoatos, los peroxyfalatos, el ácido diperacético, el ácido ftaloiminoperacético o el ácido diperdodecanoico. También se pueden utilizar agentes blanqueantes del grupo de los blanqueantes orgánicos. Los agentes blanqueadores orgánicos típicos son los peróxidos de diacilo, como el peróxido de dibenzoilo. Otros agentes blanqueadores orgánicos típicos son los peróxidos, entre los que destacan los peróxidos de alquilo y los peróxidos de arilo. El

30 25 percarbonato de sodio es especialmente preferido por su buen rendimiento blanqueador. Un agente blanqueador de oxígeno especialmente preferido es el percarbonato de sodio.

35 Como activadores de blanqueo pueden utilizarse compuestos que, en condiciones de perhidrólisis, den lugar a ácidos peroxycarboxílicos alifáticos con preferencia de 1 a 10 átomos de carbono, en particular de 2 a 4 átomos de carbono, y/o ácido perbenzoico sustituido, si procede. Son adecuadas las sustancias que contienen grupos O- y/o N-acilo del número de átomos de carbono mencionado y/o grupos benzoilo sustituidos. Se prefieren las alquilendiaminas aciladas múltiples, de las cuales la tetraacetiletendiamina (TAED) ha demostrado ser especialmente adecuada.

40 35 Los catalizadores de blanqueo son sales de metales de transición o complejos de metales de transición que potencian el blanqueo, como los complejos de sales o carbonilos de Mn, Fe, Co, Ru o Mo. También pueden utilizarse como catalizadores de blanqueo los complejos de Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V y Cu con ligandos trípodes que contienen N, así como los complejos amínicos de Co, Fe, Cu y Ru. Se utilizan preferiblemente complejos de manganeso en los estados de oxidación II, III, IV o V, que contienen preferiblemente uno o varios ligandos macrocíclicos con las funciones donantes N, NR, PR, O y/o S. Se utilizan preferiblemente ligandos que tienen funciones donantes de nitrógeno. En este sentido, es especialmente preferible utilizar catalizadores de blanqueo en los agentes de acuerdo con la invención, que como ligandos macromoleculares contienen 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me-TACN), 1,4,7-triazaciclododecano (Me-TACD), 2-metil-1-1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me/Me-TACN) y/o 2-metil-1,4,7-triazaciclononano (Me/TACN). Algunos complejos de manganeso adecuados son, por ejemplo, [Mn<sup>III</sup>]<sub>2</sub>(μ-O)<sub>1</sub>(μ-OAc)<sub>2</sub>(TACN)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [Mn<sup>III</sup>Mn<sup>IV</sup>(μ-O)<sub>2</sub>(μ-OAc)<sub>1</sub>(TACN)<sub>2</sub>](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [Mn<sup>IV</sup><sub>4</sub>(μ-O)<sub>6</sub> (TACN)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, [Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>(μ-O)<sub>1</sub>(μ-OAc)<sub>2</sub>(Me-TACN)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [Mn<sup>III</sup>Mn<sup>IV</sup>(μ-O)<sub>1</sub>(μ-OAc)<sub>2</sub>(Me-TACN)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, [Mn<sup>IV</sup><sub>2</sub>(μ-O)<sub>3</sub>(Me-TACN)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> y [Mn<sup>IV</sup><sub>2</sub>(μ-O)<sub>3</sub>(Me/Me-TACN)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (con OAc = OC(O)CH<sub>3</sub>).

50 45 En general, el valor de pH del detergente o producto de limpieza, en particular de los productos para el lavado de vajilla, preferiblemente de los productos para el lavado de vajilla a máquina, puede ajustarse mediante reguladores de pH habituales, eligiendo el valor de pH en función del uso deseado. En diferentes formas de realización, el valor de pH se encuentra en un intervalo de 5,5 a 11, preferiblemente de 6 a 10,5, más preferiblemente de 7 a 10,5, especialmente superior a 7, sobre todo en el intervalo de 8,5 a 10,5. Los

55 50 ácidos y/o álcalis, preferiblemente los álcalis, sirven como agentes reguladores del pH. Los ácidos adecuados son, en particular, los ácidos orgánicos como el ácido acético, el ácido cítrico, el ácido glicólico, el ácido láctico, el ácido succínico, el ácido adípico, el ácido málico, el ácido tartárico y el ácido glucónico, así como el ácido amidosulfónico. También pueden utilizarse los ácidos minerales ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido nítrico o sus mezclas. Las bases adecuadas proceden del grupo de los hidróxidos y

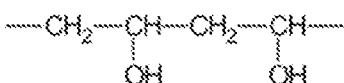
60 55 carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, en particular de los hidróxidos de metales alcalinos, entre los que se prefieren el hidróxido de potasio y, sobre todo, el hidróxido de sodio. Sin embargo, se prefieren especialmente los álcalis volátiles, por ejemplo en forma de amoníaco y/o alanolaminas, que pueden contener hasta 9 átomos de carbono en la molécula. La alanolamina se selecciona preferiblemente del grupo formado por mono-, di-, trietanolamina y propanolamina y sus mezclas.

65 60 Para ajustar y/o estabilizar el valor de pH, el detergente o producto de limpieza según la invención, en particular los detergentes para lavavajillas, preferiblemente los detergentes para lavavajillas automáticos,

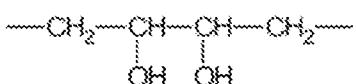
- también pueden contener una o varias sustancias tampón (agentes tamponantes INCI), normalmente en cantidades de 0,001 a 5 % en peso. Se prefieren las sustancias tampón que también son agentes complejantes o incluso quelantes (agentes quelantes, INCI Chelating Agents). Las sustancias tampón especialmente preferidas son el ácido cítrico o los citratos, en particular los citratos de sodio y potasio, por ejemplo, el citrato trisódico  $2\text{H}_2\text{O}$  y el citrato tripotásico  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Como aceites perfumados o sustancias aromáticas, en el marco de la presente invención pueden utilizarse compuestos aromáticos individuales, por ejemplo, los productos sintéticos del tipo de los ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos. Sin embargo, se utilizan preferiblemente mezclas de diferentes sustancias aromáticas que juntas producen una fragancia agradable. Estos aceites perfumados también pueden contener mezclas de sustancias aromáticas naturales, como las que se obtienen de fuentes vegetales, por ejemplo, aceite de pino, cítricos, jazmín, pachulí, rosa o ylang-ylang. Además, los conservantes pueden estar contenidos en los detergentes o productos de limpieza según la invención, especialmente en los detergentes para lavavajillas, preferiblemente en los lavavajillas automáticos. Son adecuados, por ejemplo, los conservantes de los grupos de alcoholes, aldehídos, ácidos antimicrobianos y/o sus sales, ésteres de ácido carboxílico, amidas de ácido, fenoles, derivados de fenol, difenilos, difenilalcanos, derivados de urea, acetales y formales de oxígeno y nitrógeno, benzamidinas, isotiazoles y sus derivados, como isotiazolinas e isotiazolinonas, derivados de ftalimida, derivados de piridina, compuestos antimicrobianos tensoactivos, guanidinas, compuestos antimicrobianos anfóteros, quinolinas, 1,2-dibromo-2,4-dicianobutano, carbamato de lodo-2-propinil-butilo, yoduro, yodóforo y peróxidos. Los agentes antimicrobianos preferidos se seleccionan preferiblemente del grupo compuesto por etanol, n-propanol, i-propanol, 1,3-butanodiol, fenoxietanol, 1,2-propileniglicol, glicerina, ácido undecilénico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido benzoico, ácido salicílico, timol, 2-bencil-4-clorofenol, 2,2'-metilen-bis-(6-bromo-4-clorofenol), 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifenil éter, N-(4-clorofenil)-N-(3,4-diclorofenil)-urea, N,N,N'-bis(4-clorofenil)-3,12-diímino-2,4,11,13-tetraazatetradeclamida, compuestos tensioactivos cuaternarios antimicrobianos, guanidinas. No obstante, los conservantes especialmente preferidos se seleccionan del grupo que comprende el ácido salicílico, los tensioactivos cuaternarios, en particular el cloruro de benzalconio, y los isotiazoles y sus derivados, como las isotiazolinas y las isotiazolinonas.
- De acuerdo con la invención, tanto el cuerpo moldeado según la invención como el detergente o producto de limpieza según la invención, en particular el lavavajillas, preferiblemente el lavavajillas automático, no contienen fosfatos, es decir, los productos contienen menos del 0,1 % en peso de fosfato(s).
- En otra forma de realización, la tarea en la que se basa la presente invención se resuelve mediante un procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado, que se caracteriza por fundir el al menos un material de soporte fundible, distribuir homogéneamente en él la al menos una sustancia activa sólida, de modo que se obtiene una dispersión. En otra forma de realización, la tarea en la que se basa la presente invención se resuelve mediante un procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado, que se caracteriza por fundir el material de soporte fundible, distribuir homogéneamente en él la sustancia activa sólida, de modo que se obtiene una dispersión. La masa fundida así obtenida se vierte a continuación en un molde adecuado sin burbujas y sin aplicar presión. Una vez endurecido, se puede retirar. El procedimiento descrito consiste, por lo tanto, en verter una masa fundida en un molde cualquiera. No se requieren condiciones especiales durante el procedimiento de fundición en sí, que puede realizarse a temperatura ambiente. El endurecimiento también se realiza preferiblemente a temperatura ambiente.
- Si el cuerpo moldeado tiene una cavidad, el procedimiento incluye el paso de llenar al menos una cavidad con al menos un componente de la fórmula. Si hay 2, 3 o más cavidades, pueden llenarse con el mismo componente o componentes de la fórmula. Sin embargo, es preferible que los componentes de la fórmula de una cavidad sean diferentes de los componentes de la fórmula de la otra cavidad. Esto permite, por ejemplo, separar los agentes blanqueadores y las enzimas u otros componentes de la fórmula que no son compatibles entre sí.
- Una vez que se han llenado las cavidades, el detergente o limpiador obtenido, especialmente el detergente para lavavajillas, preferiblemente el lavavajillas automático, se envuelve parcial o totalmente con una película soluble en agua. A continuación, se adapta a la forma del cuerpo moldeado mediante un proceso de contracción, de modo que se obtienen, por un lado, un cierre de las cavidades y, por otro, un revestimiento estable. Por lo tanto, cuando el consumidor final utiliza el producto, no hay contacto directo entre la piel y el cuerpo moldeado o el detergente o producto de limpieza; solo hay que tocar el recubrimiento hidrosoluble. Sin embargo, este se disuelve durante el lavado, por lo que el rendimiento de la limpieza no se ve afectado negativamente.
- El término "hidrosoluble", tal como se utiliza en la presente, significa "soluble en agua" en el sentido estricto, pero también "desinteligible en agua". El término "hidrosoluble" en su sentido estricto se refiere a la propiedad de una sustancia o de un objeto de tener una solubilidad en agua destilada, medida a 25 °C, de al menos 0,1 g/l. En algunas formas de realización, la sustancia y el objeto presentan una solubilidad de al menos 0,1 a 500 g/l, medida a 25 °C. El término "desintegridad en agua" significa que la sustancia o el

objeto se desintegra en pequeñas partes en un plazo de 15 minutos, preferiblemente de 10 minutos, al entrar en contacto con agua a temperaturas entre 15 y 60 °C y, en particular, entre 20 y 45 °C.

- 5 La película soluble en agua contiene preferiblemente un polímero soluble en agua. Algunos polímeros solubles en agua preferidos, que se utilizan preferiblemente como envases solubles en agua, son los alcoholes polivinílicos, los alcoholes polivinílicos acetilados, las polivinilpirrolidonas, los óxidos de polietileno, las celulosas y la gelatina, siendo los alcoholes polivinílicos y los alcoholes polivinílicos acetilados los más utilizados.
- 10 "Alcoholes polivinílicos" (abreviatura PVA, a veces también PVOH) es el nombre que se da a los polímeros de estructura general



- 15 que en pequeñas proporciones (aprox. 2 %) también unidades estructurales del tipo



- 20 Los alcoholes de polivinilo convencionales, que se ofrecen en forma de polvos o gránulos de color blanco amarillento con grados de polimerización de entre 100 y 2500 (masas molares de entre 4000 y 100 000 g/mol), tienen grados de hidrólisis del 87–99 % en moles, es decir, todavía contienen un contenido residual de grupos acetilo.

- 25 En el marco de la presente invención, es preferible que el envase soluble en agua contenga, al menos parcialmente, un alcohol polivinílico cuyo grado de hidrólisis sea preferiblemente del 70 al 100 % en moles, en particular del 80 al 90 % en moles, de especial preferencia, del 81 al 89 % en moles y sobre todo del 82 al 88 % en moles. En una forma de realización preferida, el envase soluble en agua consiste en al menos un 20 % en peso, de especial preferencia, al menos un 40 % en peso, de especial preferencia, al menos un 60 % en peso y particularmente al menos un 80 % en peso % de un alcohol polivinílico cuyo grado de hidrólisis es del 70 al 100 % en moles, preferiblemente del 80 al 90 % en moles, de especial preferencia, del 81 al 89 % en moles y en particular del 82 al 88 % en moles.

- 35 Como materiales para el embalaje se utilizan preferiblemente polialcoholes de vinilo de un determinado intervalo de peso molecular, siendo preferible, según la invención, que el material de embalaje contenga un polialcohol de vinilo cuyo peso molecular esté comprendido entre 5000 g·mol<sup>-1</sup> y 100 000 g·mol<sup>-1</sup>, preferiblemente de 10.000 g·mol<sup>-1</sup> a 90.000 g·mol<sup>-1</sup>, de especial preferencia, de 12.000 g·mol<sup>-1</sup> a 80.000 g·mol<sup>-1</sup> y particularmente de 15.000 g·mol<sup>-1</sup> a 70.000 g·mol<sup>-1</sup>.

- 40 El grado de polimerización de estos alcoholes polivinílicos preferidos se sitúa entre aproximadamente 200 y aproximadamente 2100, preferiblemente entre aproximadamente 220 y aproximadamente 1890, de especial preferencia, entre aproximadamente 240 y aproximadamente 1680 y en particular entre aproximadamente 260 y aproximadamente 1500.

- 45 La solubilidad en agua del alcohol polivinílico puede modificarse mediante un tratamiento posterior con aldehídos (acetilación) o cetonas (cetilación). Los alcoholes polivinílicos acetilados o cetilados con los grupos aldehído o cetona de sacáridos o polisacáridos o mezclas de estos han demostrado ser especialmente preferibles y ventajosos debido a su excelente solubilidad en agua fría. Los productos de reacción del alcohol polivinílico y el almidón son extremadamente ventajosos. Además, la solubilidad en agua puede modificarse mediante la formación de complejos con sales de Ni o Cu o mediante el tratamiento con dicromatos, ácido bórico o bórax, ajustándola así de forma específica a los valores deseados.

- 55 La película soluble en agua (envoltura (estrecha)) comprende preferiblemente alcohol polivinílico, como se ha descrito con anterioridad, utilizándose preferiblemente un grosor inicial de entre 10 µm y 100 µm, en particular de entre 12 µm y 60 µm, preferiblemente de entre 15 µm y 50 µm, sobre todo de entre 20 µm y 40 µm, y especialmente de entre 22 µm y 35 µm.

- 60 En el caso de un recubrimiento estrecho, se envuelve una porción de detergente o producto de limpieza de un solo uso. Para que la porción de detergente o producto de limpieza de un solo uso envuelta sea conforme a la invención, es importante que el recubrimiento se adhiera a la superficie de la tableta en todo momento. Lo ideal es que el recubrimiento esté incluso bajo tensión, aunque esto no es imprescindible. Esta adherencia hermética del recubrimiento favorece la desintegración: en el primer contacto con el agua, el

- recubrimiento dejará pasar una pequeña cantidad de agua en algún punto, sin que sea necesario que se desprenda en un primer momento. En este punto, el agente explosivo contenido en la pastilla comienza a hincharse. Esto hace que el recubrimiento se rompa repentinamente debido al aumento de volumen de la pastilla y que esta se libere. Si el recubrimiento no está bien ajustado, el mecanismo descrito no funciona, ya que la pastilla puede hincharse sin que el recubrimiento se rompa. En este sentido, el uso de un agente desintegrador expansivo es superior a un sistema generador de gas, ya que el efecto explosivo de este último provoca en cualquier caso la rotura del recubrimiento. En el caso de un sistema generador de gas, el efecto explosivo puede "desaparecer" debido a la fuga de gas por un punto de rotura del recubrimiento.
- 10 Las dosis unitarias de detergente o producto de limpieza preferidas según la invención se caracterizan porque la distancia entre la dosis unitaria y el recubrimiento hidrosoluble es de 0,1 a 1000 µm, preferiblemente de 0,5 a 500 µm,, de especial preferencia, de 1 a 250 µm y en particular de 2,5 a 100 µm.
- 15 En una forma de realización preferida, el recubrimiento de película se coloca primero sin apretar alrededor de una porción de detergente o producto de limpieza desecharable y se suelda, y luego se retractila sobre esta, de modo que se establece un contacto estrecho entre el recubrimiento de película y el concentrado de detergente. Por consiguiente, las porciones individuales de detergente o producto de limpieza según la presente invención se caracterizan porque el recubrimiento es un embalaje de lámina retráctil sobre ellas.
- 20 Por ejemplo, este recubrimiento puede realizarse colocando una lámina inferior soluble en agua sobre una cadena de transporte o una herramienta de moldeo y, a continuación, colocando una o varias porciones de detergente o producto de limpieza sobre la lámina inferior; a continuación, se coloca una lámina superior soluble en agua sobre la(s) porción(es) de detergente o producto de limpieza de la lámina inferior y esta se fija a la lámina inferior incluyendo la(s) porción(es) de detergente o producto de limpieza. Como alternativa, 25 este paso también puede realizarse con una lámina de una sola capa que se coloca a modo de tubo alrededor de las porciones desecharables. A continuación se procede al sellado y al corte opcional de las láminas. Despues se puede proceder al retractilado de la lámina mediante aire caliente o radiación infrarroja, opcionalmente con presión.
- 30 Estos recubrimientos solubles en agua también se describen en las solicitudes de patente WO 2004/031338 A y WO 2003/099985 A, a cuyos contenidos se hace referencia en su totalidad en el presente documento.
- 35 Los detergentes o productos de limpieza aquí descritos, en particular los detergentes para lavavajillas, preferiblemente los detergentes para lavavajillas automáticos, se prefabrican preferiblemente en unidades de dosificación. Estas unidades de dosificación contienen preferiblemente la cantidad necesaria de sustancias activas de lavado o limpieza para un ciclo de limpieza. Las unidades de dosificación preferidas tienen un peso de entre 12 y 30 g, preferiblemente de entre 14 y 26 g y, en particular, de entre 15 y 22 g. El volumen de las unidades de dosificación mencionadas con anterioridad, así como su forma espacial, se seleccionan preferiblemente de tal manera que se garantice la dosificación de las unidades preconfeccionadas a través 40 de la cámara de dosificación de un lavavajillas. Por lo tanto, el volumen de la unidad de dosificación es preferiblemente de entre 10 y 35 ml, y preferiblemente de entre 12 y 30 ml.
- 45 El detergente o producto de limpieza según la invención es especialmente preferible para la limpieza de superficies duras y, en particular, para la limpieza automática y mecánica de superficies duras. El detergente o producto de limpieza es especialmente adecuado para la limpieza automática de vajilla, de modo que el uso del cuerpo moldeado o del detergente o producto de limpieza según la presente invención es especialmente adecuado para la limpieza automática de superficies duras, en particular de vajilla.
- 50 Las formas de realización descritas en el contexto de los detergentes o productos de limpieza según la invención, en particular los detergentes para lavavajillas, preferiblemente detergentes para lavavajillas automáticos, son fácilmente transferibles a los procedimientos y usos según la invención y viceversa. En los siguientes ejemplos de forma de realización se explica con más detalle la presente invención de forma no limitativa.
- 55 Ejemplos de forma de realización:
- Ejemplo 1:
- Se han fabricado cuerpos moldeados con la siguiente composición:
- | Material portador (S) / Sustancia activa (A) | Materia prima             | Cantidad [% en peso] |
|--|---------------------------|----------------------|
| S (fundible)                                 | PEG 4000                  | 30-40                |
| S (líquido)                                  | Alcohol poliglicol éter   | 10-15                |
| A  | Agente complejante (MGDA) | 15-25                |

# ES 3 014 170 T3

(continuación)

A	Copolímero de acrilato con grupos de ácido sulfónico	8-12
A	Fosfonato	6-10
A	Citrato de sodio	3-8
A	Sosa	12-16
A	Colorante	0-0,5

5 Los cuerpos moldeados presentaban dos cavidades. La primera cavidad se llenó con una composición que contenía enzimas, tensioactivos y blanqueadores. La segunda cavidad se llenó con una composición que contenía un activador de blanqueo.

10 Los detergentes para lavavajillas fabricados según la invención se compararon con detergentes para lavavajillas sin fosfatos (Somat® 12) de uso comercial en cuanto a las propiedades de formación de película y manchas en vidrio y acero inoxidable. Los ensayos se realizaron tanto en un lavavajillas Miele (GSL) como en un lavavajillas Bosch (SMS68M62).

Los detergentes para lavavajillas desarrollados mostraron el mismo rendimiento que los detergentes convencionales.

15 Ejemplo 2:

Se fabricaron diferentes cuerpos moldeados de 28 mm × 50 mm × 12 mm con las siguientes fórmulas (datos de las materias primas en % en peso):

Materia prima	EM1	EM2	EM3	EM4	EM5
PEG4000	30	25	35	30	30
Alcohol poliglicol éter (líquido)	12	12	12	12	12
Materia prima	EM1	EM2	EM3	EM4	EM5
MGDA	20	20	20	20	15
Copolímero de acrilato con grupos de ácido sulfónico	10	10	10	10	10
Fosfonato	8	8	8	8	8
Citrato de sodio	5	5	5	5	5
Sosa	14,8	14,8	14,8	14,8	14,8
Colorante	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Dureza de rotura [N]	136,4	125,0	136,4	139,9	115,8

20 La dureza de rotura de los cuerpos moldeados se midió con un dinamómetro Chatillon TCM 201-M (Wagner Instruments, Greenwich, EE. UU.) y una celda de carga PCEFG 200 (PCE Deutschland GmbH, Meschede, Alemania). Para ello, el cuerpo de prueba se colocó sobre una superficie (un mandril redondo de 8 mm de diámetro) y se cortó desde arriba con una cuña (ancho: 30 mm) hasta que se rompiera. El avance fue de 25 mm/min.

25 La resistencia a la rotura de todos los cuerpos de prueba estuvo en el intervalo de 100 a 140 N.

## REIVINDICACIONES

1. Cuerpo moldeado fabricado en el procedimiento de fundición para un detergente o producto de limpieza que contiene menos de un 0,1 % en peso de fosfato, caracterizado porque presenta al menos un material de soporte que se puede fundir a una temperatura de 70 °C o menos y que es sólido a temperatura ambiente, es decir, a 20 °C, y al menos una sustancia activa en polvo o granulada, en donde la sustancia activa es un agente complejante seleccionado del grupo de los ácidos aminocarboxílicos y sus sales, en cuyo caso se trata de ácido metilglicindiacético (MGDA) o sus sales, ácido glutamindiacético (GLDA) o sus sales o ácido etilendiamindiacético o sus sales (EDDS).
- 5 2. Cuerpo moldeado de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque no presenta cavidades, presenta una, dos, tres o más cavidades, en particular una, dos o tres cavidades, de especial preferencia, una o dos cavidades.
- 10 3. Cuerpo moldeado de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque comprende al menos un material de soporte en una proporción del 10 % al 40 % en peso, preferiblemente del 20 % al 30 % en peso, con respecto al peso total del cuerpo moldeado.
- 15 4. Cuerpo moldeado de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque el material de soporte se selecciona de xilitol, 2-etyl-2-hidroximetil-1,3-propanodiol (EHPD), tensioactivos no iónicos, polímeros, en particular polialquilenglicol, así como mezclas de estos, preferiblemente de xilitol, 2-etyl-2-hidroximetil-1,3-propanodiol (EHPD), tensioactivos no iónicos, polialquilenglicol, en particular polietilenglicol, así como mezclas de estos.
- 20 5. Cuerpo moldeado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque comprende al menos una sustancia activa en una proporción del 50 % al 90 % en peso, preferiblemente del 60 % al 70 % en peso, con respecto al peso total del cuerpo moldeado.
- 25 6. Cuerpo moldeado de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque contiene, además, una sustancia activa seleccionada de tensioactivos, en particular tensioactivos no iónicos, estabilizadores, polvos, excipientes, inhibidores de corrosión, portadores de álcalis y mezclas de estos.
- 30 7. Cuerpo moldeado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende, además, materiales de soporte líquidos, seleccionados de tensioactivos no iónicos líquidos, sustancias aromáticas o aceites perfumados, que son líquidos a temperatura ambiente, es decir, a 20 °C, en una proporción de entre el 2 % y el 15 % en peso, en particular de entre el 2 % y el 10 % en peso, con respecto al peso total del cuerpo moldeado.
- 35 8. Detergente o producto de limpieza que comprende un cuerpo moldeado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7.
- 40 9. Detergente o producto de limpieza que comprende un cuerpo moldeado de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 7 con al menos una cavidad, en donde la al menos una cavidad contiene uno o varios componentes de fórmula en polvo o granulados.
- 45 10. Detergente o producto de limpieza de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque el/los componente(s) de fórmula está(n) seleccionado(s) de enzimas, activadores de blanqueo, agentes blanqueadores, reguladores de pH, materiales estructurantes, colorantes, fragancias, tensioactivos, en particular tensioactivos aniónicos, catiónicos, anfóteros o no iónicos, polímeros, catalizadores de blanqueo, espesantes, agentes secuestrantes, electrolitos, inhibidores de corrosión, inhibidores de corrosión de vidrio, inhibidores de espuma, tinturas, aditivos para mejorar el comportamiento de secado y de drenaje, agentes desintegrantes, conservantes y portadores de perfume, así como mezclas de estos.
- 50 11. Detergente o producto de limpieza de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado porque presenta, además, un recubrimiento soluble en agua, que presenta en particular alcohol polivinílico.
- 55 12. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado que se calienta el al menos un material de soporte fundible a una temperatura a la que este se funde, se distribuye homogéneamente en él la al menos una sustancia activa y, a continuación, se vierte la masa fundida así obtenida sin aplicar presión a temperatura ambiente en un molde adecuado, se produce un endurecimiento de la masa fundida a temperatura ambiente y, una vez endurecido, se retira el cuerpo moldeado obtenido del molde.
- 60 13. Procedimiento para la fabricación de un detergente o producto de limpieza de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 11, caracterizado porque primero se fabrica un cuerpo moldeado según el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12 y se llena la al menos una cavidad, si la hay, con al menos un componente de la fórmula.

14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado porque el cuerpo moldeado se recubre con una lámina soluble en agua.
- 5    15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado porque la lámina hidrosoluble comprende alcohol polivinílico.
- 10    16. Uso de un cuerpo moldeado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 o de un detergente o producto de limpieza de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 11 para la limpieza de superficies duras, en particular de vajilla, en particular para la limpieza a máquina de superficies duras y preferiblemente para la limpieza a máquina de vajilla.