



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 277 646**

51 Int. Cl.:  
**C11D 17/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03793669 .7**

86 Fecha de presentación : **01.08.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1529101**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **11.05.2005**

54 Título: **Agente de limpieza o composición detergente en porciones.**

30 Prioridad: **14.08.2002 DE 102 37 200**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.07.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.07.2007**

73 Titular/es:  
**Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien  
Henkelstrasse 67  
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es: **Pegelow, Ulrich;  
Nitsch, Christian;  
Lamotte, Alexander;  
Jekel, Maren y  
Düffels, Arno**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

**ES 2 277 646 T3**

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

DESCRIPCIÓN

Agente de limpieza o composición detergente en porciones.

5 La presente invención se refiere a agentes de aseo y a composiciones detergentes en porciones que facilitan al usuario la dosificación de agentes de aseo y de composiciones detergentes. Particularmente la invención se refiere a agentes de aseo y a composiciones detergentes que se empaacan en un recipiente de película soluble en agua o capaz de dispersarse en agua.

10 Los agentes de aseo y detergentes así como los métodos para su preparación son conocidos desde hace tiempo y por lo tanto están ampliamente descritos en el estado del arte. Usualmente se suministran al usuario en forma de productos pulverizados secados por aspersión o granulados, o bien como un producto líquido. Siguiendo el deseo del consumidor de una dosis más simple, se han establecidos en el mercado productos en forma de pre-porciones en adición a estas dos variantes clásicas y se han descrito extensamente de manera similar en el arte previo, y se han descrito especialmente

15 cuerpos moldeados comprimidos, es decir tabletas, bloques, briquetas y similares, y también porciones de detergentes líquidos o sólidos empacados en bolsas.

En el caso de las cantidades de dosis individuales de agentes de aseo y detergentes que llegan al mercado en bolsas, se han establecido bolsas hechas de película soluble en agua, que hacen innecesario para el consumidor romper y abrir el paquete. De esta manera es posible la dosificación conveniente de una sola porción colocando la bolsa directamente en la máquina lavadora o lavadora de platos, o dentro de un compartimiento dispensador o introduciéndola a una cantidad predeterminada de agua, por ejemplo en un balde o una palangana o de lavabo. Por consiguiente, el arte previo describe un gran número de detergentes empacados en bolsas hechas de películas solubles en

20 agua.

Por ejemplo, la publicación alemana de patente 11 30 547 (Procter & Gamble) divulga paquetes de películas solubles en agua de alcohol polivinílico que están llenos de detergente sintéticos no líquido. El documento no discute sobre el tamaño de las partículas de los detergentes empacados.

Una dosis individual de un detergente o blanqueador en un bolsa que tiene una o más puntos de costura de material sensible al agua se describe en la solicitud de patente europea EP 143 476 (Akzo N.V.). En calidad de material para los puntos de costura sensibles al agua en esta publicación se usa una mezcla de polímero aniónico y/o no iónico que enlaza al agua y un material polimérico aniónico adhesivo.

Partículas extremadamente grandes que están encerradas en una película insoluble en agua se describen en EP 385 529 (Procter & Gamble). Este documento divulga una composición de suavizante de textiles con partículas jumbo, cuyas partículas de suavizante activadas por secado de 5 a 30 mm de tamaño están encerradas por una película porosa soluble en agua.

Se ha encontrado que surgen problemas relacionados con la producción en el caso de composiciones detergentes del arte previo empacadas en contenedores o recipientes solubles en agua o capaces de dispersarse en agua. Al empacara las composiciones detergentes al contenedor soluble en agua, pequeñas partículas permanecen adheridas al contenedor y se introducen a los puntos de costura que se forman cuando el recipiente se sella. Como resultado de estas partículas en el sello, las costuras en cuestión no son totalmente impermeables a la atmósfera lo cual puede conducir a problemas de estabilidad en la composición detergente y a fugas por entre las costuras en cuestión. Para resolver estos problemas la DE 198 31 703 (Henkel KGaA) ha propuesto que por lo menos el 70% en peso de las partículas de la composición detergente tiene tamaños de partículas por encima de 800  $\mu\text{m}$ .

Ninguno de los documentos mencionados divulga composiciones detergentes acuosas, líquidas empacadas en contenedores solubles en agua o capaces de dispersarse en agua. Se ha encontrado que surgen problemas aquí que son similares a aquellos con composiciones de partículas, la composición detergente líquida a introducirse en el contenedor continúa con frecuencia goteando o tiene propiedades de producir filamentos introduciendo residuos de producto dentro de la costura lo cual, como se describió arriba, conduce a fugas que tienen consecuencias mucho más desastrosas en el caso de contenidos líquidos que el caso de contenidos en forma de partícula.

En el caso de composiciones detergentes líquidas puede ser adicionalmente el caso que el goteo o los filamentos de producto que se incluyen en la costura por formarse se someten a tensión térmica cuando se usa un método de sellado por calor tal que la composición hierva y pueda conducir a otras fugas, decoloraciones o, en el caso más serie, incluso a accidentes como resultado de la descomposición térmica.

De manera interesante, un cambio en la viscosidad de la composición de detergente líquido no lleva a éxito; en lugar de eso, tiene que ser soportado por otras medidas adecuadas durante la formulación del producto. Estas medidas conducen a resultados mejorados incluso independientemente de la viscosidad de las composiciones.

Un objeto de la presente invención es evitar estos problemas y preparar una composición de aseo o detergente líquida, es decir que se pueda verter, en porciones, en las que las costuras de los recipientes o contenedores consisten en películas solubles en agua o capaces de dispersarse en agua, impermeables a la atmósfera. Se ha mostrado que los problemas mencionados de costuras permeables y de los problemas de allí surgidos se pueden resolver cuando las

## ES 2 277 646 T3

composiciones de aseo y detergentes a ser porcionadas satisfacen ciertos criterios con respecto al tamaño de partículas suspendidas en la matriz líquida acuosa.

5 El objeto de la solicitud es por lo tanto una composición de agente para aseo o detergente en un recipiente o contenedor soluble en agua o capaz de dispersarse en agua, que comprende una fase líquida y una o más partículas sólidas contenidas allí, caracterizada porque la(s) partícula(s) sólida(s) presente(s) tienen un tamaño de partícula entre 12 000 y 20 000  $\mu\text{m}$  y las partículas sólidas contenidas son recubiertas.

10 Dentro de este rango de tamaño de partículas mencionado, ya no aparecen los problemas mencionados sobre el goteo remanente del sellado o los filamentos en la costura. Aparte de la(s) partícula(s) sólidas dispersas mencionadas previamente que tienen el tamaño de partícula mencionado, las composiciones de la invención también pueden comprender partículas que tienen un tamaño más pequeño cuando no forman las partículas solas dispersadas hasta después de sellar el contenedor soluble en agua o capaz de dispersarse en agua, por ejemplo mediante fractura o por precipitaciones de la matriz líquida como resultado del transporte o almacenamiento.

15 La forma espacial (en tres dimensiones) de las partículas sólidas dispersas se restringe solamente por las posibilidades técnicas durante su producción. La forma espacial o tridimensional posible son todas las realizaciones que se puedan manejar de forma práctica, como por ejemplo cubos, cuboides y elementos espaciales correspondientes que tiene superficies de cara planos y también en particular realizaciones cilíndricas con corte de sección transversal circular u oval. Esta última realización comprende partículas en forma de tableta hasta secciones cilíndricas compactas que tienen una proporción de altura a diámetro por encima de 1. Además son posibles formas espaciales las esferas ("perlas"), semiesferas, "esferas estiradas" en forma de cápsulas elipsoidales o partículas aplanadas "lenticulares", como también poliedros regulares, por ejemplo tetraedros, hexaedros, octaedros, dodecaedros, icosaedros. También son concebibles realizaciones con forma de estrella con tres, cuatro, cinco, seis o más puntas o cuerpos totalmente irregulares que pueden ser configurados, por ejemplo, en un motivo. Motivos adecuados, dependiendo del campo de uso de las composiciones de la invención, son, por ejemplo, figuras de animales tales como perros, caballos o aves; motivos florales o ilustraciones de frutas. Sin embargo la realización tipo motivo también se puede relacionar con objetos inanimados tales como vehículos, herramientas, objetos caseros o prendas de vestir. La superficie de las partículas sólidas pueden tener asperezas dependiendo del tipo de proceso de producción seleccionado y/o un revestimiento seleccionado. Debido a las numerosas realizaciones posibles para la(s) partícula(s) las composiciones de la invención se distinguen no solo por las ventajas en su producción. Debido al tamaño de partícula mencionado, estas partículas son adicionalmente visualmente perceptibles para el consumidor de una manera clara y de esta manera es posible una visualización, particularmente ventajosa para la aceptación del producto, de los sistemas multicomponentes presentes en las composiciones de la invención. Por ejemplo, las múltiples fases perceptibles visualmente de estas composiciones pueden ilustrar, por ejemplo, la función diferencial de sustancias activas individuales (por ejemplo funciones de aseo y otras adicionales tales como protección de vidrio, protección de plata, etc.). La separación de los ingredientes para su acción en diferentes ciclos de limpieza de un programa de limpieza (por ejemplo prelavado y lavado principal o ciclo de limpieza y enjuague) también se realizan de manera visible para el consumidor.

40 En calidad de partículas sólidas en el marco de la presente solicitud se comprenden sustancias y mezclas de sustancias que tienen una consistencia sólida, es decir, dimensionalmente estable que no es capaz de fluir. Esta categoría incluye, por ejemplo, sustancias en el estado sólido aunque también sustancias dimensionalmente estables tales como geles estables dimensionalmente y combinaciones de estas sustancias. También referidos como sólidos son los cuerpo rellenos que tienen una capa sólida externa, independiente del estado de la materia de los rellenos presentes en estos cuerpos rellenos.

50 En el contexto de la presente solicitud las partículas sólidas son preferiblemente polvos y/o gránulos y/o extrudidos y/o compactados y/o moldeados, que pueden ser o bien de sustancias puras o bien de mezclas de sustancias. Los sólidos mencionados pueden estar presentes en forma amorfa y/o cristalina y/o semicristalina.

55 El polvo es un término general para una forma de división de sustancias sólidas y/o mezclas de sustancias, que se obtiene mediante pulverización, es decir trituración o molienda en un mortero, moliendo en molinos o como consecuencia de secados por atomización o congelamiento. Una división particularmente fina es conocida con frecuencia como atomización o micronización; a los polvos correspondientes se refieren como micropolvos.

60 De acuerdo con el tamaño de la partícula, es común una división aproximada de los polvos en polvos gruesos, finos y ultrafinos. Los materiales en polvo a granel se clasifican de manera más precisa por su densidad a granel y por análisis de tamices. Sin embargo, los polvos preferidos en el contexto de la presente solicitud tienen los tamaños de partículas más inferiores de 500  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 600  $\mu\text{m}$  y particularmente de 800  $\mu\text{m}$ .

Los métodos para determinar el tamaño el tamaño de partícula más bajo se basan en el análisis de tamiz ya mencionado y se describen en detalle en el arte previo.

65 Los polvos se pueden comprimir y aglomerar mediante extrudido, compresión, pasado por rodillo, briqueteado, paletizado y métodos relacionados. Cualquier método divulgado en el arte previo para aglomeración de mezclas de partículas es adecuado en principio para producir las partículas sólidas dispersadas presentes en las composiciones de la invención. En el contexto de la presente invención junto a los granulados usados como sólidos preferidos están los compactados y extrudidos.

## ES 2 277 646 T3

Como granulados se designan acumulaciones de granitos de partículas. Una partícula granulada (gránulo) es un agregado asimétrico de partículas de polvo. Se describen procesos de granulación ampliamente en el arte previo. Los materiales granulados pueden producirse mediante granulación en húmedo, mediante granulación seca o compactación y mediante granulación por solidificación de fusión.

5 La técnica de granulación usada más comúnmente es la granulación húmeda puesto que esta técnica se somete a las más pocas restricciones y conduce de la manera más confiable a gránulos que tienen propiedades favorables. La granulación en húmedo se efectúa mediante humidificación de mezclas de polvos con solventes y/o mezclas de solventes y/o soluciones de aglutinantes y/o soluciones de adhesivos y se lleva preferiblemente a cabo en mezcladores, 10 lechos fluidizados o torres de aspersión, y dichos mezcladores pueden equiparse, por ejemplo, con herramientas para revolver o amasar. Sin embargo, es posible usar combinaciones de lecho(s) fluidizado(s) y mezcladores, o combinaciones de diferentes mezcladores para la granulación. Dependiendo del material inicial y de las propiedades del producto deseado, la granulación se efectúa por la acción de fuerzas de corte, bajas a altas.

15 Cuando la granulación se efectúa en una torre de aspersión, las sustancias iniciales usadas pueden, por ejemplo, ser materiales fundidos (solidificación de fundido) o lechadas, preferiblemente acuosas (secado por aspersión) de sustancias sólidas que se aspergen en un tamaño definido de gota en la cima de una torre, se solidifican o se secan en la caída libre y se precipitan como gránulos en el fondo de la torre. La solidificación de fundido es adecuada generalmente en particular para moldear sustancias de que se funden a baja temperatura que son estable en la región 20 de la temperatura de fusión (por ejemplo urea, nitrato de amonio y diversas formulaciones tales como concentrados de enzima, medicamentos, etc.); a los gránulos correspondientes también se refieren como “prill”. El secado por aspersión se usa particularmente para la producción de detergentes de lavandería o constituyentes de detergente de lavandería.

25 Otras técnicas de aglomeración descritas en el arte previo son granulaciones de extrusión o de rodillo perforados en las cuales se adicionan mezclas de polvo con líquido granulante remoldeado durante la compresión a través de discos perforados (extrusión) o sobre rodillos perforados. El producto de la granulación de extrusor es denominado también mezcla extruida.

30 Los compactados se pueden producir, por ejemplo, mediante técnicas de granulación seca tales como elaboración de tabletas o compactación con rodillo. La compactación en prensas de tabletas permite que se produzcan tabletas o briquetas de una fase o de múltiples fases. Las tabletas de múltiples fases incluyen no solo tabletas de múltiples capas o sándwich (emparedado) sino también, por ejemplo, tabletas recubiertas y tabletas embutidas (tabletas de ojo de toro o bull's eye). Tal como las hojuelas obtenidas en los rodillos de compactación, las briquetas pueden pulverizarse después 35 de la compactación por rodillos dentados que corren en vía contraria o pasarse a través de tamices. El tamaño de las partículas obtenidas por compactación puede variar.

En el contexto de la presente solicitud los cuerpos moldeados se refieren a partículas de sustancia sólida que se producen por solidificación y/o cristalización a partir de materiales fundidos o soluciones. La solidificación y/o 40 cristalización se efectúa preferiblemente en matrices prefabricadas. Los cuerpos moldeados retirados de las matrices después de solidificar pueden posteriormente, dependiendo del tamaño de la matriz o molde y del uso destinado del material moldeado, usarse en su tamaño original o, opcionalmente después de la pulverización, en calidad de sólidos en los contenedores o recipientes solubles en agua según la invención.

45 Materiales adecuados para los cuerpos moldeados que se producen mediante solidificación de fundidos son en particular sustancias fundibles de los grupos de las grasas y/o triglicéridos y/o ácidos grasos y/o alcoholes grasos y/o ceras y/o parafinas. Se puede encontrar una descripción completa de estas sustancias abajo en este documento en conexión con la descripción en el marco de esta solicitud de partículas sólidas preferidas que tienen un revestimiento. Para evitar repeticiones en este punto se hace una referencia a las realizaciones de allí.

50 Geles dimensionalmente estables son otro sólido particularmente preferido en el marco de la presente invención. El término “dimensionalmente estable” se refiere a geles que tienen una estabilidad dimensional intrínseca que los hace capaces de asumir una forma estable ante fracturas, de tres dimensiones que no se desintegran en condiciones normales de producción, de almacenamiento, de transporte y de manejo por el consumidor; esta forma tridimensional no cambia 55 en las condiciones especificadas incluso por un período prolongado de tiempo, preferiblemente 4 semanas, más preferiblemente 8 semanas y en particular 32 semanas; es decir, persisten en condiciones normales de producción, de almacenamiento, de transporte y de manejo por el consumidor en la forma geométrica de tres dimensiones que resulta de la producción, o sea por ejemplo que no se licuan al aire o retornan a su forma geométrica tridimensional por la acción de una fuerza externa normal en las condiciones de preparación, de almacenamiento, de transporte y de manejo.

60 En dependencia del rango de aplicación de la composición de la invención, cuando sea necesario o se requiera, dosificar diferente(s) sustancia(s) activa(s) y o preparaciones de sustancia activa presentes en las partículas sólidas con retraso en el tiempo, esto se puede efectuar en una modificación preferida de la invención mencionada mediante diferentes mecanismos o, en otras palabras, mediante integración de diferentes “interruptores” a las partículas sólidas arriba mencionadas.

65 Los posibles “interruptores” que influyen la desintegración de partículas sólidas dispersadas en la matriz líquida son parámetros físico-químicos en realizaciones particularmente preferidas. Ejemplos de los mismos que, sin embargo, no deben interpretarse como restricciones son:

## ES 2 277 646 T3

Tiempo; es decir, el lapso de un cierto tiempo en el cual las paredes (cápsula, revestimiento, etc.) de un sólido están en contacto con un cierto medio, por ejemplo con un baño acuoso, el control de tiempo confiable tiene el prerequisite de la cinética lineal de disolución.

5 Temperatura; es decir, el logro de una cierta temperatura en el curso del perfil de temperatura, por ejemplo de un ciclo de lavado, de limpieza o de enjuague en el cual una cápsula o material de revestimiento comienza a fundirse, a dispersarse o a disolverse; el control por la temperatura es confiable y así mismo la realización preferida debido al aumento de temperatura con cada etapa del ciclo de lavado, especialmente en el caso de detergentes de lavado de platos.

10 El valor de pH, es decir, el ajuste de un valor determinado de pH, por ejemplo en el curso del ciclo de lavado, limpieza o enjuague, en el baño acuoso que rodea la composición de la invención.

15 La fuerza iónica de un baño de lavado;

La estabilidad mecánica, por ejemplo, de una cápsula o revestimiento o de un cuerpo moldeado compactado que, dependiendo del tiempo, de la temperatura o de otros parámetros puede ser un factor determinante de la desintegración;

20 La permeabilidad, por ejemplo, de una cápsula o de un revestimiento para un componente determinado, principalmente gaseoso o líquido, preferiblemente agua; etc.

La base para el uso de tales “interruptores” es generalmente revestimiento o recubrimiento seleccionado apropiadamente para las partículas dispersadas sólidas que se pueden usar como tales debido a su punto de fusión y/o de su permeabilidad para solventes y/o de la influencia de temperatura y/o de la fuerza iónica y/o del valor de pH sobre su solubilidad son susceptibles de emplearse como interruptores de este tipo. Otro objeto preferido de la presente solicitud son composiciones detergentes en porciones en la(s) que las partícula(s) sólida(s) presente(s) tiene(n) un revestimiento (coating). Por razones de productibilidad más simple, las partículas sólidas preferidas de acuerdo con la invención tienen un revestimiento de una sola fase. Sin embargo, se apreciará que los revestimientos multifásicos pueden también realizarse en el contexto de la presente solicitud.

30 El uso de partículas sólidas revestidas o recubiertas tiene una serie de ventajas. Por ejemplo, un revestimiento de las partículas sólidas dispersadas puede inicialmente prevenir la disolución incipiente o la disolución total o el hinchamiento de estas partículas por parte del solvente o mezcla de solventes circundante, que en cualquier caso sería perjudicial para la aparición de las composiciones de la invención. Adicionalmente, un revestimiento permite que constituyentes mutuamente incompatibles de una formulación se separen espacialmente uno de otro, lo que aumenta la estabilidad de estos constituyentes y así también la efectividad de las composiciones correspondientes. Finalmente, un revestimiento hace posible la liberación controlado en el tiempo de las sustancias activas comprendidas en las partículas sólidas revestidas mediante una selección precisa de la composición del o de los recubrimientos o revestimientos. Dependiendo de la naturaleza química de las sustancias activas presentes en la matriz líquida o en las partículas sólidas dispersadas, y de la composición de la mezcla solvente, los materiales de revestimiento usados pueden ser sustancias o mezclas de sustancias solubles en agua y/o insolubles en agua. Debe notarse que un alto contenido de agua en la matriz líquida no excluye el uso de materiales de revestimiento solubles en agua, puesto que la solubilidad de estos materiales puede disminuirse mediante un contenido apropiado de electrólito en la matriz líquida. Para mejor perceptibilidad, los revestimientos pueden comprender colorantes.

45 Las capas de recubrimiento descritas abajo se pueden aplicar a las partículas sólidas a ser recubiertas, por ejemplo mediante de procesos de inmersión o de aspersión. Otros procesos adecuados incluyen revestimiento en recubridores de tambor o calderos para grageas.

50 Materiales o constituyentes adecuados para recubrir, como por ejemplo aglomerantes en combinación con sales, preferiblemente sales inorgánicas, son polímeros o mezclas de polímeros del grupo de polímeros solubles en agua. Las sustancias preferidas de este grupo se seleccionan de

55 a) polímeros no iónicos solubles en agua del grupo de

a1) polivinilpirrolidonas,

a2) copolímeros de vinilpirrolidona - éster vinílico,

60 a3) éteres de celulosa

b) polímeros anfotéricos solubles en agua del grupo de

65 b1) copolímeros de alquiloacrilamida - ácido acrílico

b2) copolímeros de alquiloacrilamida - ácido metacrílico

## ES 2 277 646 T3

- b3) copolímeros de alquiloacrilamida - ácido metilmetacrílico
- b4) copolímeros de alquiloacrilamida - ácido acrílico ácido alquiloaminoalquilo-(meta)acrílico
- 5 b5) copolímeros de alquiloacrilamida - ácido metacrílico - ácido alquiloamino-alquilo(meta)acrílico
- b6) copolímeros de alquiloacrilamida - ácido metilmetacrílico - ácido aminoalquilo(meta)acrílico
- 10 b7) copolímeros de alquiloacrilamida - alquilo metacrilato - alquiloaminoetilo metacrilato - alquilo metacrilato
- (b8) copolímeros de
- 15 b8i) ácidos carboxílicos insaturados
- b8ii) ácidos carboxílicos insaturados catiónicamente modificados
- b8iii) si se desea, otros monómeros iónicos o no ionogénicos
- 20 c) polímeros zwitteriónicos solubles en agua del grupo de
- c1) copolímeros de cloruro de acrilamidoalquiloalquiloamónio - ácido acrílico y sus sales de metal alcalino y de amonio
- 25 c2) copolímeros de cloruro de acrilamidoalquiloalquiloamónio - ácido metacrílico y sus sales de metal alcalino y de amonio
- c3) copolímeros de metacrilato de etilo - metacrilato
- 30 d) polímeros aniónico solubles en agua del grupo de
- d1) copolímeros de acetato de vinilo - ácido crotonico
- 35 d2) copolímeros de vinilpirrolidona - acrilato de vinilo
- d3) terpolímeros de ácido acrílico - acrilato de etilo - N-tert-butilacrilamida
- 40 d4) polímeros injertados de ésteres de vinilo, ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico solos o en una mezcla, copolimerizados con ácido crotonico, ácido acrílico o ácido metacrílico con óxidos polialquílicos y/o glicoles polialquílicos
- d5) copolímeros injertados o reticulados de la copolimerización de
- 45 d5i) por lo menos un monómero de tipo no iónico,
- d5ii) por lo menos un monómero de tipo iónico
- 50 d5iii) glicol de polietileno y
- d5iv) un reticulador
- d6) copolímeros obtenidos por copolimerización de al menos un monómero de cada uno de los tres grupos siguientes:
- 55 d6i) ésteres de alcoholes insaturados y ácidos carboxílicos saturados de cadena corta y/o ésteres de alcoholes saturados de cadena corta y ácidos carboxílicos insaturados,
- 60 d6ii) ácidos carboxílicos insaturados
- d6iii) ésteres de ácidos carboxílicos de cadena larga y alcoholes insaturados y/o ésteres de los ácidos carboxílicos del grupo d6ii) con alcohol de C<sub>8-18</sub> saturado o insaturado, de cadena recta o ramificado
- 65 d7) terpolímeros de ácido crotonico, acetato de vinilo y un éster de alilo o metalilo

## ES 2 277 646 T3

d8) tetra- y pentapolímeros de

d8i) ácido crotonico o ácido aliloxiacético

d8ii) acetato de vinilo o propionato de vinilo

d8iii) ésteres de alilo o metalilo ramificados

d8iv) éteres de vinilo, ésteres de vinilo o ésteres de cadena recta de alilo o de metalilo

d9) copolímeros de ácido crotonico con uno o más monómeros del grupo consistente de etileno, vinilbenceno, éter vinil metilo, archilamida, y sales solubles en agua de los mismos.

d10) terpolímeros de acetato de vinilo, ácido crotonico y ésteres de vinilo de un ácido monocarboxílico  $\alpha$ -ramificado alifático saturado

e) polímeros catiónicos solubles en agua del grupo de

e1) derivados de celulosa cuaternizada

e2) polisiloxanos con grupos cuaternarios

e3) derivados de guar catiónico

e4) sales poliméricas de dimetilodialiloamonio y sus copolímeros con ésteres y amidas de ácido acrílico y ácido metacrílico

e5) copolímeros de vinilpirrolidona con derivados cuaternizados de dialquiloaminoacrilato y -metacrilato

e6) copolímeros de vinilpirrolidona - cloruro metoimidazolinio

e7) alcohol polivinílico cuaternizado

e8) polímeros indicados bajo las denominaciones INCI policuaternio 2, policuaternio 17, policuaternio 18 y policuaternio 27.

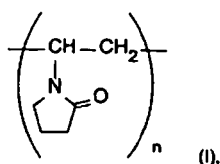
Polímeros solubles en agua en el contexto de la invención son aquellos polímeros solubles en agua hasta más de 2,5% por peso a temperatura ambiente.

Las partículas sólidas dispersadas en los detergentes líquidos de la invención se recubren preferiblemente con un polímero o mezcla de polímero, el polímero / y acorde con esto la mezcla completa) o por lo menos 50% en peso de la mezcla polimérica (y así al menos 50% del recubrimiento) se selecciona de ciertos polímeros. El recubrimiento consiste enteramente o hasta cierto punto de al menos 50% de su peso de polímeros solubles en agua del grupo de los polímeros no iónicos, anfotéricos, zwitteriónicos, aniónicos y/o catiónicos. En otra realización preferida el recubrimiento del fosfato consiste de otra sal inorgánica que comprende uno de los polímeros mencionados como un aglomerante. Polímeros preferidos de estos grupos han sido listados arriba y se describen en detalle abajo.

Los polímeros solubles en agua que se prefieren de acuerdo con la invención son no iónicos. Ejemplo de polímeros no ionogénicos adecuados son los siguientes:

Polivinilpirrolidonas tal como se venden, por ejemplo, bajo la marca Luviskol® (BASF). Polivinilpirrolidona son polímeros no iónicos preferidos en el contexto de la invención.

Polivinilpirrolidonas [poli(1-vinil-2-pirrolidinona)], abreviado PVP, son polímeros de la fórmula general (I)

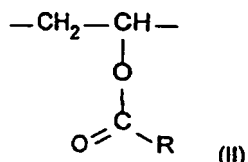


que se preparan mediante polimerización por radicales libres de 1-vinilpirrolidona según procesos de polimerización de solución o suspensión usando iniciadores de radicales libres (peróxidos, azo compuestos). La polimerización iónica

## ES 2 277 646 T3

del monómero provee solo productos que tienen masas molares bajas. Las polivinilpirrolidonas comerciales tienen masas molares en el rango de aproximadamente 2500-750000 g/mol, que se caracterizan por especificar los valores K y, dependiendo del valor K, tienen temperaturas de transición de vidrio de 130-175°. Se suministran como polvos blancos, higroscópicos o como soluciones acuosas. Las polivinilpirrolidonas son fácilmente solubles en agua y una pluralidad de solventes orgánicos (alcoholes, cetonas, ácido acético glacial, clorohidrocarburos, fenoles, etc.).

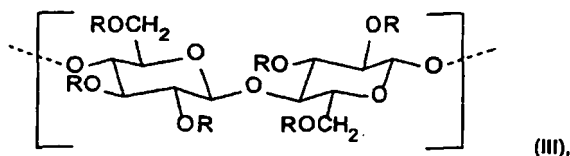
Copolímeros de vinilpirrolidona - éster de vinilo, como se vende, por ejemplo bajo la marca comercial Luviskol® (BASF). Luviskol® VA 64 y Luviskol® VA 73, respectivamente copolímeros de vinilpirrolidona - acetato de vinilo, son polímeros no iónicos particularmente preferidos. Los polímeros de éster de vinilo son polímeros que se pueden obtener de ésteres de vinilo con el grupo de la fórmula (II)



como unidad estructural básica característica de las macromoléculas. De estas, los polímeros de acetato de vinilo (R = CH<sub>3</sub>) con acetatos de polivinilo tienen el significado industrial más grande como los representantes más importantes de lejos.

La polimerización de los ésteres de vinilo es por radicales libres mediante diversos procesos (polimerización en solución, polimerización en suspensión, polimerización en emulsión, polimerización a granel). Los copolímeros de acetato de vinilo con vinilpirrolidona contienen unidades de las fórmulas (I) y (II).

Los éteres de celulosa, tales como la hidroxipropilcelulosa, hidroxietilcelulosa y metilhidroxipropilcelulosa, tal como se venden por ejemplo bajo la marca comercial Culminal® y Benecel® (AQUALON). Los éteres de celulosa se pueden describir por la fórmula general (III)



En la cual R representa H o un grupo alquilo, alqueniilo, alquinilo, arilo o alquilarilo. En productos preferidos, en la fórmula (III) por lo menos un R es -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH o -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH. Los éteres de celulosa se preparan industrialmente eterificando celulosa de metal alcalino (por ejemplo con óxido de etileno). Los éteres de celulosa se caracterizan por medio del grado promedio de sustitución, GS, y/o mediante el grado molar de sustitución, MS, que indica cuantos grupos hidroxilo de una unidad de celulosa han reaccionado con el reactivo eterificante o cuantos moles del reactivo eterificante se han adicionado, en promedio, a una unidad de anhidroglucosa. Las hidroxietilcelulosas son solubles en agua de un GS por encima de aproximadamente 0,6 o un MS de aproximadamente 1. Las hidroxietil- e hidroxipropilcelulosas comerciales tienen grados de sustitución en el rango de 0,85-1,35 (GS) y 1,5-3 (MS). Las hidroxietil- y propilcelulosas se venden como polvos amarillentos-blancos, inodoros e insaboros en grados de polimerización altamente variables. Las hidroxietil- y la propilcelulosa son solubles en agua fría y caliente y en algunos solventes orgánicos (acuosos), pero insolubles en la mayoría de solventes orgánicos (anhídros); sus soluciones acuosas son relativamente insensibles a cambios en pH o a la adición de electrólito.

Otros polímeros preferidos de acuerdo con la invención son anfopolímeros solubles en agua. El término genérico anfopolímeros abarca polímeros anfotéricos, es decir, polímeros que incluyen tanto grupos amino libres y grupos -COOH- o SO<sub>3</sub>H libres en la molécula y que son capaces de formar sales internas; Polímeros zwitteriónicos cuyas moléculas incluyen grupos amonio cuaternarios y grupos COO- o -SO<sub>3</sub>, y aquellos polímeros que contienen grupos -COOH- o SO<sub>3</sub>H- y grupos amonio cuaternarios. Un ejemplo de un anfopolímero que se puede usar de acuerdo con la invención es la resina acrílica que se puede obtener bajo la denominación Amfomer®, que es un copolímero de metacrilato tert-butilaminoetilo, N-(1,1,3,3-tetrametilbutil)acrilamida, así como dos o más monómeros del grupo de ácido acrílico, ácido metacrílico y sus ésteres simples. Así mismo anfopolímeros preferidos se componen de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo, ácido acrílico y metacrílico), ácidos carboxílicos insaturados catiónicamente modificados (por ejemplo cloruro de acrilamidopropil-trimetil-amonio) y eventualmente otros monómeros iónicos o no ionogénicos, como se puede tomar, por ejemplo, de la publicación alemana 39 29 973 y el arte previo citado allí. Los terpolímeros de ácido acrílico, acrilato de metilo y cloruro de metacrilamidopropiltrimonio, como se puede conseguir comercialmente bajo la denominación Merquat®2001 N, son anfopolímeros particularmente preferidos de acuerdo con la invención. Otros polímeros anfotéricos adecuados son, por ejemplo, los copolímeros de octilacrilato

## ES 2 277 646 T3

mida/metilmetacrilato/tert.butilaminoetil metacrilato/2-hidroxipropilmetacrilato disponibles bajo las denominaciones Amfomer® y Amfomer® LV-71 (DELFT NATIONAL).

Polímeros zwitteriónicos adecuados son, por ejemplo, copolímeros de cloruro de acrilamidopropiltrimetilamnio/ácido acrílico o ácido metacrílico y sus sales de metal alcalino y sales de amonio. Otros polímeros zwitteriónicos adecuados son copolímeros de metacroiletilbetaína/metacrilato, que se obtienen comercialmente bajo la denominación Amersette® (AMERCHOL).

De acuerdo con la invención los polímeros aniónicos adecuados incluyen, entre otros:

- Copolímeros de vinilacetato/ácido crotonico, como por ejemplo las denominaciones comerciales Resyn® (NATIONAL STARCH), Luviset® (BASF) y Gafset® (GAF). Estos polímeros presentan, además de las unidades monoméricas de la fórmula (II) ya mencionada, unidades monoméricas de la fórmula (IV):



- Copolímeros de vinilpirrolidona/vinilacrilato, que se obtienen por ejemplo bajo el nombre comercial Luviflex® (BASF). Un polímero preferido es el terpolímero de vinilpirrolidona/acrilato obtenible bajo la denominación Luviflex® VBM-35 (BASF).

- Los terpolímeros de ácido acrílico/etilacrilato/N-tert.butilacrilamida, que se venden por ejemplo bajo la denominación Ultrahold® strong (BASF).

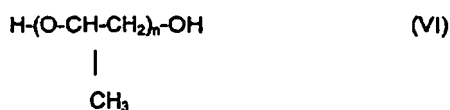
- polímeros injertados de ésteres de vinilo, ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico con óxidos de polialquileño y/o glicoles de polialquileño. Tales polímeros injertados de ésteres de vinilo, ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico solos o en una mezcla con otros compuestos copolimerizables en glicoles de polialquileño se obtienen mediante polimerización en condiciones calientes en fase homogénea, revolviendo los glicoles de polialquileño en los monómeros de ésteres de vinilo, ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico, en presencia de iniciadores de radicales libres.

Se ha encontrado que ésteres de vinilo adecuados son, por ejemplo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, benzoato de vinilo y se ha encontrado que ésteres adecuados de ácido acrílico o ácido metacrílico son aquellos que se pueden obtener con alcoholes alifáticos de bajo peso molecular, es decir, en particular, etanol, propanol, isopropanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-metil-1-propanol, 2-metil-2-propanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 2,2-dimetil-1-propanol, 3-metil-1-butanol; 3-metil-2-butanol, 2-metil-2-butanol, 2-metil-1-butanol, 1-hexanol.

Glicoles de polialquileño útiles incluyen en particular glicoles de polietileno y glicoles de polipropileno. Los glicoles de polietileno son polímeros de glicol de etileno que satisfacen la fórmula general V



en la cual n puede asumir valores entre 1 (etilenglicol) y varios miles. Para glicoles de polietileno existen diversas nomenclaturas que pueden inducir a confusión. Es una práctica común en la industria especificar el peso molar relativo promedio según "PEG", de tal manera que "PEG 200" caracteriza un glicol de polietileno que tiene una masa molar relativa de aproximadamente 190 hasta cerca de 210. Para ingredientes cosméticos se usa una nomenclatura diferentes, en la cual la abreviatura PEG se sigue por un guión seguido directamente por un número que corresponde al número n en la fórmula V mencionada arriba. De acuerdo con esta nomenclatura (conocida como la nomenclatura INCI, CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5th Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997) se pueden usar, por ejemplo PEG-4, PEG-6, PEG-8, PEG-9, PEG-10, PEG-12, PEG-14 y PEG-16. Los glicoles de polietileno son comercialmente disponibles, por ejemplo, bajo las denominaciones comerciales Carbowax® PEG 200 (Union Carbide), Emkapol® 200 (ICI Americas), Lipoxol® 200 MED (HÜLS America), Polyglicol® E-200 (Dow Chemical), Alkapol® PEG 300 (Rhône-Poulenc), Lutrol® E300 (BASF), así como nombres comerciales correspondientes con números más altos. Los polipropilenglicoles (abreviados PPG) son polímeros de glicol de propileno que satisfacen la fórmula general VI



en la cual n puede asumir valores entre 1 (glicol de propileno) y varios miles. De importancia industrial son aquí en particular di-, tri- y tetrapropilenglicol, es decir los representantes cuando n = 2, 3 y 4 en la fórmula VI.

## ES 2 277 646 T3

Particularmente, es posible usar copolímeros de acetato de vinilo injertados en glicoles de polietileno y los polímeros de acetato de vinilo y ácido crotonico injertado en glicoles de polietileno.

Copolímeros injertados y reticulados de la copolimerización de

- i) por lo menos un monómero del tipo no iónico,
- ii) por lo menos un monómero del tipo iónico
- iii) glicol de polietileno, y
- iv) un reticulador

El glicol de polietileno usado tiene un peso molecular de entre 200 y varios millones, preferiblemente entre 300 y 30.000. Los monómeros no iónicos pueden ser de muy diversos tipos y se da preferencia entre ellos a los siguientes: acetato de vinilo, estearato de vinilo, laurato de vinilo, propionato de vinilo, estearato de alilo, laurato de alilo, maleato de dietilo, acetato de alilo, metacrilato de metilo, éter cetilo-vinilo, éter de cetilo vinilo, éter de estearilo vinilo y 1-hexeno.

Los monómeros iónicos pueden ser igualmente de diferentes tipos, y se da particular preferencia entre estos a la presencia de ácido crotonico, ácido aliloxiacético, ácido vinilacético, ácido maleico, ácido acrílico y ácido metacrílico en los polímeros injertados

Reticuladores preferidos son dimetacrilato de glicol de etileno, ftalato de dialilo, orto-, meta- y para-divinilbenceno, tetraaliloxietano y polialilosacarosos con 2 hasta 5 grupos alilo por molécula de sacarina.

Los copolímeros injertados y reticulados descritos arriba se forman preferiblemente de:

- i) 5 hasta 85% en peso de al menos un monómero de tipo no iónico,
- ii) 3 hasta 80% en peso de al menos un monómero del tipo iónico,
- iii) 2 hasta 50% en peso, preferiblemente 5 hasta 30% en peso de polietilenglicol y
- iv) 0,1 hasta 8% en peso de un reticulador, donde el porcentaje del reticulador depende de la proporción de los pesos totales de i), ii) y iii).

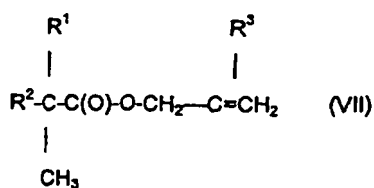
Los copolímeros obtenidos mediante copolimerización de por lo menos un monómero de cada uno de los tres grupos siguientes:

- i) ésteres de alcoholes insaturados y ácidos carboxílicos saturados de cadena corta y/o ésteres de alcoholes saturados de cadena corta y ácidos carboxílicos insaturados,
- ii) ácidos carboxílicos insaturados,
- iii) ésteres de ácidos carboxílicos de cadena larga y alcoholes insaturados y/o ésteres de los ácidos carboxílicos del grupo ii) con alcoholes de C<sub>8-18</sub> saturados o insaturados, de cadena recta o ramificados.

Ácidos carboxílicos y alcoholes de cadena corta en este contexto son aquellos que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, y las cadenas de carbono de estos compuestos pueden interrumpirse opcionalmente mediante grupos heteroatómicos divalentes tales como -O-, -NH-, -S-.

Terpolímeros de ácido crotonico, acetato de vinilo y un éster alilo o metalilo.

Estos terpolímeros contienen unidades de monómero de las fórmulas generales (II) y (IV) (ver arriba) y también unidades monoméricas de uno o más ésteres alilo o metalilo de la fórmula VII:



En la cual R<sup>3</sup> representa -H o -CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> es -CH<sub>3</sub> o -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y R<sub>1</sub> es -CH<sub>3</sub> o un grupo alquilo de C<sub>1-6</sub> saturado de cadena recta o ramificado y la suma de los átomos de carbono en los grupos R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> es preferiblemente 7, 6, 5, 4, 3 ó 2. Los terpolímeros mencionados previamente resultan preferiblemente de la copolimerización de 7 hasta 12% en

## ES 2 277 646 T3

peso de ácido protónico, 65 hasta 86% en peso, preferiblemente 71 hasta 83% en peso de acetato de vinilo y 8 hasta 20% en peso, preferiblemente 10 hasta 17% en peso ésteres de alilo o metalilo de la fórmula (VII).

- Tetra- y pentapolímeros de

i) Ácido crotónico o ácido aliloxiacético

ii) acetato de vinilo o propionato de vinilo

iii) ésteres ramificados de alilo o metalilo

iv) éteres de vinilo, ésteres de vinilo o ésteres de alilo o metalilo de cadena recta.

Copolímeros de ácido crotónico con uno o más monómeros del grupo de etileno, vinilbenceno, éter de vinilo metilo, archilamida y las sales solubles en agua de los mismos.

Terpolímeros de acetato de vinilo, ácido crotónico y ésteres de vinilo de un ácido monocarboxílico saturado alifático ramificado en posición  $\alpha$ .

Otros polímeros que se pueden usar con preferencia en calidad de constituyentes de revestimiento son polímeros catiónicos. Entre los polímeros catiónicos, se da preferencia a los polímeros permanentemente catiónicos. "Permanentemente catiónicos" se refiere de acuerdo con la invención a aquellos polímeros que, independientemente del pH de la composición (o sea tanto del revestimiento como de la tableta), tienen un grupo catiónico. Estos son generalmente polímeros que incluyen un átomo cuaternario de nitrógeno, por ejemplo en la forma de un grupo amonio.

Polímeros catiónicos preferidos son, por ejemplo:

Polímeros catiónicos que se prefieren de acuerdo con la invención son derivados de celulosa cuaternaria y también sales poliméricas de dimetilamonio y copolímeros de los mismos. Derivados catiónicos de celulosa son como los que se consiguen comercialmente bajo las denominaciones Celquat<sup>®</sup> y Polimer JR<sup>®</sup>. Los compuestos Celquat<sup>®</sup> H 100, Celquat<sup>®</sup> L 200 y Polimer JR<sup>®</sup>400 son derivados preferidos de celulosa cuaternaria.

- Polisiloxanos con grupos cuaternarios, como por ejemplo los productos Q2-7224 que se consiguen comercialmente (productor: Dow Corning; una trimetilsililamodimeticona estabilizada), Dow Corning<sup>®</sup> 929 Emulsion (que contiene una silicona modificada con hidroxilamino, que también se denomina amodimeticona), SM-2059 (Proveedor: General Electric), SLM-55067 (Productor: Wacquer) así como Abil<sup>®</sup>-Quat 3270 y 3272 (productor: Th. Goldschmidt; polidimetilsiloxano dicuaternario, Quaternium-80), derivados catiónicos de guar, como los productos que particularmente se venden bajo los nombres comerciales Cosmedia<sup>®</sup>Guar y Jaguar<sup>®</sup>,

Sales poliméricas de dimetildialilamonio y sus copolímeros con ésteres y amidas de ácido acrílico y ácido metacrílico. Los productos disponibles comercialmente bajo las denominaciones Merquat<sup>®</sup>100 (poli(dimetildialilamoniocloruro)) y Merquat<sup>®</sup>550 (copolímero de dimetildialilamoniocloruro-acrilamida) son ejemplos de tales polímeros catiónicos.

Copolímeros de vinilpirrolidona con derivados cuaternarios de dialquilaminoacrilato y -metacrilato, por ejemplo copolímeros de dietilsulfato - vinilpirrolidona cuaternaria -dimetilaminometacrilato. Compuestos de estos están disponibles comercialmente bajo las denominaciones Gafquat<sup>®</sup>734 y Gafquat<sup>®</sup>755.

Copolímeros de vinilpirrolidona-cloruro de metoimidazolinio, como los ofrecidos bajo la denominación Luviquat<sup>®</sup>.

- alcohol polivinílico cuaternario como los conocidos bajo las denominaciones

- Poliquaternium 2,

- Poliquaternium 17,

- Poliquaternium 18 y

- Poliquaternium 27 que tienen átomos de nitrógeno cuaternarios en la cadena polimérica principal. Estos polímeros se denominan de acuerdo con la nomenclatura INCI; se puede encontrar información detallada en CTF International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5th Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997, la cual está expresamente incorporada aquí a manera de referencia.

De acuerdo con la invención los derivados catiónicos cuaternarios de celulosa son polímeros catiónicos preferidos, así como sales poliméricas de dimetildialilamonio y sus copolímeros. Los derivados catiónicos de celulosa, particularmente el producto comercial Polimer<sup>®</sup>JR 400, son polímeros catiónicos muy particularmente preferidos.

## ES 2 277 646 T3

Un material de revestimiento particularmente preferido en el contexto de la presente solicitud para las partículas sólidas dispersadas es alcohol polivinílico (PVA). Con respecto al grado de hidrólisis y al peso molecular de los alcoholes polivinílicos usados con preferencia para el revestimiento, aplican las indicaciones hechas arriba en la descripción con respecto a los materiales preferidos de recipiente a los cuales se hace referencia en este punto para evitar repeticiones.

Como ya se mencionó, el revestimiento de las partículas sólidas también puede consistir de una mezcla de los polímeros previamente mencionados con sales, preferiblemente sales inorgánicas.

En resumen, se da preferencia en el contexto de la presente solicitud a composiciones detergentes en las cuales el revestimiento de la o las partículas sólidas dispersas en la matriz líquida comprende al menos una sustancia seleccionada del grupo de los polímeros orgánicos solubles en agua, preferiblemente de los homo- y/o copolímeros orgánicos solubles en agua, más preferiblemente del grupo de los homopolímeros solubles en agua, especialmente preferible del grupo de los glicoles de polietileno y/o glicoles de polipropileno y en particular del grupo de los glicoles de polietileno y/o glicoles de polipropileno que tienen un peso molecular por encima de 2000, y se da preferencia particular en la selección de los materiales de revestimiento mencionados arriba, con respecto a su procesabilidad y estabilidad térmica, a aquellas sustancias que tienen un punto de fusión por encima de 30°C, preferiblemente por encima de 60°C, más preferiblemente por encima de 90°C y en particular por encima de 120°C.

Un segundo grupo de materiales de revestimiento preferidos de acuerdo con la invención es aquel de los materiales de revestimiento insolubles en agua, en particular los materiales de revestimiento del grupo de las grasas, triglicéridos y ceras.

Grasa(s) o triglicérido(s) es el nombre para compuestos de glicerina en los cuales los tres grupos hidroxilo de glicerina se han esterificado por ácidos carboxílicos. Las grasas de origen natural son triglicéridos que contienen generalmente diferentes ácidos grasos en la misma molécula de glicerina. Sin embargo también es posible por hidrólisis de las grasas y su posterior esterificación o reacción con cloruros de acilo obtener triglicéridos sintéticos en los cuales solo hay un ácido graso enlazado (por ejemplo tripalmitina, trioleína o triestearina). Se da preferencia a grasas naturales y/o sintéticas y/o mezclas de ambas en calidad de material de revestimiento para las partículas sólidas dispersas en el contexto de la presente invención.

En la presente solicitud, los ácidos grasos se refieren a ácidos carboxílicos alifáticos, saturados o insaturados, que tienen una cadena de carbono ramificada o no ramificada. Para la preparación de los ácidos grasos, existe una multitud de métodos preparativos. Mientras los ácidos grasos más bajos se basan usualmente en procesos de oxidación que inician de alcoholes y/o aldehídos y también hidrocarburos alifáticos o acíclicos, los homólogos más altos son obtenibles para la mayor parte hoy en día de la manera más simple mediante hidrólisis o saponificación de grasas naturales. Los avances en el sector de las plantas transgénicas ha hecho disponibles recientemente medios casi ilimitados de variación del espectro de ácidos grasos en las grasas acumuladas en las plantas oleaginosas. En el contexto de la presente solicitud, los ácidos grasos preferidos tienen un punto de fusión que permite procesar estas grasas como material o componente de un molde. Se ha encontrado que los ácidos grasos particularmente ventajosos tienen un punto de fusión por encima de 25°C. Los materiales y/o constituyentes de matriz preferidos son por lo tanto ácido caprílico y/o ácido undecanoico y/o ácido láurico y/o ácido tridecanoico y/o ácido mirístico y/o ácido pentadecanoico y/o ácido palmítico, y/o ácido margárico y/o ácido estearínico y/o ácido nonadecanoico y/o ácido aráquico y/o ácido erúico y/o ácido eleostearico. Sin embargo, ácidos grasos que tiene un punto de fusión debajo de 25°C pueden ser también componentes del revestimiento de las partículas sólidas dispersas.

Alcohol graso es un término que resume a los alcoholes lineales, saturados o insaturados, que tienen de 6 a 22 átomos de carbono y se pueden obtener mediante reducción de los triglicéridos, ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos. Dependiendo del proceso preparativo los alcoholes grasos pueden ser saturados o insaturados. Alcohol mirístico y/o 1-pentadecanol y/o cetilalcohol y/o 1-heptadecanol y/o estearilalcohol y/o erucilalcohol y/o 1-nonadecanol y/o araquidilalcohol y/o 1-heneicosanol y/o behenilalcohol y/o erucilalcohol y/o brasidilalcohol son componentes preferidos del revestimiento de la o las partículas sólidas dispersas en la matriz líquida de las composiciones de la invención.

Se ha encontrado de manera similar que es ventajoso cuando las partículas sólidas dispersadas en la matriz líquida comprenden ceras en calidad de material de matriz. Las ceras preferidas tienen un rango de fusión entre cerca de 45°C y cerca de 75°C. Esto significa en el presente caso que el rango de fusión se presenta dentro de un intervalo especificado de temperatura y no designa la amplitud del rango de fusión. Las ceras que tienen un rango de fusión así son dimensionalmente estables a temperatura ambiente pero se funden a temperaturas típicas para el lavado de platos, desde 30°C hasta 90°C y por lo tanto son capaces de dispersarse más fácilmente en agua a estas temperaturas.

Por "ceras" se entiende una serie de sustancias naturales o sintéticas que se funden sin descomponerse generalmente por arriba de 40°C y son comparativamente no viscosas y no generan filamentos, incluso ligeramente por encima del punto de fusión. Tienen una consistencia y solubilidad altamente dependiente de la temperatura.

De acuerdo con su origen, las ceras se dividen en tres grupos, las ceras naturales, las ceras químicamente modificadas y las ceras sintéticas.

## ES 2 277 646 T3

Las ceras naturales incluyen, por ejemplo, ceras vegetales tal como la cera candelilla, cera carnauba, cera japonesa, cera de hierba esparto, cera de corcho, cera guaruma, cera de aceite de germen de arroz, cera de caña de azúcar, cera ouricury o cera montana; ceras animales como la cera de abejas, cera shelac, espermaceti, lanolina (cera de lana), o grasa de uropigio; ceras minerales tales como ceresina u ozoquerita (cera de tierra); o ceras petroquímicas como petrolato, ceras parafínicas o microceras.

Las ceras químicamente modificadas incluyen, por ejemplo, ceras duras como las ceras estéricas de montana, ceras sassol o ceras hidrogenadas de joroba.

Las ceras sintéticas generalmente se refieren a ceras polialquénicas o ceras de glicol polialquilénico. Las sustancias capaces de fundirse o suavizarse que pueden usarse para las composiciones endurecibles al enfriarse son también compuestos de otras clases de sustancias que cumplen los requerimientos mencionados con respecto al punto de ablandamiento. Se ha encontrado que son compuestos sintéticos adecuados los ésteres superiores de ácido ftálico, en particular ftalato de dicitohexilo, que se puede conseguir comercialmente bajo la denominación Unimoll® 66 (Bayer AG). También adecuadas son las ceras sintéticas hechas de ácidos caboxílicos inferiores y alcoholes grasos, por ejemplo tartrato de dimistirilo que se puede obtener bajo el nombre Cosmacol® ETLP (Condea). Inversamente, también es posible usar ésteres sintéticos o semisintéticos de alcoholes inferiores con ácidos grasos de fuentes nativas. Esta clase de sustancias incluye, por ejemplo, Tegin® 90 (Goldschmidt), un palmitato de monoestearato de glicerina. También schellack, por ejemplo Schellack-KPS-Dreiring-SP (Kalkhoff GmbH), es susceptible de usarse de acuerdo con la invención como material de revestimiento.

Así mismo, incluidas en las ceras en el contexto de la presente invención están los que se conocen como alcoholes de cera. Los alcoholes de cera son alcoholes grasos insolubles en agua de peso molecular relativamente alto con cerca de 22 hasta 40 átomos de carbono. Los alcoholes de cera se presentan, por ejemplo, como componente principal de muchas ceras naturales en forma de ésteres de cera de ácidos grasos con alto peso molecular (ácidos de cera). Ejemplos de alcoholes de cera son alcohol de lignocerilo (1-tetracosanol), cetilalcohol, miristilalcohol o melisilalcohol. El revestimiento de partículas sólida, revestidas de acuerdo con la invención, puede opcionalmente comprender también alcoholes de cera de lana, que se refieren a alcoholes triterpenoides y esteroidales, como por ejemplo lanolina, que se consigue comercialmente bajo la denominación Argowax® (Pamentier & Co).

En otra realización preferida, las partículas sólidas preferidas tienen cera de parafina en una proporción predominante en calidad de material de revestimiento. Esto significa que por lo menos 50% en peso del material de revestimiento, preferiblemente más, consiste de cera de parafina. Contenidos de cera de parafina particularmente adecuados (con base en el peso total de los materiales de revestimiento) son cerca de 60% en peso, cerca de 70% en peso o cerca de 80% en peso y se da particular preferencia a proporciones incluso mayores de, por ejemplo, más de 90% en peso. En otra realización particular de la invención la cantidad total del material de revestimiento consiste en cera de parafina.

Las ceras de parafina consisten principalmente de alcanos y de iso- y cicloalcanos en proporciones más bajas. La parafina a usarse de acuerdo con la invención no tiene preferiblemente componentes con un punto de fusión mayor de 70°C, más preferiblemente mayor de 60°C.

Las partículas sólidas preferidas tienen en calidad de material de revestimiento o en calidad de componente del material de revestimiento por lo menos una cera de parafina que tenga un rango de fusión desde 40°C hasta 60°C.

Otros componentes ventajosos del recubrimiento de las partículas sólidas son alcoholes de cera, es decir alcoholes grasos que tienen aproximadamente 24-36 átomos de carbono, que el forma de ésteres de cera de ácidos grasos de peso molecular relativamente alto (ácidos de cera) son el componente principal de muchas ceras naturales. Ejemplos de alcoholes de cera preferidos que se deben mencionar aquí son alcohol lignocerilo, alcohol cerilo, alcohol miricilo o alcohol melisilo.

Se apreciará que, en el caso de que una composición de la invención tiene más de una partícula sólida dispersa en la matriz líquida, estas partículas pueden tener diferentes revestimientos.

En el contexto de la presente invención se prefiere que la o las cantidades de la o las sustancias de revestimiento, basadas en el peso total de la o las partículas sólidas dispersas recubiertas esté o estén preferiblemente entre 0,5 y 15% en peso, preferiblemente entre 1 y 12% en peso y en particular entre 2 y 8% en peso.

Como se detalla arriba, las partículas sólidas dispersas son adecuadas para formular sustancias activas mutuamente incompatibles o sustancias activas sensibles a la humedad en una forma compacta de suministro, estable durante el almacenamiento. Otra ventaja de la presente invención resulta del tamaño de las partículas sólidas dispersas entre 12 000 y 20 000  $\mu\text{m}$  frente a las composiciones que tienen partículas sólidas dispersadas de tamaño similar puesto que con un tamaño de partícula en aumento y debido a una proporción en disminución entre la superficie de partícula y el volumen de partícula, da lugar a una cantidad menor de la composición de revestimiento que se debe usar para revestir el mismo contenido de volumen. En una realización preferida, la reducción, lograda agrandando las partículas sólidas, de la superficie sólida es ya suficiente para estabilizar sustancias activas mutuamente incompatibles que están presentes por separado en la matriz líquida y la partícula sólida dispersa.

## ES 2 277 646 T3

Entre las sustancias activas previamente mencionadas sensibles contra la descomposición se cuentan por ejemplo las enzimas y los agentes blanqueadores.

Las enzimas se usan en detergentes generalmente formuladas sobre materiales de soporte o vehículos, de tal manera que la ruta preferida para la estabilización de tales enzimas en el contexto de la presente solicitud es la incorporación de estas enzimas a las partículas sólidas dispersas revestidas o sin revestir. La presente invención, por lo tanto, proporciona además, preferiblemente, composiciones detergentes en porciones, caracterizadas porque la o las partículas sólidas dispersas contienen por lo menos una enzima, preferiblemente del grupo de las proteasas, amilasa o lipasas, en cantidades de 0,01 hasta 15% en peso, preferiblemente de 0,1 hasta 10% en peso y particularmente de 0,2 hasta 7% en peso, respectivamente con relación al peso total de la o las partículas sólidas dispersas que contienen la enzima. Para una descripción detallada de las enzimas mencionadas previamente, se hace referencia a las secciones de abajo para evitar repeticiones.

La presente solicitud proporciona además preferiblemente composiciones detergentes en porciones, caracterizadas porque la o las partículas sólidas dispersas contienen por lo menos un blanqueador, preferiblemente del grupo de compuestos que proporcionan  $H_2O_2$  en agua, más preferiblemente del grupo de de tetrahidrato perborato de sodio, monohidrato perborato de sodio o percarbonato de sodio, en cantidades de 0,1 hasta 50% en peso, preferiblemente de 0,5 hasta 40% en peso y particularmente de 1,0 hasta 30% en peso, respectivamente con relación al peso total de la o las partículas sólidas dispersas que contienen el blanqueador.

La presente solicitud proporciona además preferiblemente composiciones detergentes en porciones, caracterizadas porque la o las partículas sólidas dispersas contienen por lo menos un polímero, preferiblemente un polímero del grupo de los ácidos policarboxílicos homo- o copoliméricos y/o de los ácidos sulfónicos homo- o copoliméricos, en cantidades de 1 hasta 70% en peso, preferiblemente de 2 hasta 60% en peso y particularmente de 5 hasta % en peso, respectivamente con relación al peso total de la o las partículas sólidas dispersas que contienen el polímero.

Otro objeto preferido de la presente solicitud es una composición de aseo o detergentes, caracterizada porque la o las partículas sólidas dispersas contienen por lo menos un surfactante, preferiblemente un surfactante aniónico, más preferiblemente un alquilbencenosulfonato, o un surfactante no iónico, preferiblemente un surfactante alcoxilado no iónico, en particular un surfactante no iónico etoxilado, en cantidades de 0,5 hasta 30% en peso, preferiblemente de 1 hasta 25% en peso y particularmente de 2 hasta 20% en peso, respectivamente con relación al peso total de la o las partículas sólidas dispersas que contienen el surfactante.

Las composiciones de detergente y aseo líquidas de la invención que se empaican en los contenedores o recipientes hechos de películas solubles en agua o capaces de dispersarse en agua pueden ser muy fluidos hasta altamente viscosos. En el contexto de la presente invención, "fluido" indica composiciones que son capaces de fluir a temperatura ambiente y pueden salir de los recipientes por acción de la gravedad. Como se ha ya mencionado, la viscosidad de las composiciones detergentes no juega el papel decisivo al resolver el problema de goteo permanente o formación de filamentos y las costuras del contenedor presenta fugas como resultado de lo anterior. Las ventajas de las composiciones de la invención, con respecto a la solución del problema planteado, pueden extenderse, sin embargo, cuando la viscosidad de las composiciones está dentro de ciertos rangos. Se da particular preferencia a las composiciones de aseo y detergentes en porciones de la invención en las cuales la composición de detergente líquida tiene una viscosidad (viscosímetro Brookfield LVT-II a 20 r/min y 20°C, husillo 3) de 500 hasta 100.000 mPas, preferiblemente de 1000 hasta 50.000 mPas, particularmente preferida de 1200 hasta 10000 mPas y especialmente de 1300 hasta 5000 mPas.

Las composiciones de la invención se empaican en contenedores hechos de películas solubles en agua o capaces de dispersarse en agua. Sin embargo el uso de tales películas no excluye fundamentalmente empaicar composiciones acuosas. Las composiciones que tienen un contenido de agua por debajo de 5% en peso generalmente no atacan materiales de empaque solubles en agua o capaces de dispersarse en agua, por ejemplo películas de alcohol polivinílico (películas de PVA). Las composiciones de la invención preferidas en el contexto de la presente solicitud son una matriz líquida que por lo tanto es anhidra y tiene un contenido de agua por debajo de 6% en peso, preferiblemente entre 0,5 y 5% en peso, particularmente preferido entre 1 y 4% en peso, respectivamente en relación con el peso total de la composición de aseo y detergente. A pesar del uso de materiales de contenedor solubles en agua o capaces de dispersarse en agua, existen varios medios de prevenir una disolución indeseada de las sustancias que forman el empaque incluso para empaques de composiciones acuosas que tienen un contenido de agua por encima de 6% por parte de las composiciones presentes. Por ejemplo, la patente europea EP 518 689 B1 (Rhone-Poulenc Agrochimie) describe la adición de sales orgánicas o inorgánicas a composiciones acuosas que dan lugar a un incremento en la conectación electrolítica y a una reducción en la solubilidad en agua de los materiales de empaque, tales como óxido de polietileno, metilcelulosa o alcohol polivinílico. El arte previo también describe el revestimiento de películas solubles en agua con películas insolubles en agua (películas laminadas) o partículas de PVdC (polivinilideno cloruro) o PTFE (politetrafluoroetileno). De los métodos mencionados arriba para reducción de solubilidad se ha encontrado que el aumento de la concentración electrolítica es particularmente ventajoso en el contexto de la presente invención. Este método permite que las composiciones detergentes preferidas presentes en los contenedores tengan un contenido de agua por encima de 6% en peso sin que ellas comiencen a disolver el contenedor soluble en agua o capaz de dispersarse en agua que las rodea. En otra realización preferida de la presente invención, la matriz líquida de la composición detergente en porciones es acuosa y tiene un contenido de agua por encima de 6% en peso, preferiblemente entre 10 hasta 70% en peso, particularmente preferible entre 20 y 60% en peso y particularmente entre 30 y 50% en peso, respectivamente con relación al peso total de la composición de aseo o detergente. Una composición de aseo o detergente tal contiene

## ES 2 277 646 T3

sales disueltas en la matriz líquida, siendo la proporción de estas sales en el peso total de la composición de aseo o detergente preferiblemente de por lo menos 5% en peso, particularmente preferible de por lo menos 7% en peso y particularmente de al menos 12% en peso.

5 Las composiciones inventivas comprenden una matriz líquida que, aparte del agua, también pueden comprender otros solventes no acuosos. Estos solventes no acuosos provienen, por ejemplo, de los grupos de los monoalcoholes, dioles, trioles y polioles, los éteres, los ésteres y/o amidas. Se da particular preferencia a solventes no acuosos que son solubles en agua, entendiéndose por “solubles en agua” en el contexto de la presente solicitud los solventes que son totalmente miscibles con agua a temperatura ambiente, o sea, sin una brecha en la miscibilidad.

10 Solventes acuosos que se pueden usar en las composiciones de la invención provienen preferiblemente de del grupo de alcoholes mono- y polihídricos, alcanolaminas, o éteres de glicol, mientras sean miscibles con agua dentro del rango de concentración especificado. Se da preferencia a seleccionar los solventes de etanol, n- o

15 i-propanol, butanoles, glicol, propan- o butandiol, glicerina, diglicol, propil- o butildiglicol, hexilenglicol, etilenglicolmetileter, etilenglicoletiler, etilenglicolpropiler, etilenglicolmono-n-butiler, dietilenglicolmetiler, di-etilenglicoletiler, propilenglicolmetil-, etil- o -propiler, dipropilenglicolmetil-,

20 o -etiler, metoxi-, etoxi- o butoxitriglicol, 1-butoxi-2-propanol, 3-metil-3-metoxibutanol, propilen-glicol-t-butiler así como mezclas de estos solventes.

Una composición de aseo o detergente en proporciones que se prefiere particularmente en el contexto de la presente invención se caracteriza porque contiene solvente(s) no acuoso(s) en cantidades de 0,1 hasta 70% en peso, preferiblemente de 0,5 hasta 60% en peso, particularmente preferible de 1 hasta 50% en peso, muy particularmente preferible de 25 2 hasta 40% en peso y particularmente de 2,5 hasta 30% en peso, respectivamente con relación a la composición total, seleccionándose el o los solventes del grupo de los surfactantes no iónicos que son líquidos a temperatura ambiente, de los glicoles de polietileno y glicoles de polipropileno, glicerina, carbonato de glicerina, triacetina, glicol de etileno, glicol de propileno, carbonato de propileno, glicol de hexileno, etanol y n-propanol y/o iso-propanol.

30 Los surfactantes no iónicos que son líquidos a temperatura ambiente se describen en detalle abajo como sustancias de lavado o limpieza.

Los glicoles de polietileno (abreviado PEG) que se pueden usar de acuerdo con la invención son líquidos a temperatura ambiente. Los PEGs son polímeros de glicol etilénico que satisface la fórmula general (I)

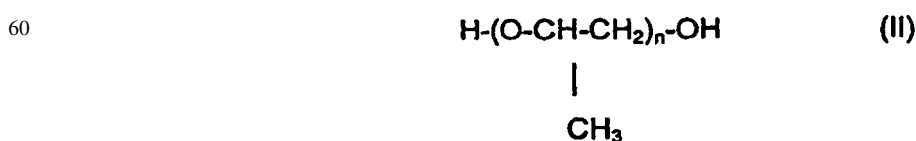


40 En la cual n puede asumir valores entre 1 (glicol de etileno, ver abajo) y aproximadamente 16. Para glicoles de polietileno existen varias nomenclaturas lo cual puede conducir a confusión. Es una práctica común en la industria especificar el peso molar promedio relativo después de “PEG”, de tal manera que “PEG200” caracteriza un glicol polietilénico que tiene una masa molar relativa desde aproximadamente 190 hasta aproximadamente 210. De acuerdo con esta nomenclatura, los glicoles de polietileno industrialmente convencionales PEG 200, PEG 300, PEG 400 y PEG 600 se pueden usar en el contexto de la presente invención.

45 Para ingredientes cosméticos se usa una nomenclatura diferente en la que la abreviatura PEG es seguida de un guión que es seguido directamente por un nombre que corresponde al número n en la fórmula mencionada arriba. De acuerdo con esta nomenclatura (conocida como INCI, CITA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5th Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997) se pueden usar de acuerdo con esta invención, por ejemplo, PEG-4, PEG-6, PEG-8, PEG-9, PEG-10, PEG-12, PEG-14 y PEG-16.

50 Los glicoles de polietileno están comercialmente disponible, por ejemplo, bajo los nombres comerciales Carbowax® PEG 200 (Union Carbide), Emkapol® 200 (ICI Americas), Lipoxol® 200 MED (HÜLS America), Poliglicol® E-200 (Dow Chemical), Alkapol® PEG 300 (Rhone-Poulenc), Lutrol® E300 (BASF) así como los nombres comerciales correspondientes con números superiores.

Los glicoles de polipropileno (abreviatura PPG) que se pueden usar de acuerdo con la invención son polímeros de glicol de propileno que satisfacen la fórmula general (II)



65 En la cual n puede sumir valores entre 1 (glicol de propileno, ver abajo) y aproximadamente 12. De importancia industrial aquí son en particular los glicoles de di-, tri- y tetrapropileno; es decir, los representantes donde n = 2, 3 y 4 en la fórmula de arriba.

## ES 2 277 646 T3

La glicerina es un líquido incoloro, claro, de baja fluidibilidad, inoloro, higroscópico y de sabor dulce de una densidad de 1,261, que solidifica a 18,2°C. Glicerina era originalmente solo un producto secundario de la hidrólisis de la grasa, pero hoy en día se sintetiza industrialmente en grandes cantidades. La mayoría de los procesos industriales inician a partir de propeno, que se procesa por medio del cloruro de alilo e intermediarios de epíclorohidrina para producir glicerina. Otro proceso industrial es la hidroxilación de alcohol alilo con peróxido de hidrógeno sobre un catalizador  $\text{WO}_3$  por medio de la etapa de glicida.

El carbonato de glicerilo es accesible mediante la transesterificación de carbonato de etileno o carbonato de dimetilo con glicerina para formar glicol de etileno y/o metanol como productos secundarios. Otra ruta de síntesis inicia a partir de glicidol (2,3-epoxi-1-propanol) que se hace reaccionar con  $\text{CO}_2$  a presión en presencia de catalizadores para producir carbonato de glicerilo. Carbonato de glicerilo es un líquido claro, fácilmente fluido con una densidad de 1,398  $\text{g/cm}^{-3}$ , que ebulle a 125-130°C (0,15 mbar).

El glicol de etileno (1,2-etandiol, "glicol") es un líquido incoloro, viscoso, de sabor dulce, altamente higroscópico que es inmiscible con agua, alcoholes y acetona y tiene una densidad de 1,113. El punto de solidificación de glicol etilénico es -11,5°C; el líquido ebulle a 198°C. Glicol etilénico se obtiene industrialmente a partir de óxido etilénico calentando con agua a presión. Métodos preparativos prometedores también se basan en la acetoxilación de etileno y posterior hidrólisis o en reacción de gas de síntesis.

Existen dos isómeros de glicol propilénico, el 1,3-propandiol y el 1,2-propandiol. 1,3-propandiol (Trimetilenglicol) es un líquido neutral, incoloro e inodoro, de sabor dulce, de densidad 1,0597, que solidifica a -32°C y ebulle a 214°C. 1,3-propandiol se prepara a partir de acroleína y agua con posterior hidrogenación catalítica.

De importancia industrial considerablemente mayor es 1,2-propandiol (propilenglicol), que es un líquido aceitoso, incoloro, virtualmente inodoro, que tienen una densidad de 1,0381 y que solidifica a -60°C y ebulle a 188°C. 1,2-propandiol se prepara a partir de óxido de propileno mediante una reacción de adición de agua.

El carbonato de propileno es un líquido claro, fácilmente fluible con una densidad de 1.21  $\text{gcm}^{-3}$ ; el punto de fusión es de -49°C; el punto de ebullición es 242°C. El carbonato de propileno también es asequible a escala industrial haciendo reaccionar el óxido de propileno y  $\text{CO}_2$  a 200°C y 80 bar.

En una matriz acuosa que preferentemente también comprende uno o más de los solventes mencionados previamente u otros no acuosos, se suspenden sólidos del tamaño de la partícula de la invención. Estos sólidos, tal como la matriz líquida, puede comprender a uno o más componentes del grupo de los blanqueadores, activadores de blanqueo, polímeros, sustancias constructoras, surfactantes, enzimas, electrólitos, modificadores de pH, fragancias, vehículos de perfume, colorantes, hidrotropos, inhibidores de espuma, agentes de antiredeposición, abrillantadores ópticos, inhibidores de agrisamiento, agentes de prevención de encogimiento, agentes anti-arrugamiento, inhibidores de traslado de tinte, ingredientes activos antimicrobiales, bactericidas, fungicidas, antioxidantes, inhibidores de corrosión, agentes antistáticos, de repelencia y agentes de impregnación, agentes de hinchamiento y antideslizantes, solventes no acuosos, suavizantes de tejido, hidrolizados de proteína y absorbentes de UV. Por lo tanto, la presente solicitud proporciona además una composición de aseo y detergente en porciones, caracterizada porque la o las partículas sólidas y/o la matriz líquida presente comprende por lo menos una sustancia activa del grupo de los blanqueadores, activadores de blanqueo, polímeros, sustancias constructoras, surfactantes, enzimas, electrólitos, modificadores de pH, fragancias, vehículos de perfume, colorantes o tintes, hidrotropos, inhibidores de espuma, agentes de antiredeposición, abrillantadores ópticos, inhibidores de agrisamiento, agentes preventivos de encogimiento, agentes de anti-arrugamiento, inhibidores de traslado de tinte, ingredientes activos antimicrobiales, bactericidas, fungicidas, antioxidantes, inhibidores de corrosión, agentes antistáticos, de repelencia y agentes de impregnación, y agentes de hinchamiento y de antideslizamiento, solventes no acuosos, suavizantes de tejido, hidrolizados de proteína y absorbentes de UV, por ejemplo de los grupos de las sustancias constructoras, co-constructoras, polímeros, blanqueadores, activadores de blanqueo, protectores de plata, abrillantadores ópticos, enzimas, etc. Se da preferencia a sustancias constructoras que son el componente principal de la fase sólida suspendida.

Se usan sustancias constructoras en las composiciones de la invención principalmente para enlazar calcio y magnesio. Las sustancias constructoras de costumbre que pueden estar presente en el contexto de la invención, por ejemplo, en cantidades de 22,5 a 45% en peso, preferentemente de 25 a 40% en peso y en particular de 27.5 a 35% en peso, basado en cada caso en la composición total, son ácidos policarboxílicos de bajo peso molecular y sales de los mismos, los ácidos policarboxílicos homopoliméricos y copoliméricos y sales de los mismos, los carbonatos y fosfatos y los silicatos de sodio y potasio. Para las composiciones de aseo de la invención, se da preferencia a usar citrato trisódico y/o tripolifosfato pentasódico y sustancias constructoras de silicato de la clase de disilicatos de metal alcalino. En general, en el caso de sales de metal alcalino, las sales de potasio serán preferidas por sobre las sales de sodio puesto que tienen a menudo una solubilidad mayor en el agua. Por ejemplo, las sustancias constructoras preferidas solubles en agua son citrato tripotásico, carbonato de potasio y silicato potásico.

Detergentes particularmente preferidos para máquina de lavado de platos comprenden, en calidad de sustancias constructoras, fosfatos, preferiblemente fosfatos de metal alcalino, con particular preferencia trifosfato pentasódico o trifosfato pentapotásico (tripolifosfato de sodio o tripolifosfato de potasio).

## ES 2 277 646 T3

Fosfatos de metal alcalino es el término común para las sales de metal alcalino (en particular de sodio y potasio) de los diversos ácidos fosfóricos para los cuales se puede hacer una distinción entre los ácidos metafosfórico ( $(\text{HPO}_3)_n$ ) y el ácido ortofosfórico  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , además de los representantes de peso moleculares más altos. Los fosfatos combinan un número de ventajas: ellos actúan como portadores alcalinos, previenen depósitos de costras y adicionalmente contribuyen a la limpieza.

El dihidrofosfato de sodio,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , existe como el dihidrato (densidad  $1.91 \text{ gcm}^{-3}$ , punto de fusión  $60^\circ\text{C}$ ) y como el monohidrato (densidad  $2.04 \text{ gcm}^{-3}$ ). Ambas sales son polvos blancos que son fácilmente solubles en agua, pierden el agua de cristalización al calentarse y sufren una conversión a  $200^\circ\text{C}$  en difosfato ácido débil (hidrodifosfato disódico,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), a una temperatura más alta en trimetafosfato de sodio ( $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ) y sal de Maddrell (ver abajo).  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  es ácido; se forma cuando el ácido fosfórico se ajusta a un pH de 4.5 usando una solución del hidróxido de sodio y la lechada se asperge. El dihidrofosfato de potasio (fosfato de potasio primario o monobásico, el difosfato de potasio, PDP)  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  es una sal blanca de densidad  $2.33 \text{ gcm}^{-3}$  tiene un punto de fusión de  $253^\circ\text{C}$  [descomposición con formación de polifosfato de potasio ( $\text{KPO}_3$ )] y es fácilmente soluble en el agua.

El hidrofosfato disódico (el fosfato de sodio secundario),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  es una sal cristalina incolora, muy fácilmente soluble en agua. Existe en una forma anhidra y con 2 moles de agua (la densidad  $2.066 \text{ gcm}^{-3}$ , pérdida de agua a  $95^\circ$ ), 7 moles de agua (densidad  $1.68 \text{ gcm}^{-3}$ , punto de fusión  $48^\circ$  fundición con la pérdida de 5  $\text{H}_2\text{O}$ ) y 12 moles de agua (densidad  $1.52 \text{ gcm}^{-3}$ , punto de fusión  $35^\circ$  con pérdida de 5  $\text{H}_2\text{O}$ ), se vuelve anhidro a  $100^\circ$  y se convierte en difosfato  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$  a un calentamiento más intenso. El hidrofosfato disódico se prepara neutralizando el ácido fosfórico con solución de carbonato sódico usando fenolftaleína como un indicador. El hidrofosfato dipotásico (fosfato potásico secundario o dibásico),  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  es una sal blanca amorfa que es fácilmente soluble en agua.

El fosfato trisódico, fosfato de sodio terciario,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  son cristales incoloros que en la forma del dodecahidrato tienen una densidad de  $1.62 \text{ gcm}^{-3}$  y un punto de fusión de  $73\text{-}76^\circ\text{C}$  (descomposición), en la forma del decahidrato (correspondiente a 19-20% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) tiene un punto de fusión de  $100^\circ\text{C}$ , y en forma anhidra (correspondiente a 39-40% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) tiene una densidad de  $2.536 \text{ gcm}^{-3}$ . El fosfato trisódico es fácilmente soluble en agua con una reacción alcalina y se prepara mediante concentración por evaporación de una solución de exactamente 1 mol de fosfato disódico y 1 mol de  $\text{NaOH}$ . El fosfato tripotásico ( fosfato de potasio terciario o tribásico),  $\text{K}_3\text{PO}_4$  es un polvo blanco, delicuescente, granular de densidad  $2.56 \text{ gcm}^{-3}$ , tiene un punto de fusión  $1340^\circ$  y es fácilmente soluble en agua con una reacción alcalina. Por ejemplo, se forma cuando se calienta escoria de Thomas con carbón y sulfato de potasio. A pesar del precio más alto, los fosfatos potásicos más fácilmente solubles y por consiguiente altamente eficaces se prefieren a menudo en la industria de los detergentes por sobre los compuestos de sodio correspondientes.

El difosfato tetrasódico (pirofosfato de sodio),  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , existe en forma libre de agua (densidad  $2.534 \text{ gcm}^{-3}$ , punto de fusión  $988^\circ$ , también se ha reportado como  $880^\circ$ ) y como decahidrato (densidad  $1.815\text{-}1.836 \text{ gcm}^{-3}$ , punto de fusión  $94^\circ$  con pérdida de agua). Ambas sustancias con cristales incoloros que son solubles en agua con una reacción alcalina.  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  se forma cuando el difosfato disódico se calienta a  $>200^\circ$  o haciendo reaccionar ácido fosfórico con carbonato sódico en la proporción estequiométrica y deshidratando la solución por aspersión. El decahidrato hace complejas las sales de metal pesado y los componentes de la dureza del agua reduciendo por lo tanto la dureza del agua. El difosfato potásico (pirofosfato de potasio),  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , existe en forma de trihidrato y es un polvo incoloro, higroscópico con una densidad de  $2.33 \text{ gcm}^{-3}$  que es soluble en agua, siendo el pH de una solución con 1% de fuerza a  $25^\circ\text{C}$  de 10.4.

La condensación de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  o de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  da origen a fosfatos de sodio y potasio de alto peso molecular para los cuales se puede hacer una distinción entre los representantes cíclicos, metafosfatos de sodio y potasio, y los tipos con forma de cadena, polifosfatos de sodio y potasio. Especialmente para estos últimos una multitud de nombres está en uso: fosfatos fundidos o calcinados, sal de Graham, sal de Kurrol y sal de Maddrell. Todos los fosfatos superiores de sodio y potasio son referidos con nombre común de fosfatos condensados.

El trifosfato pentasódico de importancia industrial,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (polifosfato de sodio) es una sal no higroscópica, blanca, soluble en agua que es anhidra o cristaliza con 6  $\text{H}_2\text{O}$  y tiene la fórmula general  $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{O}]_n\text{-Na}$  con  $n=3$ . Cerca de 17 g de la sal anhidra cristalina se disuelve a temperatura ambiente en 100 g de agua, aproximadamente 20 g a  $60^\circ\text{C}$  y cerca de 32 g a  $100^\circ$ ; después de calentar la solución hasta  $100^\circ$  por dos horas, cerca de 8% de ortofosfato y 15% de difosfato se forman por hidrólisis. En el caso de la preparación de trifosfato pentasódico, se hace reaccionar ácido fosfórico con solución de carbonato de sodio o solución de hidróxido de sodio en la relación estequiométrica y la solución se deshidrata por aspersión. De manera similar a la sal de Graham y al difosfato de sodio el trifosfato pentasódico disuelve muchos compuestos metálicos insolubles (incluyendo jabones de cal). Trifosfato pentapotásico,  $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (tripolifosfato de potasio) está disponible comercialmente, por ejemplo, en forma de una solución al 50% en peso ( $> 23\% \text{ P}_2\text{O}_5$ , 25%  $\text{K}_2\text{O}$ ). Los polifosfatos son ampliamente usados en la industria de detergentes.

Agentes detergentes preferidos para máquina contienen de 20 a 60% en peso de uno o más sustancias constructoras solubles en agua, preferiblemente citratos y/o fosfatos, preferiblemente fosfatos de metal alcalino, con preferencia particular para el trifosfato pentasódico o trifosfato pentapotásico (tripolifosfato sódico o tripolifosfato potásico).

En formas preferidas de realización de la presente invención el contenido en la composición de sustancias constructoras solubles en agua está dentro de límites estrechos. Se da preferencia aquí a detergentes para máquina lavaplatos

## ES 2 277 646 T3

en donde se encuentre constructoras contenidas en cantidades desde 22,5 hasta 55% en peso, preferiblemente de 25 hasta 50% en peso y particularmente de 27,5 hasta 45% en peso, cada uno con respecto a la totalidad del agente.

Con particular preferencia, las composiciones de la invención pueden comprender fosfatos condensados como sustancias que retiran la dureza del agua. Estas sustancias forman un grupo de fosfatos, también conocido como fosfatos fundidos o calcinados debido a su preparación, los cuales se pueden derivar de sales ácidas de ácido ortofosfórico (ácidos fosfóricos) mediante condensación. Los fosfatos condensados se pueden dividir en metafosfatos  $[M^1_n(PO_3)_n]$  y polifosfatos ( $M^1_{n+2}P_nO_{3n+1}$  o bien  $M^1_nH_2P_nO_{3n+1}$ ).

El término "metafosfatos" era originalmente el término general para fosfatos condensados de la composición  $Mn [P_nO_{3n}]$  (M = metal monovalente) pero hoy día está restringido a sales con aniones de ciclo(poli)fosfatos con forma de anillo. Cuando n = 3, 4, 5, 6 etc. los términos usados son tri-, tetra-, penta-, hexa-metafosfatos, etc. De acuerdo con la nomenclatura sistemática de los isopolianiones, el anión donde n = 3, por ejemplo, es designado como ciclotrifosfato.

Los metafosfatos se obtienen como sustancias acompañantes de la sal de Graham, designados incorrectamente como hexametafosfato sódico, fundiendo  $NaH_2PO_4$  a temperaturas por encima de 620°C, para formar también sal de Maddrell como intermedio. Esta y la sal de Kurrol son polifosfatos lineales que hoy en día no están incluidos en los metafosfatos, pero que pueden así mismo usarse con preferencia como sustancias para retirar dureza del agua en el contexto de la presente invención.

La sal de Maddrell, cristalina, insoluble en agua,  $(NaPO_3)_x$  donde  $x > 1000$ , que se puede obtener a 200-300°C a partir de  $NaH_2PO_4$  se convierte a cerca 600°C en el metafosfato cíclico  $[Na_3(PO_3)_3]$  la cual se funde a 620°C. Dependiendo de las condiciones de reacción, el fundido vidrioso apagado es la sal de Graham soluble en agua Salz,  $(NaPO_3)_{40-50}$ , o un fosfato condensado vidrioso de la composición  $(NaPO_3)_{15-20}$ , que se conoce como Calgon. Para ambos productos aún está en uso el término incorrecto de hexametafosfato. La sal de Kurrol  $(NaPO_3)_n$  con  $n >> 5000$ , se origina así mismo de la fusión a 600°C de la sal de Maddrell cuando se deja por un corto tiempo a cerca de 500°C. Se forman fibras solubles en agua altamente poliméricas.

Se han encontrado útiles sustancias que le quitan la dureza al agua particularmente preferidas de las clases mencionadas previamente de los fosfatos condensados como son los "hexametafosfatos" Budit® H6 o bien. H8 de la empresa Budenheim.

En resumen, composiciones de limpieza y detergente en proporciones particularmente preferidas se caracterizan por que las partículas sólidas dispersas comprenden una o más sales orgánicas o inorgánicas solubles en agua, preferiblemente constructoras solubles en agua, preferiblemente citratos y/o fosfatos, preferiblemente fosfatos de metal alcalino, con particular preferencia trifosfato pentasódico o trifosfato pentapotásico (tripolifosfato de sodio o tripolifosfato de potasio), dándosele preferencia a composiciones que contienen los sólidos dispersos mencionados en cantidades de 5 hasta 70% en peso, preferiblemente de 10 hasta 65% en peso, particularmente preferido de 15 hasta 60% en peso, muy particularmente preferido de 20 hasta 55% en peso y particularmente de 25 hasta 50% en peso, cada una con respecto a la composición total.

Junto a la matriz acuosa y a los constructores suspendidos en la misma, pueden estar presentes otros ingredientes en las composiciones detergentes y de limpieza de la invención. La siguiente clase más importante en términos cuantitativos por mencionarse aquí es la de los surfactantes, de los cuales los surfactantes no iónicos son de importancia prominente.

Los surfactantes no iónicos usados son preferiblemente alcoxilados, ventajosamente etoxilados, en particular alcoholes primarios que tienen preferiblemente de 8 a 18 átomos de carbono y un promedio de 1 a 12 moles de óxido de etileno (EO) por mol de alcohol en el cual el radical alcohol puede ser lineal o preferiblemente ramificado de 2-metilo, o puede contener una mezcla de radicales lineales o ramificados de metilo, como típicamente están presentes en radicales oxo alcohol. Sin embargo, los alcoholes etoxilados preferidos especialmente tienen radicales lineales de alcoholes de origen natural que tienen desde 12 hasta 18 átomos de carbono, por ejemplo de coco, palma, sebo fundido alcohol oléico, y en promedio desde 2 hasta 8 EO por mol de alcohol. Los alcoholes etoxilados preferidos incluyen, por ejemplo, alcoholes de C12-14 que tienen 3 EO o 4EO, alcohol de C9-11 que tiene 7 EO, alcoholes de C13-15 que tienen 3 EO, 5 EO, 7 EO u 8 EO; alcoholes de C12-18 que tienen 3 EO, 5 EO ó 7 EO y mezclas de los mismos, tales como mezclas de alcohol C12-14 que tienen 3 EO y alcohol de C12-18 que tiene 5 EO. Los grados de etoxilación especificados son valores promedio estadísticos que pueden ser un entero o una fracción para un producto específico. Alcoholes etoxilados preferidos tienen una distribución más estrecha (rango estrecho de etoxilados, NRE por sus siglas en inglés). Además de estos surfactantes no iónicos, también es posible usar alcoholes grasos que tienen más de 12 EO. Ejemplos de esto son alcoholes grasos de sebo que tienen 14 EO, 25 EO, 30 EO ó 40 EO.

Además, otros surfactantes no iónicos que se pueden usar también son los glicósidos de alquilo de la fórmula general RO(G), en la cual R es un radical alifático primario de cadena recta o ramificada de metilo, en particular ramificada de 2 metilo, que tiene 8 a 22, preferiblemente de 12 a 18 átomos de carbono y G es el símbolo que representa una unidad de glucosa que tiene 5 ó 6 átomos de carbono, preferiblemente glucosa. El grado de oligomerización x, que especifica la distribución de monoglicosidos y oligoglicosidos, es cualquier número entre 1 y 10; x es preferiblemente de 1, 2 hasta 1,4.

## ES 2 277 646 T3

Otra clase de surfactantes no iónicos usadas preferentemente que se usan ya sea como solo surfactante no iónico o en combinación con otros surfactantes no iónicos son alcoxilados, preferiblemente etoxilados o propoxilados, ésteres de alquilo de ácido graso, que tienen preferiblemente de 1 hasta 4 átomos de carbono en la cadena alquílica.

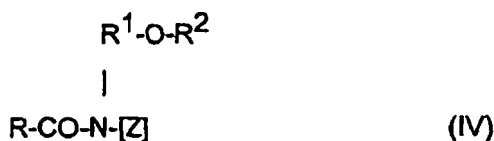
Surfactantes no iónicos del tipo de óxido de amina, por ejemplo N-cocoalquilo-N,N-dimetilaminóxido y N-alquilo de sebo-N,N-dihidroxietilaminóxido y del tipo de alcanolamida ácida grasa también pueden ser adecuados. La cantidad de estos surfactantes no iónicos es preferiblemente no mayor que aquella de los alcoholes grasos etoxilados, en particular no mayor que la mitad de los mismos.

Otros surfactantes adecuados son amidas de polihidroxiácidos grasos de la fórmula (III),



En la cual RCO es un radical acilo alifático que tiene de 6 hasta 22 átomos de carbono, R<sup>1</sup> es hidrógeno, un alquilo o un hidroxialquilo que tiene de 1 hasta 4 átomos de carbono y [Z] es un radical lineal o ramificado de polihidroxi alquilo que tiene de 3 hasta 10 átomos de carbono y de 3 hasta 10 grupos hidroxilo. Las amidas de polihidroxi ácido graso son sustancias conocidas que se pueden obtener típicamente mediante aminación reductora de un azúcar que se reduce con amonio, una alquilamina o una alcanolamina, y acilación posterior con un ácido graso, un éster alquílico de ácido graso o un cloruro de ácido graso.

El grupo de las amidas de polihidroxiácido graso también incluye compuestos de la fórmula (IV)



En la que R es un radical alquilo o alqueno lineal o ramificado que tiene de 7 hasta 12 átomos de carbono, R<sup>1</sup> es un radical alquilo lineal, ramificado o cíclico o un radical arilo que tiene desde 2 hasta 8 átomos de carbono y R<sup>2</sup> es un radical alquilo lineal, ramificado o cíclico o un radical arilo o un radical oxialquilo que tiene de 1 hasta 8 átomos de carbono, preferentemente radicales alquilo de C<sub>1-4</sub> o fenilo, y [Z] es un radical polihidroxi alquilo lineal cuya cadena alquílica se substituye por al menos dos grupos hidroxilo, o alcoxilado, preferiblemente etoxilado o propoxilado, derivados de este radical.

[Z] se obtiene preferiblemente por aminación reductiva de un azúcar reducida, por ejemplo glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Los compuestos substituidos de n-alcoxi o N-ariloxi se pueden convertir en las amidas de polihidroxi ácido graso deseadas mediante reacción con ésteres de metilo de ácido graso en presencia de un alcoxido como catalizador.

Los surfactantes preferidos usados son surfactantes no iónicos de baja espuma. Se prefiere particularmente que las composiciones detergentes de la invención para máquina de lavar platos comprenden un surfactante no iónico que tiene un punto de fusión por encima de la temperatura ambiente. Por consiguiente, las composiciones preferidas se caracterizan porque comprenden surfactante(s) no iónico(s) en un punto de fusión por encima de 20°C, preferiblemente por encima de 25°C, más preferiblemente entre 25 y 60°C y en particular entre 26,6 y 43,3°C.

Surfactantes no iónicos adecuados que tienen puntos de fusión o ablandamiento en el rango de temperatura especificado son, por ejemplo, surfactantes no iónicos de baja espumación que pueden ser sólidos o altamente viscosos a temperatura ambiente. Cuando se usan surfactantes no iónicos que tienen alta viscosidad a temperatura ambiente, preferiblemente tienen una viscosidad por encima de 20 Pas, preferiblemente por encima de 35 Pas y en particular por encima de 40 Pas. Surfactantes no iónicos que tienen una consistencia similar a la cera a temperatura ambiente son también preferidas.

Surfactantes no iónicos que son sólidos a temperatura ambiente y se deben usar preferentemente provienen de los grupos de surfactantes no iónicos alcoxilados, en particular alcoholes primarios etoxilados y mezclas de estos surfactantes con surfactantes estructuralmente complejos, tales como surfactantes de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (PO/EO/PO). Tales surfactantes (PO/EO/PO) no iónicos son notables además para un buen control de espuma.

## ES 2 277 646 T3

En una realización preferida de la presente invención, el surfactante no iónico con un punto de fusión por encima de la temperatura ambiente es un surfactante no iónico etoxilado que ha resultado de la reacción de un monohidro-  
xialcanol o alquilfenol que tienen desde 6 hasta 20 átomos de carbono con preferiblemente al menos 12 moles, más  
preferiblemente al menos 15 moles, en particular al menos 20 moles, de óxido de etileno por mol de alcohol o alquil-  
fenol.

Un surfactante no iónico que es sólido a temperatura ambiente y se debe usar con particular preferencia se obtiene  
a partir de un alcohol graso de cadena recta de 16 a 20 átomos de carbono (alcohol de C<sub>16-20</sub>), preferiblemente un  
alcohol de C<sub>18</sub> y al menos 12 moles, preferiblemente al menos 15 moles y en particular al menos 20 moles, de óxido  
de etileno. De estos, los "etoxilados de rango estrecho" (ver arriba) se prefieren particularmente.

Por consiguiente, composiciones de la invención particularmente preferidas comprenden surfactante(s) no iónicos  
etoxilados que haya(n) sido obtenido(s) a partir de monohidroxialcanoles de C<sub>6-20</sub> o alquilfenoles de C<sub>6-20</sub> o alcoholes  
grasos de C<sub>16-20</sub> y más de 12 moles, preferiblemente más de 15 moles y particularmente más de 20 moles de óxido de  
etileno por alcohol.

El surfactante no iónico posee preferiblemente además unidades de óxido de etileno en la molécula. Preferible-  
mente tales unidades de PO hacen hasta 25% por peso, más preferiblemente hasta 20% en peso y particularmente  
hasta 15% en peso de la masa total del surfactante no iónico. Surfactantes particularmente preferidos son monohi-  
droxialcanoles etoxilados o alquilfenoles, que además tienen unidades de copolímeros en bloque de polioxietileno-  
polioxipropileno. El grupo alcohol o alquilfenol de tales moléculas de surfactante no iónico preferiblemente hace has-  
ta más de 30% en peso, particularmente preferido más de 50% en peso y particularmente más de 70% en peso de la  
masa molar total de tales surfactantes no iónicos. Composiciones detergentes y de limpieza preferidos se caracterizan  
porque comprenden surfactantes etoxilados y propoxilados no iónicos en los que las unidades de óxido de propileno  
en la molécula hacen hasta un 25% en peso, preferiblemente hasta 20% en peso y particularmente hasta 15% en peso  
de la masa total del surfactante no iónico.

Otros surfactantes no iónicos que tienen puntos de fusión por encima de la temperatura ambiente y se usan con  
particular preferencia contienen desde 40 hasta 70% de una mezcla copolimérica de un bloque de polioxipropile-  
no/polioxietileno/polioxipropileno que contiene 75% en peso de un copolímero en bloque inverso de polioxietileno y  
polioxipropileno que tiene 17 moles de óxido etilénico y 44 moles de óxido de propileno, y 25% en peso de un copo-  
límero en bloque de polioxietileno y polioxipropileno iniciado con trimetilolpropano y contiene 24 moles de óxido de  
etileno y 99 moles de óxido de propileno por mol de trimetilolpropano.

Surfactantes no iónicos que se pueden usar con particular preferencia, se pueden obtener, por ejemplo, bajo el  
nombre comercial Poli Tergent® SLF-18 de la empresa Olin Chemicals.

Otra composición de limpieza y detergente preferida de acuerdo con la invención comprende surfactantes de la  
fórmula



en la cual R<sup>1</sup> es un radical de hidrocarburo alifático lineal o ramificado que tiene de 4 a 18 átomos de carbono o  
mezclas de los mismos, R<sup>2</sup> es un radical hidrocarburo lineal o ramificado que tiene de 2 hasta 26 átomos de carbono o  
mezclas de los mismos y x es un valor entre 0,5 y 1,5, e y es un valor de al menos 15.

Otros surfactantes no iónicos que se pueden usar con preferencia son los surfactantes no iónicos poli(oxialquilados)  
cerrados en los extremos de la fórmula



En la cual R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son hidrocarburos alifáticos, lineales o ramificados, saturados o insaturados o aromáticos que  
tienen de 1 hasta 30 átomos de carbono, R<sup>3</sup> es H o un grupo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo o 2-  
metilo-2-butilo, x es un valor entre 1 y 30, k y j son valores entre 1 y 12, preferiblemente entre 1 y 5. Cuando el valor  
de x ≥ 2, cada R<sup>3</sup> en la fórmula de arriba puede ser diferente. R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son preferiblemente hidrocarburos alifáticos  
lineales o ramificados, saturados o insaturados o aromáticos que tienen de 6 a 22 átomos de carbono, preferiblemente  
de 8 a 18 átomos de carbono. Para el radical R<sup>3</sup> se da preferencia particular a H, CH<sub>3</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. Particularmente se  
prefieren valores para x que estén en el rango de 1 hasta 20, particularmente de 6 hasta 15.

Tal como se describe arriba, cada R<sup>3</sup> en la fórmula de arriba puede ser diferente si x ≥ 2. Esto permite variar la  
unidad de óxido de alquileo en los corchetes. Cuando x es, por ejemplo, 3, el grupo R<sup>3</sup> puede seleccionarse de tal  
modo que forme unidades de óxido de etileno (R<sup>3</sup> = H) u óxido de propileno (R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>) que se pueden unir juntas  
en cualquier secuencia, 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 selecciona aquí por medio de ejemplo y es enteramente posible que sea mayor,  
aumentando el alcance de la variación con el incremento de los valores de x y abarcando, por ejemplo, un número  
grande de grupos (EO) combinados con un número pequeño de grupos (PO), o viceversa.

## ES 2 277 646 T3

Alcoholes poli(oxialquilados) especialmente preferidos cerrados en los extremos de la fórmula de arriba tienen valores de  $k = 1$  y  $j = 1$ , de modo que la fórmula de arriba se simplifica a



En la fórmula última,  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son cada uno como se había definido arriba y  $x$  es un número de 1 a 30, preferiblemente de 1 a 20 y particularmente de 6 hasta 18. Particularmente se prefieren surfactantes en los que los grupos  $R^1$  y  $R^2$  tengan de 9 hasta 14 átomos de carbono,  $R^3$  sea H y  $x$  asuma valores de 6 hasta 18.

Si se resumen las últimas declaraciones, se da preferencia a composiciones de limpieza y detergentes inventivas que comprenden surfactantes no iónicos poli(oxialquilados) cerrados en los extremos de la fórmula



En la cual  $R^1$  y  $R^2$  son grupos hidrocarburos alifáticos, lineales o ramificados, saturados o insaturados o aromáticos que tienen de 1 hasta 30 átomos de carbono,  $R^3$  es H o un grupo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo, o 2-metil-2-butilo,  $x$  es un valor entre 1 y 5, dándose particular preferencia a surfactantes del tipo



Donde  $x$  es un número de 1 hasta 30, preferiblemente de 1 hasta 20 y particularmente de 6 hasta 18.

En conexión con los surfactantes mencionados también es posible, en particular en detergentes para textil, usar surfactantes aniónicos, catiónicos y/o anfotéricos, pero debido a su comportamiento espumante, son solo de menor importancia en detergentes para máquinas lavaplatos y en la mayoría de casos se usan solo en cantidades por debajo de 5% en peso, por ejemplo desde 0,01 hasta 2,5% en peso, cada uno con respecto al agente. Las composiciones de la invención pueden entonces comprender también surfactantes aniónicos, catiónicos y/o anfotéricos en calidad de componente surfactante.

Los surfactantes usados aquí son, por ejemplo, aquellos del tipo sulfonato y sulfato. Surfactantes útiles del tipo sulfonato son preferiblemente sulfonatos de alquilbenzeno de  $C_{9-13}$ , olefinsulfonatos, es decir, mezclas de alqueno- e hidroxialcanosulfonatos y disulfonatos tal como se obtienen, por ejemplo, a partir de monoolefinas de  $C_{12-18}$  con enlace terminal o doble interno mediante sulfonación con trióxido de azufre gaseoso y la hidrólisis posterior alcalina o ácida de los productos de sulfonación. También adecuados son los alcanosulfonatos que se obtienen a partir de alcanos de  $C_{12-18}$ , por ejemplo mediante sulfocloración o sulfoxidación con la hidrólisis o hidrolización subsiguientes. Los ésteres de ácidos grasos de  $\alpha$ -sulfo (éster sulfonatos) por ejemplo los ésteres metilo  $\alpha$ -sulfonados de coco hidrogenado, palma kernel o ácidos grasos de sebo también son adecuados similarmente.

Otros surfactantes aniónicos adecuados son ésteres de glicerina de ácidos grasos sulfatados. Los ésteres de glicerina de ácido graso se refieren a los mono-, di- y triésteres y mezclas de los mismos, tal como se obtienen en la preparación mediante esterificación de una monoglicerina con 1 hasta 3 moles de ácido graso o en la transesterificación de triglicéridos con 0,3 hasta 2 moles de glicerina. Ésteres de glicerina de ácidos grasos sulfatados preferidos son productos de sulfatación de ácidos grasos saturados que tienen de 6 hasta 22 átomos de carbono, por ejemplo de ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido mirístico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico o ácido behénico.

Sulfatos de alquilo o alquenilo preferidos don las sales de metal alcalino y en particular las de sodio de los monoésteres sulfúricos de alcoholes grasos de  $C_{12}-C_{18}$ , por ejemplo alcohol graso de coco, alcohol graso de sebo, alcohol de laurilo, de miristilo, cetilo o estearilo o de oxo-alcoholes de  $C_{10}-C_{20}$  y aquellos monoésteres de alcoholes secundarios de estas longitudes de cadena. También se prefieren sulfatos de alquilo o alquenilo de la longitud de cadena mencionada que contengan un radical de alquilo sintético de cadena recta preparado a base petroquímica y que tienen comportamiento análogo de degradación a los compuestos equivalentes basados en materias primas químicas grasas. Desde el punto de vista de limpieza, se da preferencia a los sulfatos de alquilo de  $C_{12}-C_{16}$  y sulfatos de alquilo de  $C_{12}-C_{15}$  y sulfatos de alquilo de  $C_{14}-C_{15}$ , 2,3-alquilsulfatos, que pueden obtenerse como productos comerciales de la Shell Oil Company bano el nombre DAN<sup>®</sup> también son surfactantes aniónicos.

También adecuados son los monoésteres sulfúricos de los alcoholes  $C_{7-21}$  etoxilados de cadena recta o ramificados con 1 a 6 moles de óxido de etileno, tales como alcoholes de  $C_{9-11}$  2-metilo ramificados, con 3,5 moles en promedio de óxido de etileno (EO) o alcoholes grasos de  $C_{12-18}$  con 1 hasta 4 EO. Debido a su gran tendencia a espumar se usan en detergentes solo e cantidades relativamente pequeñas, por ejemplo en cantidades desde 1 hasta 5% en peso.

Otros surfactantes aniónicos adecuados son también las sales de ácido alquilsulsuccínico a las que se refieren como sulfosuccinatos o como ésteres sulsuccínicos con alcoholes, preferiblemente alcoholes grasos y en particular alcoholes grasos etoxilados. Sulfosuccinatos preferidos contienen radicales de alcohol graso de  $C_{8-18}$  o mezclas de los mismos. Sulfosuccinatos especialmente preferidos contienen un radical de alcohol graso que se deriva de alcoholes

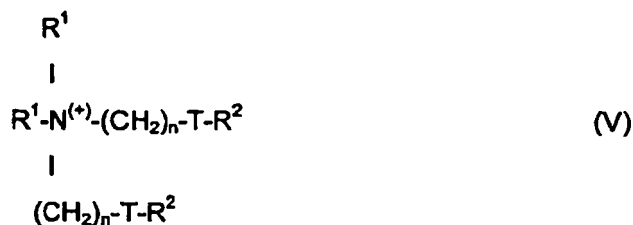
grasos etoxilados que, considerados solos, constituyen surfactantes no iónicos para descripción ver abajo). En este contexto, de nuevo se da particular preferencia a los sulfosuccinatos cuyos radicales de alcohol graso se derivan de alcoholes grasos etoxilados con distribución estrecha de homólogos. Igualmente es posible también usar ácido alquilo (alquenilo)succínico que tiene preferiblemente de 8 hasta 18 átomos de carbono en la cadena de alquilo o alquenilo o las sales de los mismos.

Otros surfactantes aniónicos adecuados son en particular jabones. Jabones adecuados son jabones de ácido graso saturado, tal como las sales de ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico o estearínico, ácido erúcico hidrogenado y ácido behénico y mezclas de jabón derivadas en particular de ácidos grasos naturales, por ejemplo coco, palma kernel o ácidos grasos de sebo.

Los surfactantes aniónicos que incluyen los jabones pueden estar presentasen forma de sus sales de sodio, potasio o amonio y también en forma de sales solubles de bases orgánicas, tales como mono-, di o trietanolamina. Los surfactantes aniónicos están presentes preferiblemente en forma de sus sales de sodio o potasio, en particular en forma de sales de sodio.

En calidad de sustancias activas catiónicas, las composiciones de la invención pueden, por ejemplo, comprender compuestos catiónicos de las fórmulas V, VI ó VII:

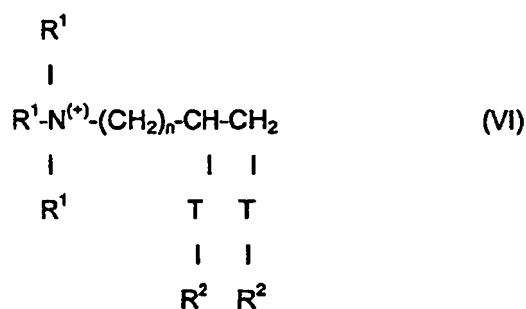
20



25

30

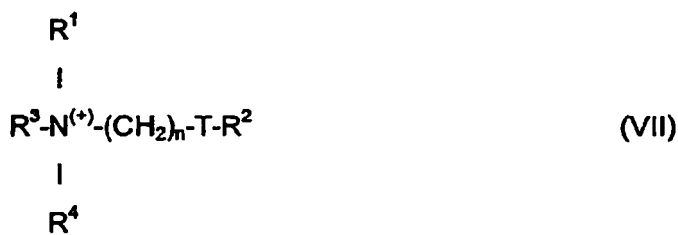
35



40

45

50



55

En las cuales cada grupo R<sup>1</sup> es seleccionado independientemente de grupos de alquilo, alquenilo o hidroxialquilo de C<sub>1-6</sub>; cada grupo R<sup>2</sup> se selecciona independientemente de grupos alquilo o alquenilo de C<sub>8-28</sub>; R<sup>3</sup> = R<sup>1</sup> o (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-T-R<sup>2</sup>; R<sup>4</sup> = R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup> o (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-T-R<sub>2</sub>; T = -CH<sub>2</sub>-, -O-CO- o -CO-O- y n es un número entero de 0 hasta 5.

60

Además de los surfactantes y constructores, blanqueadores, activadores de blanqueo, enzimas, protectores de plata, tintes o colorantes y fragancias, etc., en particular se prefieren ingredientes de detergentes de máquina de lavar platos. Adicionalmente, otros ingredientes pueden estar presentes, dándose preferencia a detergentes de la invención para máquina lavaplatos que adicionalmente comprenden una o más sustancias del grupo de acidificantes, agentes de complejos quelato o polímeros que inhiben películas.

65

Acidificantes útiles son tanto ácidos orgánicos como ácidos inorgánicos, mientras sean compatibles con los otros ingredientes. Por razones de protección del consumidor y de seguridad en el manejo, los ácidos sólidos mono-, oligo- y policarboxílicos pueden ser usados particularmente. De este grupo se da preferencia al ácido cítrico, ácido tartárico, ácido succínico, ácido masónico, ácido adipínico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido oxálico y ácido poliacrílico. Los anhídridos de estos ácidos también pueden usarse como acidificantes y son comercialmente disponibles en particular el anhídrido maleico y el anhídrido succínico. Los ácidos sulfónicos orgánicos, tal como el ácido amidosulfónico, pueden ser usados de la misma manera. Una sustancia que es comercialmente disponible y puede así mismo usarse con preferencia como acidificante en el contexto de la presente invención es Sokalan® DCS (marca comercial de BASF), una mezcla de ácido succínico (máximo 30% en peso), ácido glutámico (máximo 50% en peso) y ácido adipínico (máximo 33% en peso).

Otro grupo posible de ingredientes es el de los agentes de complejos quelato. Los agentes complejos quelato son substancias que forman compuestos cíclicos con iones metálicos, ocupando un ligando individual más de un sitio de coordinación en un átomo central, es decir que es por lo menos "bidentado". En este caso, los compuestos normalmente extendidos son aquellos cerrados para producir anillos mediante formación de complejo por un ión. El número de ligandos enlazados depende del número de coordinación del ión central.

Los agentes de complejos quelato que son usuales y preferidos en el contexto de la presente invención son, por ejemplo, ácidos polioxicarboxílicos, poliaminas, ácido etilenoaminotetraacético (EDTA) y ácido nitriloacético (NTA). También se pueden usar de acuerdo con la invención los polímeros formadores de complejo, es decir, polímeros que tienen grupos funcionales ya sea en cadena principal misma o que penden de ella, los cuales pueden actuar como ligandos y reaccionar con átomos adecuados de metal, generalmente para formar complejos quelato. Los ligandos enlazados a polímeros de los complejos metálicos resultantes pueden provenir precisamente de una macromolécula o sino pertenecer a diferentes cadenas poliméricas. Lo último conduce al entrecruzamiento o reticulación del material cuando los polímeros que forman el complejo no han sido reticulados previamente por medio de enlaces covalentes.

Los grupos formadores de complejo (ligandos) de los polímeros usuales que forman complejos son ácido iminoacético, hidroxiquinolona, tiourea, guanidina, ditiocarbamato, ácido hidroxámico, amidoxima, ácido aminofosfórico, poliamino (cíclico), mercapto, 1,3-dicarbonilo y radicales de éteres corona, algunos de los cuales tienen actividades muy específicas hacia los iones de diferentes metales. Los polímeros base de muchos polímeros formadores de complejos, que son comercialmente significativos son poliestireno, poliacrilatos, poliacrilonitrilos, alcoholes polivinílicos, polivinilpiridinas y polietileniminas. Polímeros naturales, tal como la celulosa, almidón o quitina también son polímeros formadores de complejos. Además, pueden proporcionarse con otras funcionalidades de ligandos como resultado de modificaciones de polímeros análogos.

En el contexto de la presente invención, se da particular preferencia a detergentes para máquinas lavaplatos que contienen uno o más agentes formadores de complejos quelato de los grupos de:

- (i) ácidos policarboxílicos en los cuales la suma de los grupos carboxilo y cualquier grupo hidroxilo es de al menos 5,
- (ii) ácidos mono- o policarboxílicos que contienen nitrógeno,
- (iii) ácidos difosfónicos geminales,
- (iv) ácidos aminofosfónicos,
- (v) ácidos fosfonopolicarboxílicos,
- (vi) ciclodextrinas en cantidades por encima de 0,1% en peso, preferiblemente por arriba de 0,5% en peso, particularmente se prefiere por encima de 1% en peso y particularmente por encima de 2,5% en peso, cada uno con respecto al peso del detergente para lavar platos.

En el contexto de la presente invención es posible usar todos los agentes formadores de complejos del arte previo. Estos pueden pertenecer a diferentes grupos químicos. Se da preferencia a usar los siguientes, individualmente o en una mezcla uno con otro:

a) ácidos policarboxílicos en los cuales la suma del carboxilo y cualquier grupo hidroxilo es de al menos 5, como el ácido glucónico.

b) ácidos mono- o policarboxílicos que contienen nitrógeno, tal como ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido N-hidroxietilendiaminotetraacético, ácido dietilendiaminopentaacético, ácido hidroxietiliminodiacético, ácido nitrilodiacético-ácido 3-propiónico, ácido isoserindiacético, N,N-Di-(β-hidroxietil)-glicina, N-(1,2-dicarboxi-2-hidroxietil)-glicina, ácido N-(1,2-dicarboxi-2-hidroxietil)-asparagínico o ácido nitrilotriacético (NTA),

c) ácido difosfónico geminal como ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico (HEDP), cuyos homólogos superiores tienen hasta 8 átomos de carbono así como derivados que contienen grupos hidroxilo o amino y ácido 1-aminoetan-1,1-

## ES 2 277 646 T3

difosfónico, cuyos homólogos superiores tienen hasta 8 átomos de carbono así como derivados que contienen grupos hidroxilo o amino,

5 d) ácidos aminofosfónicos como ácido etilendiamintetra(metilenfosfónico), ácido dietilentriaminpenta(metilenfosfónico) o ácido nitrilotri(metilenfosfónico),

e) ácidos fosfonopolicarboxílicos como ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico así como

f) Ciclodextrinas.

10

En el contexto de la presente solicitud, ácidos policarboxílicos a) se refieren a ácidos carboxílicos, incluyendo ácidos monocarboxílicos, en los cuales la suma de carboxilo y de los grupos hidroxilo presentes en la molécula es de al menos 5. Se da preferencia a agentes formadores de complejos del grupo de ácidos carboxílicos que contienen nitrógeno, en particular EDTA. En valores de pH alcalinos de las soluciones de tratamiento requeridos de acuerdo con la invención, estos agentes formadores de complejos están por lo menos parcialmente en forma de aniones. No es importante si ellos se introducen en forma de ácidos o en forma de sales. En el caso de usar en forma de sales, se da preferencia a sales de metal alcalino, amonio o alquiloamonio, en particular sales de sodio.

15

Los polímeros inhibidores de incrustaciones pueden así mismo estar presentes en las composiciones de la invención. Estas substancias, que pueden tener estructuras químicamente diferentes, provienen, por ejemplo de los grupos de poliácrilatos de bajo peso molecular que tienen masas molares entre 1000 y 20 000 dalton, preferentemente polímeros con masas molares por debajo de 15 000 dalton.

20

Los polímeros inhibidores de incrustaciones pueden también tener propiedades de co-constructores. Los co-constructores orgánicos que pueden encontrar uso en los detergentes para máquinas lavaplatos de la invención son en particular policarboxilatos/ácidos policarboxílicos, policarboxilatos poliméricos, ácido asparagínico, poliácetales, dextrinas, otros co-constructores orgánicos (ver abajo) y fosfonatos. Estas clases de substancias se describen abajo.

25

Substancias constructoras orgánicas que pueden usarse son, por ejemplo, los ácidos carboxílicos usables en forma de sus sales de sodio, ácidos policarboxílicos que se refieren a ácidos carboxílicos que cargan más de una función ácida. Ejemplos de estos son ácido cítrico, ácido adipídico, ácido succínico, ácido glutámico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos de azúcar, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitriloacético (NTA), mientras que tal uso no es objetable por razones ecológicas, y las mezclas de los mismos. Las sales preferidas son las sales de los ácidos policarboxílicos como el ácido cítrico, ácido adipídico, ácido succínico, ácido glutámico, ácido tartárico, ácidos de azúcar y mezclas de los mismos.

30

35

Se pueden usar los ácidos por sí mismos. Además de su acción constructora, los ácidos normalmente también tienen la propiedad de un componente acidificante y así sirve para establecer un pH más bajo y más suave para los detergentes. En relación con esto se debe hacer una mención particular del ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutámico, ácido adipínico, ácido glucónico y mezclas de los mismos.

40

También adecuados como constructores o inhibidores de incrustaciones son los policarboxilatos poliméricos; estos son, por ejemplo, las sales de metal alcalino de ácido poliacrílico o de ácido polimetacrílico, por ejemplo aquellos que tienen una masa molecular relativa de 500 hasta 70 000 g/mol.

45

En el contexto de este documento, las masas molares especificadas para policarboxilatos poliméricos son masas molares  $M_w$  de peso promedio de la forma ácida particular, que siempre han sido determinadas por medios de cromatografía de permeación de gel (GPC, por sus siglas en inglés) usando un detector UV. La medición se hizo contra un estándar externo ácido poliacrílico que debido a su similitud estructural a los polímeros investigados, permite valores reales de peso molar. Estos datos se desvían considerablemente de los datos de peso molar obtenidos cuando se usan como estándar los ácidos poliestirenosulfónicos. Las masas molares medidas contra los ácidos poliestirenosulfónicos son generalmente claramente mayores que las masas molares especificadas en este documento.

50

Polímeros adecuados son en particular poliácrilatos que tienen preferiblemente una masa molecular desde 2 000 hasta 20 000 g/mol. Debido a su solubilidad superior, a su vez se puede dar preferencia dentro de este grupo a poliácrilatos de cadena corta que tienen masas molares desde 2 000 a 10 000 g/mol y más preferiblemente desde 3 000 hasta 5 000 g/mol.

55

También son adecuados los policarboxilatos copoliméricos, especialmente aquellos de ácido acrílico con ácido metacrílico y de ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico. Se han encontrado como copolímeros particularmente adecuados a aquellos de ácido acrílico y 50 hasta 10% en peso de ácido maleico. Su masa molecular relativa, basada en ácidos libres, es generalmente de 2 000 hasta 70 000 g/mol, preferiblemente de 20 000 hasta 50 000 g/mol y en particular de 30 000 hasta 40 000 g/mol.

60

Los policarboxilatos (co)poliméricos pueden usarse ya sea en forma de polvos o en forma de soluciones acuosas. El contenido de policarboxilato (co)polimérico de las composiciones es preferiblemente de 0,5 hasta 20% en peso, en particular de 3 hasta 10% en peso.

65

## ES 2 277 646 T3

También especialmente preferidos son los polímeros biodegradables compuestos de más de dos unidades monoméricas diferentes, por ejemplo aquellos que contienen, como monómeros, sales de ácido acrílico o de ácido maleico, y alcohol de vinilo o derivados de alcohol de vinilo, o aquellos que contienen, como monómeros, sales de ácido acrílico y ácido 2-alkilalilo-sulfónico y derivados de azúcar. Otros copolímeros preferidos son aquellos que tienen preferiblemente, en calidad de monómeros, acroleína y ácido acrílico/sales de ácido acrílico o acroleína y acetato de vinilo.

Otras sustancias constructoras preferidas que deben así mismo mencionarse son los ácidos aminocarboxílicos poliméricos, sales de los mismos o sustancias precursoras de los mismos. Se da particular preferencia a ácidos poliaspárticos o sales y derivados de los mismos, que también tienen un efecto estabilizador de blanqueamiento además de propiedades de co-constructor.

Otras sustancias constructoras preferidas son poliacetales que pueden obtenerse haciendo reaccionar dialdehídos con ácidos poliolarboxílicos que tienen de 5 a 7 átomos de carbono y por lo menos 3 grupos hidroxilo. Poliacetales preferidos se obtienen de dialdehídos tales como glioxal, glutaraldehído, tereftalaldehído y mezclas de los mismos, y de ácidos poliolarboxílicos tales como ácido glucónico y/o ácido glucoheptónico.

Otras sustancias constructoras orgánicas acechadas son dextrinas, por ejemplo oligómeros o polímeros de carbohidratos que pueden obtenerse mediante hidrólisis parcial de almidones. La hidrólisis se puede llevar a cabo por medio de procesos usuales, por ejemplo catalizados con ácido o catalizados con enzima. Los productos de hidrólisis tienen preferiblemente masas molares promedio en el rango de 400 hasta 500 000 g/mol. Se da preferencia a un polisacárido que tiene equivalente de dextrosa (DE) en el rango de 0,5 hasta 40, en particular de 2 a 30, donde DE es una medida común de la acción reductora de un polisacárido comparado con dextrosa que tiene un DE de 100. También es posible usar maltodextrinas con un DE entre 3 y 20 y jarabes de glucosa seca con un DE entre 20 y 37, y también dextrinas amarillas y dextrinas blancas que tienen masas molares relativamente altas en el rango de 2000 hasta 30 000 g/mol.

Los derivados oxidados de tales dextrinas son sus productos de reacción con agentes oxidantes que son capaces de oxidar al menos una función alcohol del anillo sacárido a la función de ácido carboxílico. Un producto oxidado en C<sub>6</sub> del anillo sacárido puede ser particularmente ventajoso.

Oxidisuccinatos y otros derivados de los disuccinatos, preferiblemente etilendiamino disuccinatos, son otros co-constructores adecuados. En este caso, se usa preferiblemente la etilendiamina N,N'-disuccinato (EDDS, por sus siglas en inglés) en forma de sus sales de sodio o de magnesio. A este respecto, se da preferencia a disuccinatos de glicerina y trisuccinatos de glicerina. Las cantidades de uso adecuadas en formulaciones que contienen zeolitas y/o silicatos son desde 3 hasta 15% en peso.

Otros co-constructores orgánicos que se pueden usar aquí, por ejemplo, son los ácidos acetilados hidrocarboxílicos o sales de los mismos que pueden también estar presentes en forma lactona y que contienen al menos 4 átomos de carbono y al menos un grupo hidroxilo y un máximo de dos grupos ácidos.

Otra clase de sustancias que tienen propiedades co-constructoras es la de los fosfonatos. Estos son en particular hidroxialcano- o aminoalcanofosfonatos. Entre los hidroxialcanofosfonatos el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP, por sus siglas en inglés) es de importancia particular como co-constructor. Se usa preferiblemente en forma de sal de sodio, dando la sal disódica una reacción neutral y la sal tetrasódica una reacción alcalina (pH 9). Aminoalcanofosfonatos útiles son preferiblemente etilendiaminotetrametilenofosfonato (EDTMP), dietilnotriaminopentametileno-fosfonato (DTPMP) así como sus homólogos superiores. Se usan preferiblemente en forma de sales sódicas que reaccionan neutral, por ejemplo como la sal hexasódica de EDTMP o bien la sal hepta- y octa-sódica de DTPMP. De la clase de los fosfonatos se da preferencia a usar HEDP como constructor. Además, los aminoalcanofosfonatos tienen una marcada capacidad de enlazar metales pesados. Por consiguiente, especialmente cuando las composiciones también comprenden blanqueadores puede ser preferible usar aminoalcanofosfonatos, especialmente DTPMP, o mezclas de los fosfonatos mencionados.

Las composiciones en porciones de la invención pueden comprender adicionalmente copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico y opcionalmente otros monómeros iónicos o no ionogénicos. Estos copolímeros tienen el efecto de que los platos tratados con tales composiciones se vuelven claramente más limpios en el curso de operaciones de limpiezas subsiguientes que los platos que han sido lavados con composiciones convencionales. Un efecto positivo adicional que surge es un acortamiento del tiempo de secado de los platos tratados con el detergente; o sea, el consumidor puede entonces sacar los platos de la máquina antes y reusarlos después de que el programa de limpieza ha terminado.

La invención se caracteriza por una "limpiabilidad" mejorada de los substratos tratados en el curso de las últimas operaciones de limpieza y por medio de un acortamiento considerable sin el uso de polímeros que contienen grupos de ácido sulfónicos. En el contexto de las enseñanzas de la invención, el tiempo de secado generalmente se entiende como el significado literal de la palabra, es decir el tiempo que toma antes de que los platos tratados en una máquina lavadora de platos hayan secado, pero en particular el tiempo que dura antes de que el 90% de una superficie tratada con un detergente o un enjuagador en forma concentrada o diluida, haya secado.

## ES 2 277 646 T3

También es ventajoso que los polímeros mencionados actúen en cantidades adecuadas como un reemplazo de sal. Cuando tales composiciones se usan, el consumidor no tiene que reaprovisionar la sal que se regenera de su máquina lavaplatos pero sin embargo obtiene platos libres de vetas o trazas, libre de marcas y libre de incrustaciones.

- 5 En el contexto de la presente invención se da preferencia a los ácidos carboxílicos insaturados de la fórmula VIII como un monómero



- 10 en la cual  $R^1$  hasta  $R^3$  son cada uno, independiente uno de otro, -H - $CH_3$ , un radical alquilo saturado de cadena recta o ramificado que tiene de 2 hasta 12 átomos de carbono, un radical alqueno mono- o poliinsaturado de cadena recta o ramificada que tiene de 2 hasta 12 átomos de carbono, radicales alquilo o alqueno como se definen arriba y substituidos por - $NH_2$ , -OH o -COOH, o son -COOH o -COOR<sup>4</sup>, donde  $R^4$  es un residuo de hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena recta o ramificado con 1 hasta 12 átomos de carbono.

- 15 Entre los ácidos carboxílicos insaturados que se pueden describir mediante la fórmula I se prefieren particularmente ácido acrílico ( $R^1 = R^2 = R^3 = H$ ), ácido metacrílico ( $R^1 = R^2 = H$ ;  $R^3 = CH_3$ ) y/o ácido maleico ( $R^1 = COOH$ ;  $R^2 = R^3 = H$ ).

- 20 En los monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico se prefieren aquellos de la fórmula IX



- 25 en la cual  $R^5$  hasta  $R^7$  independientemente unos de otros son -H - $CH_3$ , un radical alquilo saturado con 2 hasta 12 átomos de carbono, un radical alqueno una o más veces insaturado de cadena recta o ramificado con 2 hasta 12 átomos de carbono, con radical alquilo o alqueno substituidos con - $NH_2$ , -OH o -COOH como se define previamente o representan -COOH o -COOR<sup>4</sup>, donde  $R^4$  es un radical de hidrocarburo saturado o insaturado de cadena recta o ramificado con 1 hasta 12 átomos de carbono, y X es un grupo espaciador que se presenta opcionalmente que se selecciona de -( $CH_2$ )<sub>n</sub>- con n = 0 hasta 4, -COO-( $CH_2$ )<sub>k</sub>- con k = 1 hasta 6, -C(O)-NH-C( $CH_3$ )<sub>2</sub>- y -C(O)-NH-CH( $CH_2CH_3$ )-.

Entre estos monómeros se prefieren los de las fórmulas IXa, IXb y/o IXc,



- 35  $H_2C = C(CH_3) - X - SO_3H \quad \text{(IXb),}$



- 40 en las cuales  $R^6$  y  $R^7$  independientemente unos de otros se seleccionan de -H, - $CH_3$ , - $CH_2CH_3$ , - $CH_2CH_2CH_3$ , -CH( $CH_3$ )<sub>2</sub> y X es un grupo espaciador opcionalmente presente que se selecciona de ( $CH_2$ )<sub>n</sub>- con n = 0 hasta 4, -COO-( $CH_2$ )<sub>k</sub>- con k = 1 hasta 6, -C(O)-NH-C( $CH_3$ )<sub>2</sub>- y -C(O)-NH-CH( $CH_2CH_3$ )-.

- 45 Particularmente se prefieren monómeros que contienen ácidos sulfónicos como ácido 1-acrilamido-1-propansulfónico (X = -C(O)NH-CH( $CH_2CH_3$ )) en la fórmula IXa), ácido 2-acrilamido-2-propansulfónico (X = -C(O)NH-C( $CH_3$ )<sub>2</sub>) en la fórmula IXa), ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propansulfónico (X = -C(O)NH-CH( $CH_3$ ) $CH_2$ - en la fórmula IXa), ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propansulfónico (X = -C(O)NH-CH( $CH_3$ ) $CH_2$ - en la fórmula IXb), ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propansulfónico (X = -C(O)NH- $CH_2CH(OH)CH_2$ - en la fórmula IXb), ácido alilsulfónico (X =  $CH_2$  en la fórmula IXa), ácido metalilsulfónico (X =  $CH_2$  en la fórmula IXb), ácido aliloxibencenosulfónico (X = - $CH_2$ -O- $C_6H_4$ - en la fórmula IXa), ácido metaliloxibencenosulfónico (X = - $CH_2$ -O- $C_6H_4$ - en la fórmula IXb), ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxy)propansulfónico, ácido 2-metil-2-propenil-sulfónico (X =  $CH_2$  en la fórmula en la IXb), ácido estirenosulfónico (X =  $C_6H_4$  en la fórmula IXa), ácido vinilsulfónico (X no está presente en la fórmula IXa), 3-sulfo-propilacrilato (X = -C(O)NH- $CH_2CH_2CH_2$ - en la fórmula IXa), 3-sulfo-propilmetacrilato (X = -C(O)NH- $CH_2CH_2CH_2$ - en la fórmula IXb), sulfometacrilamida (X = -C(O)NH- en la fórmula IXb), sulfometilmetacrilamida (X = -C(O)NH- $CH_2$ - en la fórmula IXb) así como sales solubles en agua de los ácidos mencionados.

- En calidad de otros monómeros iónicos o no ionogénicos se toman en consideración particularmente compuestos etilénicamente insaturados. Preferiblemente el contenido de los monómeros del grupo iii) en los polímeros usados según la invención alcanza menos del 20% en peso, con respecto al polímero. Se prefieren particularmente polímeros que se compongan solo de monómeros de los grupos i) y ii).

En resumen se prefieren los copolímeros de

- i) ácidos carboxílicos de la fórmula VIII.

- 65  $R^1(R^2)C = C(R^3)COOH \quad \text{(VIII),}$

## ES 2 277 646 T3

En la cual R<sup>1</sup> hasta R<sup>3</sup> independientemente unos de otros son -H -CH<sub>3</sub>, un radical alquilo saturado de cadena recta o ramificada que tiene de 2 hasta 12 átomos de carbono, un radical alqueno una o más veces insaturado de cadena recta o ramificada con 2 hasta 12 átomos de carbono, radicales alquilo o alqueno como ya se definieron substituidos con -NH<sub>2</sub>, -OH o -COOH o son -COOH o -COOR<sup>4</sup> en donde R<sup>4</sup> es un radical de hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena recta o ramificada con 1 hasta 12 átomos de carbono,

ii) monómeros de la fórmula IX que contienen ácidos sulfónicos



en la cual R<sup>5</sup> hasta R<sup>7</sup> independientemente unos de otros son -H -CH<sub>3</sub>, un radical alquilo saturado de cadena recta o ramificado con 2 hasta 12 átomos de carbono, un radical alqueno una o más veces, de cadena recta o ramificado con 2 hasta 12 átomos de carbono, radicales alquilo o alqueno, como ya se han definido arriba, substituidos con -NH<sub>2</sub>, -OH o -COOH, o son -COOH o -COOR<sup>4</sup>, donde R<sup>4</sup> es un radical de hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena recta o ramificado con 1 hasta 12 átomos de carbono, y X es un grupo espaciador presente de manera opcional que se selecciona de -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- con n = 0 hasta 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- con k = 1 hasta 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- y -C(O)-NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-

iii) eventualmente otros monómeros iónicos o no ionogénicos

Particularmente se prefieren copolímeros que consisten de

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

ii) uno o más monómeros de las fórmulas IIa, IIb y/o IXc que contienen grupos de ácido sulfónicos: H<sub>2</sub>C=CH-X-SO<sub>3</sub>H (IXa),

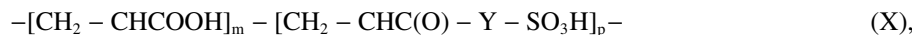


En las cuales R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> independientemente unos de otros se seleccionan de -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y X es un grupo espaciador presente opcionalmente que se selecciona de -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- con n = 0 hasta 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- con k = 1 hasta 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- y -C(O)-NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-

iii) opcionalmente otros monómeros iónicos o no iónicos.

Los polímeros presentes en las composiciones de acuerdo con la invención pueden comprender los monómeros de los grupos i) e ii) y opcionalmente iii) en cantidades variantes, y también es posible combinar cualquiera de los representante del grupo i) con cualquiera de los representantes del grupo ii) y cualquiera de los representantes del grupo iii). Los polímeros particularmente preferidos tienen unidades estructurales que se describen abajo.

De esa manera, se prefieren, por ejemplo, composiciones que se caracterizan porque comprenden uno o más copolímeros que contienen unidades estructurales de la fórmula X



en la cual m y p cada uno son un número natural entre 1 y 2000 así como Y es un grupo espaciador que se selecciona de radicales de hidrocarburos alifáticos aromáticos o aralifáticos substituidos o insubstituidos que tienen 1 hasta 24 átomos de carbono, y se prefieren grupos espaciadores en los que Y es -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- con n = 0 hasta 4, es -O-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-, es -NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- o es -NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

Estos polímeros se preparan mediante copolimerización de ácido acrílico con un derivado de ácido acrílico que contiene grupos de ácido sulfónico. La copolimerización de derivados de ácido acrílico que contienen grupos de ácido sulfónico con ácido metacrílico conduce a otro polímero, cuyo uso en las composiciones de la invención es así mismo preferido y que se caracteriza porque las composiciones comprenden uno o más copolímeros que contienen unidades estructurales de la fórmula XI



En la que m y p cada uno son un número entero natural entre 1 y 2000 así como Y es un grupo espaciador seleccionado de radicales de hidrocarburos alifáticos o aromáticos o aralifáticos substituidos o insubstituidos con 1

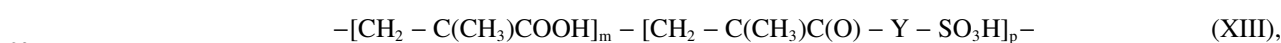
## ES 2 277 646 T3

hasta 24 átomos de carbono, y se prefieren grupos espaciadores en los que Y es  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  con  $n = 0$  hasta 4, es  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , es  $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  o  $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ .

5 El ácido acrílico y/o el ácido metacrílico se pueden copolimerizar de manera completamente análoga con derivados de ácido metacrílico que contienen grupos de ácido sulfónico, lo cual cambia las unidades estructurales dentro de la molécula. Así, las composiciones inventivas comprenden uno o más copolímeros que contienen unidades estructurales de la fórmula XII

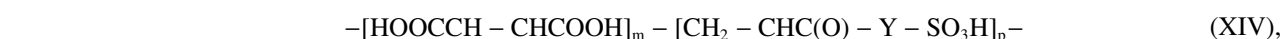


en la cual m y p cada uno es un número entero natural entre 1 y 2000 así como Y es un grupo espaciador que se selecciona de radicales de hidrocarburo alifáticos, aromático o aralifático sustituidos o insustituidos con 1 hasta 24 átomos de carbono, y se prefieren grupos espaciadores en los que Y es  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  con  $n = 0$  hasta 4, es  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , es  $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  o  $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ , son también una forma preferida de realización de la presente invención exactamente como las composiciones que se caracterizan porque comprenden uno o más copolímeros que contienen la unidad estructural de la fórmula XIII

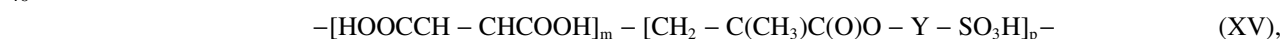


En la que m y p son cada uno un número entero natural entre 1 y 2000 así como Y es un grupo espaciador que se selecciona de radicales de hidrocarburo alifáticos, aromáticos o aralifáticos sustituidos o insustituidos con 1 hasta 24 átomos de carbono, y se prefieren los grupos espaciadores en los que Y es  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  con  $n = 0$  hasta 4, es  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , es  $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  o  $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ .

En lugar de ácido acrílico y/o metacrílico, o adicional a los mismos, también es posible usar ácido maleico como un monómero particularmente preferido del grupo i). Esto conduce a composiciones preferidas de acuerdo con la invención que se caracterizan porque comprenden uno o más copolímeros que contienen unidades estructurales de la fórmula X IV

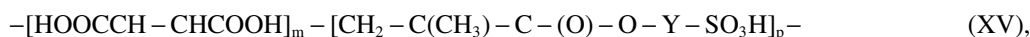
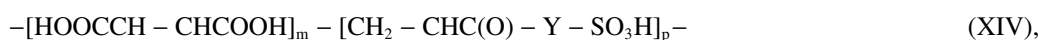
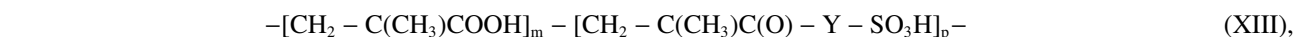
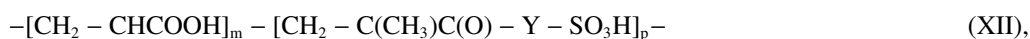
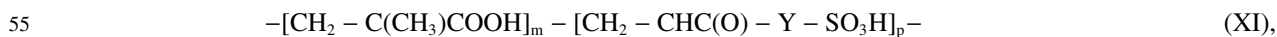
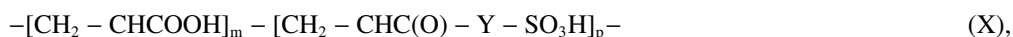


35 en las cuales m y p son cada uno un número natural entero entre 1 y 2000 así como Y es un grupo espaciador que se selecciona de radicales de hidrocarburos alifáticos, aromáticos o aralifáticos sustituidos o insustituidos con 1 hasta 24 átomos de carbono, y se prefieren grupos espaciadores en los cuales Y es  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  con  $n = 0$  hasta 4, es  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , es  $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  o  $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$  y composiciones caracterizadas porque contienen uno o más copolímeros que contienen las unidades estructurales de la fórmula XV



45 En la que m y p son cada uno un número natural entero entre 1 y 2000 así como Y es un grupo espaciador seleccionado de radicales de hidrocarburos alifáticos, aromáticos o aralifáticos sustituidos o insustituidos con 1 hasta 24 átomos de carbono, y se prefieren grupos espaciadores en los que Y es  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n$  con  $n = 0$  hasta 4, es  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , es  $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  o  $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ .

50 En resumen, se da preferencia a detergentes para lavadoras de platos de acuerdo con la invención que comprenden, en calidad de ingrediente b), uno o más copolímeros que contienen unidades estructurales de las fórmulas III y/o IV y/o V y/o VI y/o VII y/o VIII



65 En las cuales m y p son cada uno un número natural entero entre 1 y 2000 así como Y es un grupo espaciador que se selecciona de radicales de hidrocarburos alifáticos, aromáticos o aralifáticos, sustituidos o insustituidos 1 hasta 24 átomos de carbono, y se prefieren grupos espaciadores en los cuales Y es  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  con  $n = 0$  hasta 4, es  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , es  $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  o  $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ .

## ES 2 277 646 T3

En los polímeros los grupos de ácido sulfónico algunos o todos pueden estar presentes en forma neutralizada, es decir el átomo de hidrógeno ácido del grupo de ácido sulfónico se puede reemplazar en algunos o todos los grupos de ácido sulfónico por iones metálicos, preferiblemente por iones de metal alcalino y en particular por iones de sodio. Las composiciones correspondientes que se caracterizan porque los grupos de ácido sulfónico dentro del copolímero están presentes en forma total o parcialmente neutralizada, se prefieren de acuerdo con la invención.

La distribución de monómeros de los copolímeros usados en la composición inventiva es, en el caso de copolímeros que contienen sólo monómeros de los grupos i) e ii), preferiblemente en cada caso de 5 a 95% en peso de i) ó ii), más preferiblemente desde 50 hasta 90% en peso de monómero del grupo i) y desde 10 hasta 50% en peso del monómero del grupo ii), cada caso con base en el polímero.

En el caso de terpolímeros se da preferencia particular a aquellos que contienen desde 20 hasta 85% en peso de monómero del grupo i), de 10 hasta 60% en peso de monómero del grupo ii) así como 5 hasta 30% en peso de monómero del grupo iii).

La masa molar de los polímeros usados en la composición inventiva puede variar para adaptar las propiedades de los polímeros al uso deseado.

Los detergentes preferidos para máquina lavaplatos se caracterizan porque los polímeros tienen masas molares desde 2000 hasta 200.000  $\text{g mol}^{-1}$ , preferiblemente de 4000 hasta 25.000  $\text{g mol}^{-1}$  y particularmente de 5000 hasta 15.000  $\text{g mol}^{-1}$ .

El contenido de uno o varios copolímeros en las composiciones de la invención puede variar dependiendo del uso destinado y del desempeño deseado para el producto, y los detergentes preferidos para máquina lavaplatos de la invención se caracterizan porque contienen al o a los copolímeros en cantidades de 0,25 hasta 50% en peso, preferiblemente de 0,5 hasta 35% en peso, particularmente preferible de 0,75 hasta 20% en peso y particularmente de 1 hasta 15% en peso.

Para control de viscosidad, las composiciones de la invención pueden comprender otros ingredientes cuyo uso permite, por ejemplo, la conducta de precipitación o de capacidad de verter y/o fluir a controlarse de una manera que tenga objetivo. En sistemas no acuosos se ha encontrado que son particularmente útiles las combinaciones de agentes que imparten estructura y espesantes.

Los detergentes preferidos para máquinas lavaplatos contienen, en el contexto de la presente invención, además:

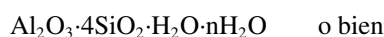
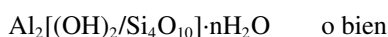
a) 0,1 hasta 1,0% en peso de uno o más agentes que brindan estructura de 1 grupo de la bentonita y/o sorbitoles por lo menos parcialmente eterificados, así como

b) 5,0 hasta 30% en peso de uno o más espesante del grupo de los carbonatos, sulfatos y disilicatos amorfos o cristalinos.

El agente que imparte estructura a) proviene del grupo de las bentonitas y/o de sorbitoles al menos parcialmente eterificados. Estas substancias se usan para asegurar la estabilidad física de las composiciones y para ajustar la viscosidad. Aunque los agentes espesantes convencionales tales como los poliácrilatos o poliuretanos no funcionan en medios no acuosos, es posible regular la viscosidad usando las substancias mencionadas en el sistema no acuoso.

Las bentonitas son arcillas contaminadas que se forman como resultado de la erosión de toba volcánica. Debido a su alto contenido de montmorilonita, las bentonitas tienen propiedades valiosas tales como capacidad de hincharse, capacidad de intercambio iónico y tixotropía. Es posible modificar las propiedades de las bentonitas de acuerdo con el uso destinado. Las bentonitas con frecuencia están en forma de componentes de arcilla en suelos tropicales y se extraen en forma de bentonita de sodio, por ejemplo en Wyoming/USA. La bentonita de sodio tiene las propiedades de desempeño más favorables (capacidad de hincharse) de modo que se prefiere su uso en el contexto de la presente invención. Las bentonitas de calcio de origen natural provienen, por ejemplo, de Mississippi/USA o Texas/USA o de Landshut/Alemania. Las bentonitas de calcio recuperadas naturalmente se convierten artificialmente en bentonitas de sodio con mayor capacidad de hincharse, reemplazando al calcio por sodio.

Los principales componentes de las bentonitas son montmorilonitas que en el contexto de la presente invención se pueden usar en forma pura. Las montmorilonitas son arcillas minerales que pertenecen a los filosilicatos y aquí a las esmectitas dioctaédricas y que se cristalizan de una manera monocónica pseudo-hexagonal. Las montmorilonitas forman masas predominantemente blancas, gris blancuzcas hasta amarillas, fácilmente deleznable que parecen completamente amorfas y que se hinchan en agua pero no se vuelven plásticas y que se pueden describir mediante la fórmula general



## ES 2 277 646 T3



Los detergentes preferidos para máquinas lavadoras se caracterizan porque las montmorilonitas se usan como agentes que imparten estructura. Las montmorilonitas tienen una estructura de tres capas que consiste de dos capas tetraédricas que se entrecruzan electrostáticamente por medio de cationes de una capa intermedia octaédrica. Las capas no se unen rígidamente sino más bien se hinchan como resultado de una intercalación de agua (en 2-3 veces la cantidad) y otras sustancias, por ejemplo, alcoholes, glicoles, piridina,  $\alpha$ -picolina, compuestos de amonio, iones de hidroxil-aluminosilicato. Las fórmulas indicadas arriba constituyen solo fórmulas aproximadas puesto que la montmorilonita tiene una gran capacidad de intercambio iónico. Por ejemplo Al puede reemplazarse por Mg,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , Zn, Cr, Cu y otros iones. La consecuencia de una sustitución así es que las capas se cargan negativamente lo cual se compensa con otros iones, particularmente  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$ .

En combinación con las bentonitas o como reemplazo de ellas cuando su uso no sea deseado es posible usar sorbitoles al menos parcialmente eterificados en calidad de agentes que proporcionan estructura.

Sorbitol es un alcohol 6-valente o 6-hídrico (alcohol de azúcar) que pertenece a los hexitoles el cual elimina intramolecularmente uno o dos moles de agua relativamente fácil y forma éteres cíclicos (por ejemplo sorbitan y sorbide). La eliminación de agua también es posible intermolecularmente, en cuyo caso se forman éteres no cíclicos a partir de sorbitol y los alcoholes en cuestión. Aquí también es posible la formación de monoéteres y biséteres y también es posible que surjan grados mayores de eterificación tales como 3 y 4. Sorbitoles al menos parcialmente eterificados que se deben usar con preferencia en el contexto de la presente invención son sorbitoles dieterificados, de los cuales el particularmente preferido es dibencilidensorbitol. Se da preferencia en este punto a detergentes para máquinas lavaplatos que comprenden sorbitoles dieterificados, en particular dibencilidensorbitol en calidad de agentes que proporcionan estructuras.

Las composiciones de la invención pueden contener los agentes que proporcionan estructura en cantidades de 0,1 hasta 1,0% en peso, con respecto a la composición total y a la sustancia activa de los agentes que proporcionan estructura. Los agentes preferidos contienen el agente que proporciona estructura en cantidades 0,2 hasta 0,9% en peso, preferiblemente en cantidades 0,25 hasta 0,75% en peso y particularmente en cantidades de 0,3 hasta 0,5% en peso, cada uno con respecto a la composición total.

En calidad de espesantes las composiciones inventivas preferidas pueden comprender sales inorgánicas del grupo de los carbonatos, sulfatos y disilicatos amorfos o cristalinos. En principio es posible en este contexto usar las sales mencionadas de todos los metales prefiriéndose las sales de metal alcalino. Espesantes particularmente preferidos en el contexto de la presente invención son carbonato(s) de metal alcalino, sulfato(s) de metal alcalino y/o disilicatos amorfos y/o cristalinos de metal alcalino, preferiblemente carbonato de sodio, sulfato de sodio y/o disilicato amorfo y/o cristalino de sodio.

Las composiciones preferidas de la invención contienen los espesantes en cantidades de 5 hasta 30% en peso, con respecto a la composición total. Las composiciones particularmente preferidas contienen el o los espesantes en cantidades de 7,5 hasta 28% en peso, preferiblemente en cantidades de 10 hasta 26% en peso y particularmente en cantidades de 12,5 hasta 25% en peso, cada uno con respecto a la composición total.

Con respecto a la estabilidad frente al asentamiento, se prefiere que los sólidos presentes en las composiciones de la invención se usen en forma muy finamente dividida. Esto es ventajoso especialmente en el caso de espesantes inorgánicos y en el caso de blanqueadores. Se da preferencia aquí a los detergentes para máquinas lavaplatos en los cuales el tamaño de partícula promedio de los blanqueadores y espesantes, y de los constructores opcionales por usarse, es menor que 75 micrómetros, preferiblemente menos de 50 micrómetros y en particular menos de 25 micrómetros.

Para establecer una viscosidad mayor que se puede desear, los detergentes líquidos de la invención para máquina lavaplatos pueden también comprender otros reguladores de viscosidad y/o espesantes. Todos los espesantes conocidos se pueden usar en este contexto, o sea aquellos basados en polímeros naturales o sintéticos.

Los polímeros que provienen de la naturaleza y encuentran aplicación como espesantes son, por ejemplo, agar-agar, carragenp, tragant, goma arábrica, alginatos, pectina, poliosas, harina de guar, harina de semilla de algarrobo, almidones, dextrina, gelatina y caseína.

Las sustancias naturales modificadas provienen primero que todo del grupo de almidones y celulosas modificados; por ejemplo, aquí se pueden mencionar la carboximetilcelulosa y otros éteres de celulosa, hidroxietil- y -propilcelulosa así como éter de harina de semilla.

Los detergentes preferidos para máquinas lavaplatos en el contexto de la presente invención contienen, como espesantes, hidroxietilcelulosa e/ó idroxipropilcelulosa, preferiblemente en cantidades de 0,01 hasta 4,0% en peso, particularmente preferible en cantidades de 0,01 hasta 3,0% en peso y particularmente en cantidades de 0,01 hasta 2,0% en peso, cada uno con respecto a la composición total.

## ES 2 277 646 T3

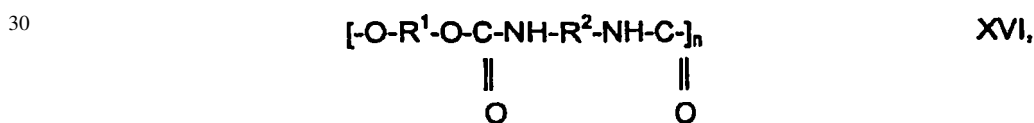
Un gran grupo de espesantes que encuentran una amplia aplicación en los mas diversos campos son los polímeros totalmente sintéticos, tales como los compuestos poliacrílicos y polimetacrílicos, polímeros de vinilo, ácidos policarboxílicos poliéteres, poliiminas, poliamidas y poliuretanos.

5 Los espesantes de las clases de substancias mencionadas son ampliamente disponibles y se consigue comercialmente bajo los nombres comerciales Acusol<sup>®</sup>-820 (copolímero de éster de ácido metacrílico (alcohol estearilo-20-  
 10 EO) -ácido acrílico al 30% en agua, Rohm & Haas), Dapral<sup>®</sup>-GT-282-S (éter de alquilpoliglicol, Akzo), Deuterol<sup>®</sup>-  
 Polimer-11 (copolímero de ácido dicarboxílico, Schöner GmbH), Deuteron<sup>®</sup>-XG (heteropolisacárido aniónico a base  
 15 de β-D-glucose, D Manose, ácido D-glucurónico, Schöner GmbH), Deuteron<sup>®</sup>-XN (polisacárido no ionogénico, Schö-  
 ner GmbH), Dicrilan<sup>®</sup>-espesante-O (óxido de etileno-aducto, al 50% en agua/isopropanol, Pfersse Chemie), EMA<sup>®</sup>-81  
 y EMA<sup>®</sup>-91 (copolímeros de ácido anhídrido etilen-maleico, Monsanto), (espesante) Verdicker-QR-1001 (Emulsión  
 poliuretano, al 19-21% en agua/éter diglicólico, Rohm & Haas), Mirox<sup>®</sup>-AM (dispersión de copolímero de ácido  
 acrílico aniónico - éster de ácido acrílico al 25% en agua, Stockhausen), SER-AD-FX-1100 (poliuretano hidrófo-  
 bo, Servo Delden), Shellflo<sup>®</sup>-S (polisacárido de alto peso molecular estabilizado con formaldehído, Shell) así como  
 Shellflo<sup>®</sup>-XA (biopolímero de xantan, estabilizado con formaldehído, Shell).

20 Un espesante polimérico a usarse preferentemente es xantan, un heteropolisacárido aniónico microbial que se  
 produce por *Xanthomonas campestris* y otras pocas especies en condiciones aeróbicas y tiene una masa molar de  
 2 hasta 15 millones de daltons. Xantan se forma de una cadena que tiene celulosa enlazada β-1,4 (celulosa) con  
 25 cadenas laterales. La estructura de los subgrupos consiste de glucosa, mañosa, ácido glucurónico, acetato y piruvato,  
 determinando el número de unidades de piruvato la viscosidad de xantan.

Los espesantes que se usan similarmente con preferencia en el contexto de la presente invención son poliuretanos  
 25 o poliacrilatos modificados que, con base en la composición total, puede usarse por ejemplo en cantidades de 0,1 hasta  
 5% en peso.

Los poliuretanos (PUR) se preparan mediante poliadición de alcoholes dihídricos y superiores en isocianatos y se  
 pueden describir por la fórmula general XVI

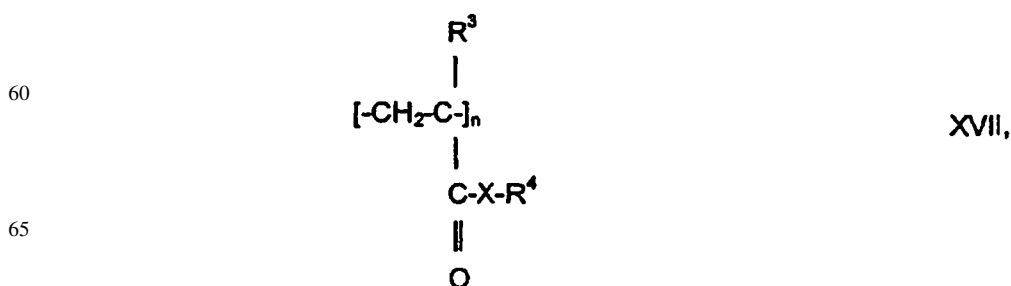


35 En la cual R<sup>1</sup> es un radica de diol de bajo peso molecular o polimérico, R<sup>2</sup> es un grupo alifático o aromático y n  
 es un número natural. R<sup>1</sup> es preferiblemente un grupo alquilo o alquenilo de C<sub>2-12</sub>- lineal o ramificado, pero también  
 puede ser un radical de un alcohol de mayor valencia, que forma poliuretanos reticulados que difieren de la fórmula  
 XVI de arriba en que se enlazan otros grupos -O-CO-NH- al radical R<sup>1</sup>.

40 Los PURs industrialmente importantes se preparan a partir de poliéster- y/o polieterdioles y, por ejemplo, a partir  
 de 2,4- o bien 2,6-toluendiisocianato (TDI, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 4,4'-metilendi(fenilisocianato) (MDI, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-  
 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) o hexametilendiisocianato [HMDI, R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>].

45 Espesantes comerciales a base de poliuretano se pueden obtener, por ejemplo, bajo los nombres de Acrysol<sup>®</sup>PM  
 12 V (mezcla de 3-5% de almidón modificado y 14-16% de resina de PUR en agua, Rohm&Haas), Borchigel<sup>®</sup> L75-  
 N (50% en agua de dispersión no ionogénica de PUR, Borchers), Coatex<sup>®</sup> BR-100-P (dispersión de PUR, al 50%  
 en agua/butilglicol, Dimed), Nopco<sup>®</sup> DSX-1514 (dispersión de PUR, al 40% en agua/butiltriglicol, Henquel-Nopco),  
 50 Verdicker QR 1001 (emulsión al 20% de PUR en agua/digilcoléter, Rohm&Haas) y Rilanit<sup>®</sup> VPW-3116 (dispersión  
 de PUR al 43% en agua, Henquel). Para los propósitos de la presente invención cuando se usan dispersiones acuosas,  
 se debe asegurar que el contenido de agua de las composiciones inventivas permanezcan dentro de los límites espe-  
 cificados arriba. Si el uso de las dispersiones acuosas no es posible por estas razones, es posible usar dispersiones en  
 otros solventes, o sino sólidos.

55 Los poliacrilatos modificados que se pueden usar en el contexto de la presente invención se derivan, por ejemplo,  
 de ácido acrílico o ácido metacrílico y se puede describir por la fórmula general XVII

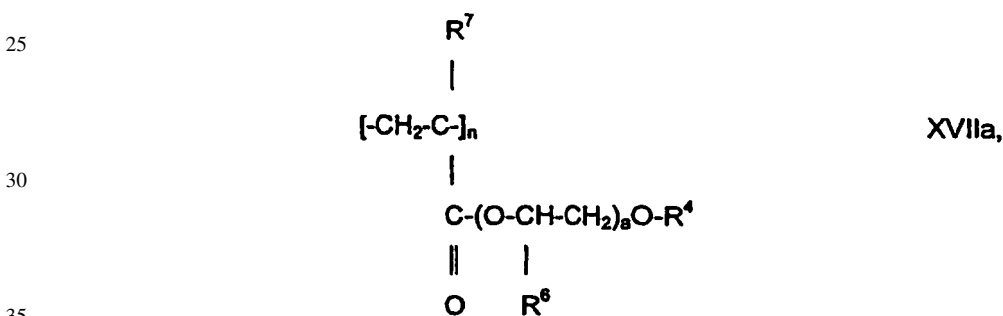


## ES 2 277 646 T3

En la cual  $R^3$  es H o un radical alquilo o alquenilo de  $C_{1-4}$ -ramificado o no ramificado, X es N- $R^5$  o O,  $R^4$  es un radical alquilo o alquenilo de  $C_{8-22}$ -opcionalmente alcoxlado ramificado o no ramificado, eventualmente substituido,  $R^5$  es H o  $R^4$  y n es un número natural. En general tales poliacrilatos modificados son ésteres o amidas de ácido acrílico o de un ácido acrílico substituido en posición  $\alpha$ . Entre estos polímeros están aquellos en los cuales  $R^3$  es H o un grupo metilo. En el caso de las poliacrilamidas ( $X = N-R^5$ ) son posibles las estructuras amida tanto monosubstituidas ( $R^5 = H$ ) como también di-N- substituidas ( $R^5 = R^4$ ) y los dos radicales hidrocarboxílicos que están unidos al átomo de N puede, cada una, seleccionarse independientemente de radicales alquilo o alquenilo de  $C_{8-22}$  opcionalmente alcoxlados ramificados o no ramificados. Entre los ésteres poliacrílicos ( $X = O$ ) se prefieren aquellos en los cuales el alcohol se ha obtenido de grasas o aceites naturales o sintéticos y adicionalmente se alcoxila, preferiblemente etoxila. Los grados preferidos de alcoxilación están entre 2 y 30, dándose particular preferencia a grados de alcoxilación entre 10 y 15.

Puesto que los polímeros que se pueden usar son compuestos de grado técnico, la especificación de los radicales enlazados con X es un valor promedio estadístico que puede variar en el caso individual con respecto a la longitud de cadena y/o grado de alcoxilación. La fórmula XVII simplemente especifica fórmulas para homopolímeros idealizados. Sin embargo, también es posible en el contexto de la presente invención usar copolímeros en los cuales la fracción de unidades monoméricas que satisfacen la fórmula XVII es de por lo menos 30% en peso. Por ejemplo, también es posible usar copolímeros de poliacrilatos modificados y ácido acrílico o sales del mismo que aún tienen átomos de hidrógeno ácido o grupos -COO- básicos.

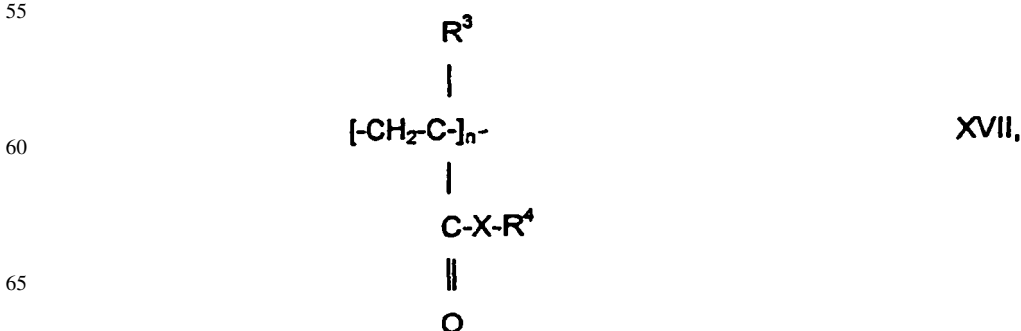
Poliacrilatos modificados a ser usados con preferencia en el contexto de la presente invención son copolímeros de poliacrilatos- polimetacrilatos que satisfacen la fórmula XVIII



En la que  $R^4$  es un radical alquilo o alquenilo de  $C_{8-22}$  preferiblemente no ramificado, saturado o insaturado,  $R^6$  y  $R^7$  independientemente uno de otro cada uno es H o  $CH_3$ , el grado de polimerización n es un número natural entre 2 y 30, preferiblemente entre 10 y 20.  $R^4$  es en este caso preferiblemente un radical de alcohol graso que se ha obtenido de fuentes naturales o sintéticas, siendo el alcohol graso nuevamente etoxilado ( $R^6=H$ ).

Los productos de la fórmula XVIIa están disponibles comercialmente por ejemplo bajo los nombres Acusol® 820 (Rohm&Haas) en forma de dispersiones en agua al 30% en peso. En el producto comercial mencionado  $R^4$  es un radical estearilo,  $R^6$  es un átomo de hidrógeno,  $R^7$  es H o  $CH_3$  y el grado de etoxilación a es de 20. Lo que se declaró arriba con respecto al contenido de agua de las composiciones también aplica para esta dispersión.

En el contexto de la presente invención las composiciones de limpieza y detergente en porciones que se prefieren contienen adicionalmente de 0,01 hasta 5% en peso, preferiblemente 0,02 hasta 4% en peso, particularmente preferible 0,05 hasta 3% en peso y particularmente 0,1 hasta 1,5% en peso, de un agente espesante, preferiblemente un espesante polimérico, siendo los espesantes preferidos hidroxietilcelulosa y/o hidroxipropilcelulosa y/o espesantes del grupo de los polisacáridos, preferiblemente xantán, de los poliuretanos o de los poliacrilatos modificados, con particular preferencia de espesantes de la fórmula XVII



## ES 2 277 646 T3

En la que  $R^3$  es H o un radical alquilo o alquenido de  $C_{1-4}$  ramificado o no ramificado, X es  $N-R^5$  u O,  $R^4$  es un radical alquilo o alquenido de  $C_{8-22}$  opcionalmente alcoxlado ramificado o no ramificado, eventualmente substituido,  $R^5$  es H o  $R^4$  y n es un número natural.

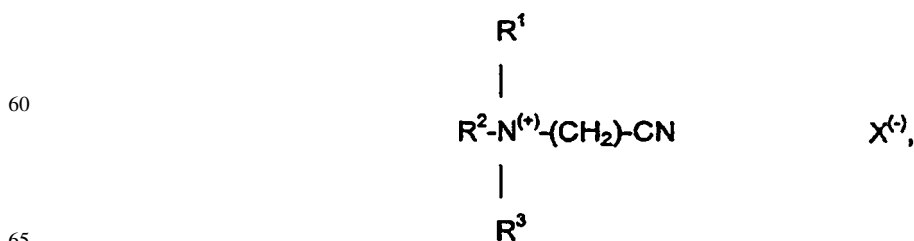
5 Adicionalmente a las sustancias de las clases de sustancias mencionadas, las composiciones inventivas pueden comprender otros ingredientes usuales de detergentes, de los cuales los blanqueadores, los activadores de blanqueo, las enzimas, los protectores de plata, los colorantes y fragancias son de particular importancia. Estas sustancias se describen abajo.

10 Entre los compuestos que sirven como blanqueadores y suministran  $H_2O_2$  en agua, el tetrahidrato perborato de sodio y el monohidrato perborato de sodio son de importancias particular. Otros blanqueadores que pueden usarse son, por ejemplo, el percarbonato de sodio, los peroxipirofosfatos, los perhidratos de citrato y las sales pécidas que suministran  $H_2O_2$  o pécidas tales como perbenzoatos, peroxoftalatos, ácido diperazeálico, perácido ftaloimino o ácido diperdodecanodioico. Los detergentes inventivos también pueden comprender blanqueadores del grupo de los  
15 blanqueadores orgánicos. Los blanqueadores orgánicos típicos son los peróxidos de diacilo, por ejemplo peróxido de dibenceno. Otros blanqueadores orgánicos típicos son los ácidos peroxi, siendo ejemplos particulares los ácidos peroxi de alquilo y los ácidos peroxi de arilo. Los representantes preferidos son a) el ácido peroxibenzoico y los derivados substituidos en el anillo del mismo, tales como los ácidos alquilperoxibenceico, pero también se pueden emplear ácido peroxi-a-naftoico y monoperftalato de magnesio; b) los ácidos peroxi alifáticos o alifáticos substituidos, tales como el ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico, ácido  $\epsilon$ -ftalimido-peroxicaprónico [ácido ftaloiminoperoxihexánico (PAP)], ácido o-carboxibenzamido-peroxicaprónico, ácido nonenilamidoperadipínico y N-nonenilamidopersuccinato, y (c) ácidos peroxicarboxílicos alifáticos y aralifáticos, como ácido 1,12-diperoxi-carboxílico, ácido 1,9-diperoxiaze-laico, ácido diperoxisebácico, ácido diperoxiabrasílico, los ácidos diperoxi-ftálico, 1,4-diácido 2-decildiperoxibutánico, ácido N,N-tereftaloil-di(6-aminopercaprónico).

25 Los blanqueadores usados en los detergentes de la invención para el lavado de platos en máquina pueden ser también sustancias que liberan cloro o bromo. Entre los materiales adecuados que liberan cloro o bromo se pueden incluir como ejemplos útiles N-bromoamidas y N-cloramidas heterocíclicas, por ejemplo ácido tricloroisocianúrico, ácido tribromoisocianurico, ácido dibromoisocianúrico y/o ácido dicloroisocianúrico (DICA) y/o sales de los mis-mos con cationes tales como sodio o potasio, compuestos de hidantoina, tales como 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoina también son adecuados. Los activadores de blanqueo que impulsan la acción de los blanqueadores ya se han mencio-nado arriba como un ingrediente posible de las partículas que ayudan al enjuague. Los activadores de blanqueamiento conocidos son compuestos que contienen uno o más grupos N- u O-acilo, tales como sustancias de la clase de los anhídridos, ésteres, imidas e imidazoles acilados u oximas. Ejemplos son la tetraacetilendiamina TAED, tetraace-tilmetilendiamina TAMD y tetraacetilhexilendiamina TAHD, pero también pentaacetilglucosa PAG, 1,5-diacetil-2,2-dioxo-hexahidro-1,3,5-triazina DADHT y anhídrido isatoico ISA.

Los activadores de blanqueamiento que pueden usarse son compuestos que, en condiciones de perhidrólisis, dan ácidos peroxocarboxílicos alifáticos que tienen preferiblemente 1 hasta 10 átomo de carbono, particularmente 2 hasta 4 átomos de C, y/o opcionalmente ácido perbenzoico substituido. Las sustancias adecuadas llevan grupos =-acilo y/o N-acilo del número de átomos de carbono especificados, y/o grupos benzoilo opcionalmente substituidos. Se prefieren alquilendiaminas aciladas varias veces, particularmente tetraacetilendiamina (TAED), derivados acilados de tria-zina, particularmente 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicoluriles acilados, particularmente tetraacetilglicoluril (TAGU), N-acilimida, particularmente N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, particularmente n-nonanoil- o isononanoiloxibencenosulfonato (n- o iso-NOBS), anhídridos de ácidos carboxílicos, particularmente anbhpidrido de ácido ftálico, alcoholes polihídricos acilados, particularmente triacetina, etilenglicol-diacetato, 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofuran, n-metil-morfolinio-acetonitril-metilsulfato (MMA), y ésteres enólicos así como sorbitol y manitol acetilado o bien sus mezclas (SORMAN), derivados acilados de azúcar, particularmente pentaacetilglucosa (PAG), pentaacetilfructosa, tetraacetilxilosa y octaacetilactosa así como glucamina y gluconolactona acetilados, opcionalmente N-alquilados, y/o lactamas N-aciladas, como por ejemplo N-benzoilcaprolactama. Los aci-lacetales y acilactamas hidrofílicamente substituidos se usan así mismo de manera preferente. También puede usarse la combinación de activadores de blanqueamiento convencionales.

55 Otros activadores de blanqueo usados preferentemente en el contexto de la presente solicitud son compuestos del grupo de nitrilos catiónicos, en particular un nitrilo catiónico de la fórmula

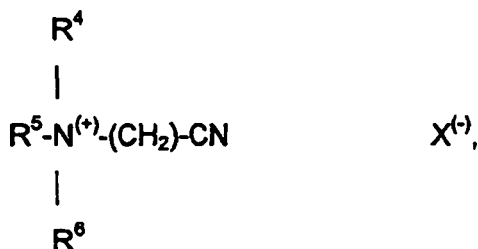


En la cual  $R^1$  es -H,  $-CH_3$ , un radical alquilo o alquenido de  $C_{2-24}$ -, un radical substituido alquilo o alquenido de  $C_{2-24}$ - con al menos un substituyente del grupo de -Cl, -Br, -OH,  $-NH_2$ , -CN, un radical alquilo o alquenido con un

## ES 2 277 646 T3

grupo alquilo de C<sub>1-24</sub>-, o es un radical sustituido de alquilo o alqueno con un grupo alquilo de C<sub>1-24</sub>- y al menos otro sustituyente ubicado en el anillo aromático, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> independientemente uno del otro seleccionado de -CH<sub>2</sub>-CN, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH-(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH-(OH)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH-(OH)-CH<sub>3</sub>, -CH(OH)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>H con n = 1, 2, 3, 4, 5 o 6 y X es un anión.

En las composiciones particularmente preferidas de la invención hay un nitrilo catiónico de la fórmula



En la cual R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> independientemente unos de otros se seleccionan de -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>, y R<sup>4</sup> además también puede ser -H y X es un anión, y preferiblemente R<sup>5</sup> = R<sup>6</sup> = -CH<sub>3</sub> y particularmente R<sup>4</sup> = R<sup>5</sup> = R<sup>6</sup> = -CH<sub>3</sub> y particularmente se prefieren compuestos de las fórmulas (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N(+)-CH<sub>2</sub>-CN X<sup>-</sup>, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(+)-CH<sub>2</sub>-CN X<sup>-</sup>, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(+)-CH<sub>2</sub>-CN X<sup>-</sup>, (CH<sub>3</sub>CH(CH<sub>3</sub>))<sub>3</sub>N(+)-CH<sub>2</sub>-CN X<sup>-</sup>, o (HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(+)-CH<sub>2</sub>-CN X<sup>-</sup>, y del grupo de estas substancias se da particular preferencia en cambio al nitrilo catiónico de la fórmula (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N(+)-CH<sub>2</sub>-CNX<sup>-</sup>, en la cual X es un anión que se selecciona del grupo de cloruro, bromuro, yoduro, hidrosulfato, metosulfato, p-toluensulfonato (Tosilat) o xilolsulfonato.

En adición a los activadores de blanqueamiento convencionales, o en lugar de ellos, también es posible incorporar catalizadores de blanqueamiento en las partículas de ayuda de enjuague. Estas substancias son sales de metal de transición o complejos de metal de transición que aumentan el blanqueamiento, por ejemplo sales complejas o complejos carbonilo de Mn-, Fe-, Co-, Ru- o Mo-. También es posible usar complejos de Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- y Cu- con ligandos trípode que contienen N, así como son aplicables en calidad de catalizadores de blanqueamiento los complejos amino de Co-, Fe-, Cu- y Ru.

Se prefieren activadores de blanqueamiento del grupo de las alquilaminas del grupo de alquilendiaminas, particularmente tetraacetilendiamina (TAED), N-acilimida, particularmente N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonato acilado, particularmente n-nonanoil- o isononanoiloxibencensulfonato (n- o iso-NOBS), n-metil-morfolinio-acetonitril-metilsulfato (MMA), preferiblemente en cantidades hasta 10% en peso, particularmente 0,1% en peso hasta 8% en peso, particularmente 2 hasta 8% en peso y particularmente preferible 2 hasta 6% en peso con respecto a la totalidad de la composición.

Los complejos de metal de transición que refuerzan el blanqueamiento, particularmente con los átomos centrales de Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti y/o Ru, preferiblemente seleccionados del grupo de las sales y/o complejos de manganeso y/o cobalto, particularmente preferibles los complejos de cobalto(amina), los complejos de cobalto(acetato), los complejos de cobalto(carbonilo), de los cloruros de cobalto o manganeso, y sulfato de manganeso, se usan en cantidades usuales, preferiblemente en una cantidad hasta de 5% en peso, particularmente de 0,0025% en peso hasta 1% en peso y particularmente preferible de 0,01% en peso hasta 0,25% en peso, cada uno con respecto a la totalidad de la composición. En casos especiales, sin embargo, también es posible usar un cantidad más grande de activador de blanqueamiento.

Para incrementar el desempeño de lavado y limpieza, las composiciones de la invención pueden contener enzimas, en cuyo caso es posible en principio usar cualesquiera enzimas establecidas para este propósito en el arte previo. Estas incluyen particularmente proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas u oxidoreductasas, así como preferiblemente sus mezclas. Estas enzimas son en principio de origen natural; a partir de las moléculas naturales están disponibles variantes mejoradas para uso en detergentes y se usan preferiblemente de acuerdo con esto. Las composiciones de la invención contienen enzimas en cantidades totales de 1 x 10<sup>-6</sup> hasta 5% en peso con respecto a la proteína activa. La concentración de proteína puede determinarse con la ayuda de métodos conocidos, por ejemplo el método BCA (ácido bicincomínico; 2,2'-biquinilil-4,4'-ácido dicarboxílico) o el método de Biuret.

Entre las proteasas se prefieren aquellas del tipo subtilisina. Ejemplos de estas incluyen subtilisina BPN<sup>1</sup> y Carlsberg, la proteasa PB92, la subtilisina 147 y 309, la proteasa alcalina del *Bacillus lentus*, subtilisina DY y las enzimas terconasa y proteinasa K que se pueden clasificar como subtilasas pero ya no como subtilinas en el sentido más estrecho, y las proteasas TW3 y TW7. La subtilisina Carlsberg está disponible en una forma desarrollada bajo el nombre comercial Alcalase<sup>®</sup> de la empresa Novozymes A/S, Bagsvard, Dinamarca.

Las subtilinas 147 y 309 se venden bajo los nombres comerciales Esperase<sup>®</sup> o bien Savinase<sup>®</sup> de la empresa Novozymes. Las variantes listadas bajo la denominación BLAP<sup>®</sup> se derivan de la proteasa de *Bacillus lentus* DSM 5483.

Otros ejemplos de proteasas útiles son las enzimas disponibles bajo los nombres comerciales Durazym<sup>®</sup>, Relase<sup>®</sup>, Everlase<sup>®</sup>, Nafizym, Natalase<sup>®</sup>, Kannase<sup>®</sup> y Ovozymes<sup>®</sup> de la empresa Novozymes, aquellas bajo los nombres comerciales Purafect<sup>®</sup>, Purafect<sup>®</sup> OxP y Properase<sup>®</sup> de la empresa Genencor, aquella bajo el nombre comercial Protosol<sup>®</sup> de la empresa Advanced Biochemicals Ltd., Tane, India, aquella bajo el nombre comercial Wuxi<sup>®</sup> de la empresa Wuxi Snyder Bioproducts Ltd., China, aquellas bajo el nombre comercial Proleather<sup>®</sup> y Protease P<sup>®</sup> de la empresa Amano Farmaceuticals Ltd., Nagoya, Japan, y aquella bajo la denominación Proteinase K-16 de la empresa Kao Corp., Tokyo, Japan.

Ejemplos de amilasas que se pueden usar de acuerdo con la invención son las  $\alpha$ -amilasas de *Bacillus licheniformis*, de *B. amiloliquefaciens* o de *B. stearothermophilus* así como sus desarrollos que se han mejorado para uso en detergentes y composiciones de limpieza. La enzima de *B. licheniformis* está disponible por la empresa Novozymes bajo el nombre Termamil<sup>®</sup> y por la empresa Genencor bajo el nombre Purastar<sup>®</sup>ST. Los productos de desarrollo de estas  $\alpha$ -amilasas son de la empresa Novozymes bajo el nombre comercial Duramil<sup>®</sup> y Termamil<sup>®</sup>ultra, de la empresa Genencor bajo el nombre Purastar<sup>®</sup>OxAm y de la empresa Daiwa Seico Inc., Tokyo, Japan, como Keistase<sup>®</sup>. Las  $\alpha$ -amilasas de *B. amiloliquefaciens* se venden por la empresa Novozymes bajo el nombre BAN<sup>®</sup> y las variantes derivadas de las  $\alpha$ -amilasas de *B. stearothermophilus* bajo los nombres BSG<sup>®</sup> y Novamil<sup>®</sup>, también de la empresa Novozymes.

Las enzimas que se deben resaltar para este propósito son la  $\alpha$ -amilasa de *Bacillus sp.* A 7-7 (DSM 12368) y la ciclodextrina-glucanotransferasa (CGTasa) de *B. agaradherens* (DSM 9948); así mismo es posible usar los productos de fusión de las moléculas mencionadas.

Además, también son adecuados los desarrollos de la  $\alpha$ -amilasa de *Aspergillus niger* y *A. oryzae* que pueden obtener bajo el nombre comercial Fungamil<sup>®</sup> de la empresa Novozymes. Otro producto comercial es por ejemplo la amilasa-LT<sup>®</sup>.

Las composiciones de la invención pueden comprender lipasas o cutinasas, particularmente debido a sus actividades de partir triglicéridos pero también para generar perácidos *in situ* a partir de precursores adecuados. A estas pertenecen por ejemplo las lipasas originalmente obtenibles de *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) o que han sido desarrolladas, en particular aquellas con la sustitución de aminoácido D96L. Se venden, por ejemplo, bajo los nombres comerciales Lipolase<sup>®</sup>, Lipolase<sup>®</sup>Ultra, LipoPrime<sup>®</sup>, Lipozyme<sup>®</sup> y Lipex<sup>®</sup>. Adicionalmente es posible, por ejemplo, usar las cutinasas que se han aislado originalmente a partir de *Fusarium solani pisi* y *Humicola insolens*. Se pueden obtener lipasas también útiles bajo las denominaciones Lipase CE<sup>®</sup>, Lipase P<sup>®</sup>, Lipase B<sup>®</sup>, o Lipase CES<sup>®</sup>, Lipase AKG<sup>®</sup>, *Bacillus sp.* Lipase<sup>®</sup>, Lipase AP<sup>®</sup>, Lipase M-AP<sup>®</sup> y Lipase AML<sup>®</sup> de Amano. Ejemplos de lipasas y cutinasas de la empresa Genencor que se pueden usar son aquellas cuyas enzimas de partida han sido aisladas originalmente de *Pseudomonas mendocina* y *Fusarium solani*. Otros productos comerciales importantes incluyen las M1 Lipase<sup>®</sup> y Lipomax<sup>®</sup>, preparaciones vendidas originalmente por la empresa Gist-Brocades y las enzimas vendidas bajo los nombres Lipase MY-30<sup>®</sup>, Lipase OF<sup>®</sup> y Lipase PL<sup>®</sup> de la empresa Meito Sangyo KK, Japan, y también el producto Lumafast<sup>®</sup> de la empresa Genencor.

Las composiciones de la invención pueden, especialmente cuando se destinan para el tratamiento de textiles, comprender celulasas, dependiendo del propósito ya sea como enzimas puras, como preparaciones de enzimas o en forma de mezclas en las cuales los componentes individuales se complementan ventajosamente uno al otro con respecto a sus diferentes aspectos de desempeño. Estos aspectos de desempeño incluyen en particular las contribuciones al desempeño primario de lavado, al desempeño secundario de lavado de la composición (acción de antiredeposición o inhibición de agrisado) y acabado (acción de tela) hasta ejercer un efecto "lavado de piedra" ("stone washed").

Una preparación útil fungica de celulosa rica en endoglucanasa (EG) y los desarrollos de la misma se proporcionan bajo el nombre comercial Celluzyme<sup>®</sup> de la empresa Novozymes. Los así mismo disponibles productos de la empresa Novozymes Endolase<sup>®</sup> y Carezyme<sup>®</sup> se basan en basieren auf la 50 kD-EG, o la 43 kD-EG de *H. insolens* DSM 1800. Otros productos comerciales posibles de esta compañía son Cellusoft<sup>®</sup> y Renozyme<sup>®</sup>. Es igualmente posible usar la 20 kD-EG celulosa de *melanocarpus*, que está disponible por la empresa AB Enzymes, Finland, bajo el nombre comercial Ecostone<sup>®</sup> y Biotouch<sup>®</sup>. Otros productos comerciales de la empresa AB Enzymes son Econase<sup>®</sup> y Ecopulp<sup>®</sup>. Otra celulosa de *Bacillus sp.* CBS 670.93 está disponible por la empresa Genencor bajo el nombre comercial Puradax<sup>®</sup> erhältlich. Otros productos comerciales de la empresa Genencor son "Genencor detergent cellulase L" e IndiAge<sup>®</sup>Neutra.

Las composiciones de la invención pueden comprender otras enzimas que se combinan bajo el término hemicelulosas. Estas incluyen, por ejemplo, mannanasas, xantanlianas, pectinlianas (= pectinasas), pectinesterasas, pectatlianas, xiloglucanasas (=xilanasas), pululananas y  $\beta$ -glucanasas. Mannanasas adecuadas son, por ejemplo, las disponibles bajo los nombres Gamanase<sup>®</sup> y Pektinex AR<sup>®</sup> de la empresa Novozymes, bajo el nombre Rohapec<sup>®</sup> B1L de la empresa AB Enzymes y bajo el nombre Pirolase<sup>®</sup> de la empresa Diversa Corp., San Diego, CA, USA. Las  $\beta$ -glucanasas obtenidas a partir de *B. subtilis* se consiguen bajo el nombre Cereflo<sup>®</sup> de la empresa Novozymes.

Para aumentar la acción blanqueadora, las composiciones de limpieza y detergentes de la invención pueden comprender oxidoreductasas, como por ejemplo oxidasas, oxigenasas, catalasas, peroxidasas, como halo-, cloro-, bromo-, lignina-, glucosa- o manganeso-peroxidasas, dioxigenasas o laccasas (fenoloxidasas, polifenoloxidasas). Productos comerciales adecuados incluyen Denilite<sup>®</sup> 1 y 2 de la empresa Novozymes. Ventajosamente, se adicionan compuestos preferiblemente orgánicos, más preferiblemente aromáticos, que interactúan con las enzimas para aumentar (Enhancer)

## ES 2 277 646 T3

la actividad de las oxidoreductasas concernientes, o para garantizar el flujo de electrones en el evento de diferencias grandes en los potenciales redox de las enzimas oxidantes y de la mugre (mediadores).

5 Las enzimas usadas en las composiciones de la invención o bien se derivan originalmente de los microorganismos, por ejemplo de la especie de *Bacillus*, *Streptomyces*, *Humicola*, o *Pseudomonas*, y/o se producen de acuerdo con métodos biotecnológicos conocidos de por sí mediante microorganismos adecuados, por ejemplo mediante huéspedes de expresiones transgénicas de la especie *Bacillus* u hongos filamentosos.

10 Las enzimas en cuestión se purifican favorablemente por medio de procesos que se establecen *per se*, por ejemplo mediante precipitación, sedimentación, concentración, filtración de las fases líquidas, microfiltración, ultrafiltración, la acción de químicos, desodorificación o combinaciones adecuadas de estos pasos.

15 Las enzimas se pueden adicionar a las composiciones de la invención en cualquier forma establecida en el arte previo. Estas incluyen, por ejemplo, las preparaciones sólidas obtenidas mediante granulación, extrusión o liofilización, o, especialmente en el caso de composiciones líquidas o en forma de gel, soluciones de las enzimas, ventajosamente altamente concentradas, pobres en agua y/o mezcladas con estabilizadores.

20 De manera alterna, las enzimas pueden encapsularse ya sea para una forma de administración sólida o líquida, por ejemplo mediante secado por aspersión o extrusión de la solución de enzima junto con un polímero, preferiblemente natural, o en forma de cápsulas, por ejemplo aquellas en las que la enzima está encerrada como en gel solidificado, o en aquellas del tipo de concha de núcleo en las que un núcleo que contiene enzima se recubre con una capa protectora de agua, aire y/o químicamente impermeable. Es posible que en capas aplicadas al núcleo se apliquen adicionalmente otros ingredientes activos, por ejemplo estabilizadores, emulsificantes, pigmentos, blanqueadores o tintes. Tales cápsulas se aplican mediante métodos conocidos *per se*, por ejemplo mediante granulación agitada o de rodillos o en procesos de lecho fluidizado. Ventajosamente tales gránulos, por ejemplo como resultado de aplicación de formadores de películas poliméricas, son de bajo empolvamiento y estables en el almacenamiento debido al revestimiento.

30 También es posible formular dos o más enzimas juntas para que un gránulo individual tenga una pluralidad de actividades enzimáticas.

35 Una proteína y/o enzima presente en una composición de la invención puede protegerse, particularmente durante el almacenamiento, del daño, por ejemplo, de la inactivación, desnaturalización o descomposición, por ejemplo debido a influencias físicas, oxidación o división proteolítica. Cuando las enzimas y/o proteínas se obtienen microbially se da particular preferencia a la proteólisis inhibitoria, especialmente cuando las composiciones también incluyen proteasas. Para este propósito, las composiciones de la invención pueden comprender estabilizadores; el suministro de tales composiciones constituye una realización preferida de la presente invención.

40 Un grupo de estabilizadores es el de inhibidores reversibles de proteasa. Frecuentemente se usan hidrocloreuro de benzamida, bórax, ácidos bóricos, ácidos borónicos o sales o ésteres de los mismos, y de estos en particular los derivados que tienen grupos aromáticos, por ejemplo ácidos fenilborónicos sustituidos en orto, meta o para, o las sales o ésteres de los mismos. Aldehídos peptídicos, o sea oligopéptidos con C-terminus reducido también son adecuados. Los inhibidores de proteasa peptídico que se deben mencionar incluyen ovomucoide y eupeptina; una opción adicional es la formación de proteínas de fusión de proteasas e inhibidores de péptido.

45 Otros estabilizadores de enzima son amonioalcoholes tales como mono-, di-, trietanol- y propanolaminas y mezclas de las mismas, ácidos carboxílicos alifáticos hasta C<sub>12</sub>, tales como ácido succínico, otros ácidos dicarboxílicos o sales de los ácidos mencionados. También es posible usar como estabilizadores los alcoxilatos de amida de ácido graso cerrados en los grupos extremos.

50 Alcoholes alifáticos inferiores, pero en particular polioles, por ejemplo glicerina, glicol de etileno, glicol de propileno o sorbitol, son otros estabilizadores de enzima frecuentemente usados. El fosfato de diglicerol también protege contra la desnaturalización por influencias físicas. Así mismo se usan las sales de calcio, por ejemplo acetato de calcio o formiato de calcio así como sales de magnesio.

55 Los oligómeros de poliamida o compuestos poliméricos tales como la lignina, los copolímeros de vinilo solubles en agua o tales como éteres de celulosa, polímeros acrílicos y/o poliamidas estabilizan la preparación de enzima contra influencias que incluyen influencias físicas o fluctuaciones de pH. Los polímeros que contienen N-óxidos de poliamina actúan simultáneamente como estabilizadores de enzima y como inhibidores de transferencia de tinte. Otros estabilizadores poliméricos son los polioxiálquilenos lineales de C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>. Los alquilpoliglicosidos pueden así mismo estabilizar los componentes enzimáticos de la composición inventiva e incluso incrementar su desempeño. Los compuestos reticulados que contienen n cumplen una doble función como agentes que liberan mugre y como estabilizadores de enzima.

65 Agentes reductores y antioxidantes, tales como sulfito de sodio o azúcares reductores, aumentan la estabilidad de las enzimas contra la descomposición oxidativa.

Se da preferencia a usar combinaciones de estabilizadores, por ejemplo de polioles, ácido bórico y/o bórax, la combinación de ácido bórico o borato, sales reductoras y ácido succínico u otros ácidos dicarboxílicos o la combinación

## ES 2 277 646 T3

de ácido bórico o borato con polioles o compuestos poliamino y con sales reductoras. La acción de estabilizadores péptido aldehídos puede incrementarse por la combinación con ácido bórico y/o derivados de ácido bórico y polioles, y aumentarse más por el uso adicional de cationes divalentes, por ejemplo iones de calcio.

5 Se da particular preferencia en el contexto de la presente invención al uso de formulaciones líquidas de enzima. Se da preferencia aquí a las composiciones inventivas que adicionalmente contienen enzimas y/o preparaciones de enzima, preferiblemente preparaciones de proteasa líquidas y/o sólidas y/o preparaciones de amilasa, en cantidades de 1 hasta 5% en peso, preferiblemente de 1,5 hasta 4,5 y particularmente de 2 hasta 4% en peso, cada uno con respecto a la totalidad de la composición.

10 Se pueden adicionar tintes y fragancias a las composiciones de la invención para mejorar la impresión estética de los productos resultantes y para proporcionar al usuario no solo desempeño sino también un producto visualmente y sensorialmente "típico e impecable". Los aceites de perfume y/o fragancias usadas pueden ser compuestos odorizantes individuales, por ejemplo los productos sintéticos del tipo ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, alcoholes  
15 e hidrocarburos. Los compuestos odorizantes del tipo éster son, por ejemplo, acetato de bencilo, fenoxietilobutirato, p-tert.-butilciclohexilacetato, linalilacetato, dimetilbencilcarbinilacetato, feniletilacetato, linalilbenzoato, bencilformiato, etilmetilfenilglicinato, alilciclohexilpropionato, estiralilpropionato y bencilsalicilato. Los éteres incluyen por ejemplo benciléter, los aldehídos incluyen por ejemplo los alcanales lineales 8-18 átomos de C, citral, citronelal, citroneliloxiacetaldehído, ciclamenaldehído, hidroxicitronelal, lilial y bourgeonal, las cetonas incluyen por ejemplo  
20 la jonone,  $\alpha$ -isometilionona y metilcedrilcetona, los alcoholes incluyen anetol, citronelol, eugenol, geraniol, linalool, feniletilalcohol y terpineol, los hidrocarburos incluyen principalmente los terpenos como limoneno y pineno. Sin embargo se prefiere usar mezclas de diferentes odorizantes que juntos producen una nota de fragancia placentera. Tales aceites de perfume pueden comprender también mezclas odorizantes naturales, tal como se obtiene de fuentes vegetales, por ejemplo aceite de pino, aceite de cítricos, aceite de jazmín, aceite de patchouli, aceite de rosa o aceite de  
25 ylang-ylang. También son adecuados el moscatel, el aceite de ungüento, aceite de manzanilla, aceite de clavo, aceite de melisa, aceite de menta, aceite de hoja de canela, aceite de flor de tilo, aceite de enebrina, aceite de vetiver, aceite de olibano, aceite de galbano, y también aceite de flor de naranjo, aceite de neroli, aceite de cáscara de naranja y aceite de sándalo.

30 Las fragancias se pueden incorporar directamente a los detergentes de la invención pero puede ser ventajoso aplicar las fragancias a vehículos que intensifican la adhesión del perfuma a la ropa de lavar y aseguran una fragancia duradera en los textiles mediante una liberación más lenta de la fragancia. Se han encontrado que materiales útiles para vehículos son, por ejemplo, las ciclodextrinas y los complejos de perfume-ciclodextrina pueden adicionalmente revestirse con otros coadyuvantes.

35 Para mejorar la impresión estética de las composiciones de la invención, éstas (o partes de ellas) se pueden colorear con tintes adecuados. Tintes preferidos, cuya selección no presenta dificultad alguna para la persona versada en la materia, tienen alta estabilidad al almacenarse e insensibilidad hacia otros ingredientes de las composiciones y hacia la luz, y tampoco tienen substantividad pronunciada hacia los substratos por tratarse con las composiciones, tales como  
40 textiles, o platos plásticos de vidrio o cerámica, de modo que no se manchen.

Para proteger la loza o la máquina, los detergentes de la invención pueden comprender inhibidores de corrosión y particularmente los protectores de plata son de alta importancia en el campo del lavado de platos. Las substancias conocidas en el arte previo pueden ser usadas. Generalmente es posible en particular usar protectores de plata  
45 seleccionados del grupo de los triazoles, los benzotriazoles, los bisbenzotriazoles, los aminotriazoles, los alquilaminotriazoles y las sales de metales de transición. Se da particular preferencia al uso de benzotriazol y/o alquilaminotriazol. Con frecuencia se encuentran también en las formulaciones de limpieza los agentes que contienen cloro que pueden reducir significativamente la corrosión de la superficie de plata. En los detergentes libres de cloro, particularmente compuestos activos redox orgánicos que contienen nitrógeno, tales como fenoles di- y trihídricos se usan, por ejemplo,  
50 hidroquinona, pirocatequina, hidroxihidroquinona, ácido gálico, floroglucina, pirogalol o derivados de estas clases de compuestos. Los compuestos inorgánicos de tipo sal y complejo, tales como sales de metales Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co y Ce, también encuentran con frecuencia aplicación. Se da preferencia en este contexto a las sales de metal de transición que se seleccionan del grupo de manganeso y/o sales de cobalto y/o complejos, más preferiblemente complejos de cobalto(amino), complejos de cobalto (acetato), complejos de cobalto (carbonilo), los cloruros de cobalto o  
55 manganeso y sulfato de manganeso. Compuestos de cinc pueden ser así mismo usados para prevenir corrosión en la loza.

En lugar de o además de los protectores de plata arriba descritos, por ejemplo los benzotriazoles, es posible usar substancias activas redox en las composiciones de detergentes en porciones de la invención. Estas substancias son  
60 preferiblemente substancias inorgánicas activas redox del grupo de las sales de manganeso, titanio, circonio, hafnio, vanadio, cobalto y cerio y/o complejos, estando los metales preferiblemente en uno de los grados de oxidación II, III, IV, V ó VI.

Las sales metálicas o complejos metálicos usados deben ser al menos parcialmente solubles en agua. Los contra-  
65 pones adecuados para la formación de sal incluyen todos los aniones inorgánicos usuales cargados negativamente de manera sencilla, doble o triple, por ejemplo óxido, sulfato, nitrato, fluoruro, aunque también aniones orgánicos, por ejemplo estearato.

Los complejos metálicos en el contexto de la invención son compuestos que consisten en un ión central y uno o más ligandos y opcionalmente uno o más de los aniones arriba mencionados. El átomo central es uno de los metales arriba mencionados en uno de los estados de oxidación arriba mencionados. Los ligandos son moléculas neutras o aniones que son mono- o polidentados; el término "ligandos" en el contexto de la invención se explica con mayor detalle, por ejemplo, en "Römpp Chemie Lexicon, editorial Georg Tieme Verlag Stuttgart/New York, 9. edición, 1990, página 2507". Cuando la carga del átomo central y la carga del o los ligandos dentro de un complejo metálico no suman cero, dependiendo de si hay algún exceso de carga catiónica o aniónica, ya sea uno o más de los aniones o uno o más de los cationes arriba mencionados, por ejemplo sodio, potasio, iones amonio, garantizan el balance de las cargas. Agentes adecuados formadores de complejos son, por ejemplo, citrato, acetilo, acetato o 1-hidroxietan-1,1-difosfonato.

La definición de "estado o grado de oxidación" se reproduce normalmente en química en, por ejemplo, "Römpp Chemie Lexicon, editorial Georg Tieme Verlag Stuttgart/New York, 9. edición, 1991, página 3168".

Sales metálicas y/o complejos metálicos particularmente preferidos se seleccionan del grupo de  $\text{MnSO}_4$ , citrato de  $\text{Mn(II)}$ , estearato de  $\text{Mn(II)}$ , acetilacetato de  $\text{Mn(II)}$ , [1-hidroxietan-1,1-difosfonato] de  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_4$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{TiOSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{TiF}_6$ ,  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{Co(NO}_3)_2$ ,  $\text{Ce(NO}_3)_3$  así como sus mezclas de modo que la composición detergente preferida para máquinas lavaplatos se caracterizan porque las sales metálicas y/o complejos metálicos se seleccionan del grupo  $\text{MnSO}_4$ , citrato de  $\text{Mn(II)}$ , estearato de  $\text{Mn(II)}$ , acetilacetato de  $\text{Mn(II)}$ , [1-hidroxietan-1,1-difosfonato] de  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_4$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{TiOSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{TiF}_6$ ,  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{Co(NO}_3)_2$ ,  $\text{Ce(NO}_3)_3$ .

Estas sales metálicas o complejos metálicos son generalmente sustancias comerciales que se pueden usar en las composiciones inventivas para el propósito de la protección de corrosión de plata sin limpieza previa. Por ejemplo, la mezcla de vanadio penta y tetravalente ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_4$ ) conocida a partir de la preparación de  $\text{SO}_3$  (método de contacto) es por lo tanto adecuada, así como es el sulfato de titanilo  $\text{TiOSO}_4$  que se obtiene mediante dilución de una solución de  $\text{Ti(SO}_4)_2$ .

Las sustancias inorgánicas activas de redox, especialmente sales metálicas o complejos metálicos, son revestidas preferiblemente, es decir recubiertas completamente con un material que es impermeable al agua pero ligeramente soluble a temperaturas de limpieza, para prevenir su desintegración u oxidación prematuras durante el almacenamiento. Materiales preferidos de revestimiento que se apliquen mediante métodos conocidos, por ejemplo el método de revestimiento por fusión de acuerdo con Sandwik de la industria de alimentos, son parafinas, microceras, ceras de origen natural como cera carnauba, cera de candelilla, cera de abejas, alcoholes con alto punto de fusión como por ejemplo hexadecanol, jabones o ácidos grasos. El material de revestimiento que es sólido a temperatura ambiente se aplica al material por revestirse en el estado fundido, por ejemplo mediante centrifugado de material finamente dividido por revestirse en un flujo continuo a través de una zona de niebla de aspersión generada continuamente del material para revestimiento fundido. El punto de fusión debe estar idealmente en el rango entre  $45^\circ\text{C}$  y  $65^\circ\text{C}$  y preferiblemente en el rango de  $50^\circ\text{C}$  hasta  $60^\circ\text{C}$ .

Las sales metálicas y/o complejos metálicos mencionados están presentes en las composiciones detergentes porcionadas de la invención, especialmente detergentes para máquinas lavaplatos, preferiblemente en una cantidad de 0,05 hasta 6% en peso, preferiblemente 0,2 hasta 2,5% en peso, con respecto a la totalidad de la composición.

Otro criterio importante para evaluar una composición detergente para máquina lavaplatos es, aparte de su desempeño de limpieza, la apariencia visual de los platos secos al finalizar el lavado. Cualquier depósito de carbonato de calcio que surja sobre los platos o en el interior de la máquina podría, por ejemplo, deteriorar la satisfacción del consumidor y tener así una influencia causal en el éxito económico de un detergente así. Otro problema que ha existido por algún tiempo en el lavado de platos a máquina es la corrosión de la cristalería, que puede manifestarse usualmente por la aparición de empañamiento, manchas o rasguños, pero también por una iridiscencia de la superficie del vidrio. Los efectos observados se basan esencialmente en dos operaciones, la salida de iones de metal alcalino y de metal alcalino térreo del vidrio junto con una hidrólisis de la red de silicato; y en segundo lugar en una deposición de compuestos de silicatos sobre la superficie del vidrio.

Los problemas mencionados pueden resolverse usando las composiciones de la invención cuando en adición a los ingredientes obligatorios y opcionales arriba mencionados se incorporan ciertos inhibidores de corrosión de vidrio. Las composiciones preferidas de la invención por lo tanto comprenden adicionalmente una o más sales de magnesio y/o cinc y/o complejos de magnesio y/o cinc.

Una clase preferida de compuestos que pueden adicionarse a las composiciones de la invención para prevenir corrosión de vidrio es la de sales insolubles de cinc. Estas pueden posicionarse durante la operación de lavado de platos sobre la superficie de vidrio, donde previenen que los iones metálicos de la red de vidrio vayan a la solución, como también la hidrólisis de los silicatos. Adicionalmente, estas sales de cinc insolubles también previenen la deposición de silicatos sobre la superficie del vidrio de modo que el vidrio se protege de las consecuencias esbozadas arriba.

En el contexto de esta realización preferida, las sales insolubles de cinc son sales de cinc que tienen una solubilidad máxima de 10 gramos de sal de cinc por litro de agua a  $20^\circ\text{C}$ . Ejemplos de sales insolubles de cinc que se prefieran particularmente de acuerdo con la invención son silicatos de cinc, carbonatos de cinc, óxidos de cinc, carbonato básico de cinc ( $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ), hidróxido de cinc, oxalato de cinc, monofosfato de cinc ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ), y pirofosfato de cinc ( $\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ ).

## ES 2 277 646 T3

Los compuestos de cinc mencionados se usan en las composiciones de la invención en cantidades que efectúan un contenido de iones de cinc en las composiciones de entre 0,02 y 10% en peso, preferiblemente entre 0,1 y 5,0% en peso y particularmente entre 0,2 y 1,0% en peso, cada uno con respecto a la composición. El contenido exacto en las composiciones de sal de cinc o sales de cinc es por su naturaleza dependiente del tipo de sales de cinc, cuanto menos soluble sea la sal de cinc utilizada, tanto mayor será su concentración en las composiciones de la invención.

Puesto que las sales insolubles de cinc permanecen por la mayor parte inmodificables durante la operación de lavado de platos, el tamaño de las partículas es un criterio por considerarse, de modo que las sales no se adhieran a la vidriería o a las piezas de la máquina. Se da preferencia aquí los detergentes líquidos acuosos para máquina lavaplatos de la invención en los que las sales insolubles de cinc tienen un tamaño de partícula por debajo de los 1,7 milímetros.

Cuando el tamaño máximo de partícula de las sales insolubles de cinc es menor de 1,7 mm, no hay riesgo de residuos insolubles en la lavadora de platos. La sal insoluble de cinc tiene preferiblemente un tamaño de partícula promedio que está debajo de su valor de manera distintiva para minimizar más el riesgo de residuos insolubles, por ejemplo un tamaño de partícula promedio de menos de 250 nm. Cuanto más baja sea la solubilidad de la sal de cinc, tanto más importante ésta es. Además, la efectividad de inhibición de corrosión del vidrio aumenta con la disminución del tamaño de partícula. En el caso de sales de cinc muy escasamente solubles, el tamaño promedio de partícula está preferiblemente por debajo de 100  $\mu\text{m}$ . Para sales incluso más escasamente solubles, puede ser incluso más bajo; por ejemplo, los tamaños promedio de partículas por debajo de 100  $\mu\text{m}$  se prefieren para el óxido de cinc muy escasamente solubles.

Otra clase preferida de compuestos es la de sales de magnesio y/o cinc de al menos un ácido orgánico monomérico y/o polimérico. Estos tienen el efecto de que incluso después de un uso repetido, las superficies de la vidriería no se alteran como resultado de corrosión, y en particular no se produce ni empañamiento ni manchas ni rasguños ni tampoco iridiscencia de las superficies del vidrio.

Aunque todas las sales de magnesio y/o cinc de ácidos orgánicos monoméricos y/o poliméricos pueden estar presentes de acuerdo con la invención en las composiciones reivindicadas, se da preferencia, como se describió arriba, a las sales de magnesio y/o cinc de ácidos orgánicos monoméricos y/o poliméricos de los grupos de los ácidos no ramificados, saturados o insaturados, los ácidos monocarboxílicos ramificados, saturados o insaturados, los ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados, los ácidos aromáticos mono-, di- y tricarboxílicos, los ácidos de azúcar, los hidroxí ácidos, los oxoácidos, los amino ácidos y/o los ácidos carboxílicos poliméricos. En el contexto de la presente invención, se da preferencia a su vez, dentro de estos grupos, a los ácidos especificados abajo:

Del grupo de ácidos monocarboxílicos no ramificados, saturados o insaturados: ácido metanoico (ácido fórmico), ácido etanoico (ácido acético), ácido propanoico (ácido propiónico), ácido pentanoico (ácido valérico), ácido hexanoico (ácido caproico), ácido heptanoico (ácido enántico), ácido octánico (ácido caprílico), ácido nonanoico (ácido pelar-gónico), ácido decanoico (ácido caprico), ácido undecanoico, ácido dodecanoico (ácido laurico), ácido tridecanoico, ácido tetradecanoico (ácido mirístico), ácido pentadecanoico, ácido hexadecanoico (ácido palmítico), Heptadecanácido (ácido margarico), ácido octadecanoico (ácido esteárico), ácido eicosanoico (ácido araquinoico), ácido docosanoico (ácido behénico), ácido tetracosanoico (ácido lignocerínico), ácido hexacosanoico (ácido cerotinoico), ácido triacotanoico (ácido melisinoico), ácido 9c-hexadecenoico (ácido palconoleico), ácido 6c-octadecenoico (ácido petroselico), ácido 6t-octadecenoico (ácido petroselaidico), ácido 9c-octadecenoico (ácido oleico), ácido 9t-octadecenoico (ácido elaidico), ácido 9c,12c-octadecadienoico (ácido linoleico), ácido 9t,12t-octadecadienoico (ácido linolaidico) y ácido 9c,12c,15c-octadecatrenoico (ácido linolenico).

Del grupo de los ácidos monocarboxílicos ramificados saturados o insaturados: ácido 2-metilpentanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido 2-propilheptanoico, ácido 2-butiloctanoico, ácido 2-pentilnonanoico, ácido 2-hexildecanoico, ácido 2-heptilundecanoico, ácido 2-octildodecanoico, ácido 2-noniltridecanoico, ácido 2-deciltetradecanoico, ácido 2-undecilpentadecanoico, ácido 2-dodecilhexadecanoico, ácido 2-tridecilheptadecanoico, ácido 2-tetradeciloctadecanoico, ácido 2-pentadecilnonadecanoico, ácido 2-hexadecileicosanoico, ácido 2-heptadecilheneicosanoico.

Del grupo de los ácidos di o tricarboxílicos, no ramificados, saturados o insaturados: ácido propandioico, (ácido maleico), ácido butandioico (ácido succínico), ácido pentandioico (ácido glutarico), ácido hexandioico (ácido adipínico), ácido heptandioico (ácido pimélico), ácido octandioico (ácido subérico), ácido nonandioico (ácido azelaico), ácido decandioico (ácido sebacoico), ácido 2c-butendioico (ácido maleico), ácido 2t-butendioico (ácido fumárico), ácido 2-butindicarboxílico (ácido acetilendicarboxílico).

Del grupo de ácidos mono-, di- y tricarboxílicos aromáticos: ácido benzoico, ácido 2-carboxibenzoico (ácido ftálico), ácido 3-carboxibenzoico (ácido isoftálico), ácido 4-carboxibenzoico (ácido tereftálico), ácido 3,4-dicarboxibenzoico (ácido trimelítico), ácido 3,5-dicarboxibenzoico (trimesionico).

Del grupo de los ácidos de azúcar: ácido galactónico, ácido mannonico, ácido fructónico, ácido arabinico, ácido xilonico, ácido ribonico, ácido 2-Desoxi-ribonico, ácido alginico.

Del grupo de los hidroxí ácidos: ácido hidroxifenil acético (ácido mandelico), ácido 2-hidroxi propiónico (ácido láctico), ácido hidroxisuccínico (ácido málico), ácido 2,3-dihidroxi butandioico (ácido tartárico), ácido 2-hidroxi-1,2,3-propantricarboxílico (ácido cítrico), ácido ascórbico, ácido 2-hidroxi benzoico (ácido salicílico), ácido 3,4,5-trihidroxi benzoico (ácido gálico).

## ES 2 277 646 T3

Del grupo de los oxoácidos: ácido 2-oxopropiónico (ácido pirúvico), ácido 4-oxo-pentanoico (ácido levulínico).

5 Del grupo de los aminoácidos: alanina, valina, leucina, isoleucina, prolina, triptófano, fenilalanina, metionina, glicina, serina, tirosina, treonina, cistein, asparagina, glutamina, ácido aspártico, ácido glutámico, lisina, arginina, histidina.

10 Del grupo de los ácidos carboxílicos poliméricos: ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, copolímeros de acrilamida/ácido acrílico, copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico, copolímeros de alquilacrilamira/ácido metilmetacrílico, copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, copolímeros de acetato de vinilo/ácido protónico, copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato de vinilo.

15 El espectro de las sales de cinc, preferidas de acuerdo con la invención, de ácidos orgánicos, preferiblemente de ácidos carboxílicos orgánicos, fluctúa desde sales que son escasamente solubles o insolubles en agua, o sea que tienen una solubilidad debajo de 100 mg/l, preferiblemente debajo de 10 mg/l, en particular cero solubilidad, hasta aquellas sales que tienen una solubilidad en agua por encima de 100 mg/l, preferiblemente por encima de 500 mg/l, más preferiblemente por encima de 1 g/l y en particular 5 g/l (todas las solubilidades a temperatura del agua de 20°C). El primer grupo de sales de cinc incluye, por ejemplo, citrato de cinc, oleato de cinc y estearato de cinc; el grupo de sales solubles de cinc incluye, por ejemplo, formiato de cinc, acetato de cinc, lactato de cinc y gluconato de cinc.

20 En otra realización preferida de la presente invención, las composiciones de acuerdo con la invención comprenden al menos una sal de cinc, pero no sal de magnesio de un ácido orgánico, preferiblemente al menos una sal de cinc de una ácido carboxílico orgánico, más preferiblemente una sal de cinc del grupo de estearato de cinc, oleato de cinc, gluconato de cinc, acetato de cinc, lactato de cinc y/o citrato de cinc. Se da preferencia también al ricinolato de cinc, abieteato de cinc y oxalato de cinc.

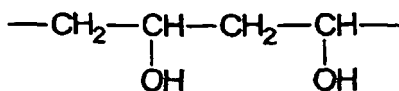
25 Una composición que se prefiere en el contexto de la presente invención contiene sal de cinc en cantidades desde 0,1 hasta 5% en peso, preferiblemente de 0,2 hasta 4% en peso y particularmente de 0,4 hasta 3% en peso, o bien cinc en forma oxidada (calculado como  $Zn^{2+}$ ) en cantidades de 0,01 hasta 1% en peso, preferiblemente de 0,02 hasta 0,5% en peso y particularmente de 0,04 hasta 0,2% en peso, cada uno con respecto al peso total de la composición detergente para máquina lavaplatos.

30 Las composiciones detergentes y para limpieza en porciones de la invención se empaican en contenedores o recipientes capaces de dispersarse o disolverse en agua. Los materiales de empaque apropiados se conocen del arte previo y provienen, por ejemplo, del grupo de alcohol polivinílico (acetalizado), polivinilpirrolidona, óxido de polietileno, gelatina y mezclas de los mismos.

35 Composiciones detergentes y para limpieza en porciones particularmente preferidas de la invención se caracterizan en que el contenedor soluble en agua o capaz de dispersarse en agua comprende uno o más polímeros solubles en agua, preferiblemente un material del grupo (opcionalmente acetalizado) alcohol polivinílico (PVAL), polivinilpirrolidona, óxido de polietileno, gelatina, celulosa y derivados de los mismos y mezclas de los mismos.

40 “Alcoholes polivinílicos” (abreviatura inglesa PVAL, algunas veces también PVOH) es el nombre para polímeros de la estructura general

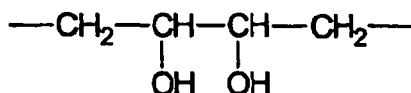
45



50

que también comprende, en porciones mínimas (cerca de 2%), unidades estructurales del tipo

55



60 Los alcoholes polivinílicos comerciales que se suministran como polvos o gránulos blanco-amarillentos con grados de polimerización en el rango de aproximadamente 100 hasta 2500 (masas molares desde aproximadamente 4000 hasta 100 000 g/mol), tienen grados de hidrólisis de 98-99 u 87-89% molares y de esa manera también comprenden un contenido residual de grupos acetilo. Los alcoholes polivinílicos se caracterizan por parte del fabricante por especificar el grado de polimerización del polímero de partida, el grado de hidrólisis, el número de hidrólisis o la viscosidad de la solución.

65

Dependiendo del grado de hidrólisis, los alcoholes polivinílicos son solubles en agua y en solventes orgánicos fuertemente polares (formamida, dimetilformamida, dimetil sulfoxido); no se ven atacados por hidrocarburos (clorados),

## ES 2 277 646 T3

ésteres, grasas y aceites. Los alcoholes polivinílicos se clasifican como inocuos toxicológicamente y son al menos parcialmente biodegradables. La solubilidad en agua se puede reducir mediante un post-tratamiento con aldehídos (acetilización), formando complejos con sales de níquel o cobre o mediante tratamiento con dicromatos, ácido bórico o bórax. Los revestimientos hechos de alcohol polivinílico son impenetrables en gran medida a los gases tales como el oxígeno, nitrógeno, helio, hidrógeno, dióxido de carbono, pero permiten pasar a través de sí al vapor de agua.

En el contexto de la presente invención, se prefiere que el contenedor soluble en agua o capaz de dispersarse en agua comprenda un alcohol polivinílico cuyo grado de hidrólisis es desde 70 hasta 100% molares, preferiblemente 80 hasta 90% molares, particularmente preferible 81 hasta 89% molares y particularmente 82 hasta 88% molares.

Los materiales usados para los contenedores son preferiblemente alcoholes polivinílicos de un cierto rango de peso molecular, prefiriéndose de acuerdo con la presente invención al contenedor soluble en agua o capaz de dispersarse en agua que comprende alcohol polivinílico cuyo peso molecular esté en el rango desde 10.000 hasta 100.000  $\text{g mol}^{-1}$ , preferiblemente de 11.000 hasta 90.000  $\text{g mol}^{-1}$ , particularmente preferible de 12.000 hasta 80.000  $\text{g mol}^{-1}$  y particularmente de 13.000 hasta 70.000  $\text{g mol}^{-1}$ .

El grado de polimerización de tales alcoholes polivinílicos preferidos está entre aproximadamente 200 hasta aproximadamente 2100, preferiblemente entre aproximadamente 220 hasta aproximadamente 1890, particularmente preferible entre aproximadamente 240 hasta aproximadamente 1680 y particularmente entre aproximadamente 260 hasta aproximadamente 1500.

Los alcoholes polivinílicos descritos arriba están ampliamente disponibles comercialmente, por ejemplo bajo el nombre comercial Mowiol® (Clariant). Los alcoholes polivinílicos particularmente adecuados en el contexto de la presente invención son, por ejemplo, Mowiol® 3-83, Mowiol® 4-88, Mowiol® 5-88 así como Mowiol® 8-88.

Otros alcoholes polivinílicos que son particularmente adecuados como un material para el contenedor o recipiente se pueden tomar de la tabla de abajo:

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

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

## ES 2 277 646 T3

La solubilidad en agua de PVAL se puede alterar mediante post-tratamiento con aldehídos (acetalización) o cetonas (cetalización). En este contexto se ha encontrado que los alcoholes polivinílicos particularmente preferidos que son particularmente ventajosos debido a su excepcionalmente buena solubilidad en agua fría son aquellos que se acetalizan o cetalizan con los grupos aldehído y cetona, respectivamente, de sacáridos o polisacáridos o mezclas de los mismos.

5 Los productos de reacción de PVAL y almidón se pueden usar de manera excepcionalmente ventajosa.

Además, la solubilidad en el agua se puede alterar mediante formación de complejos con sales níquel o cobre o mediante tratamiento con dicromatos, ácido bórico, bórax, y así ajustarse selectivamente a valores deseados. Las películas de PVAL son impenetrables en gran medida a gases tales como oxígeno, nitrógeno, helio, hidrógeno, dióxido de carbono, pero permite el paso a través de sí de vapor de agua.

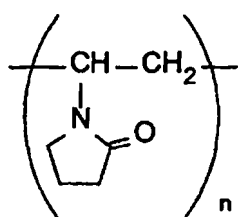
10

Ejemplos de películas adecuadas solubles en agua de PVAL son las películas PVAL obtenible bajo el nombre "SOLUBLON®" de la empresa Syntana Handelsgesellschaft E. Harque GmbH & Co. Su solubilidad en agua se puede ajustar hasta un grado preciso, y las películas de esta serie de productos se pueden obtener que son solubles en la fase acuosa en todos los rangos de temperatura relevantes para la aplicación.

15

Las polivinilpirrolidonas, referidas brevemente como PVP, se pueden describir mediante la siguiente fórmula general:

20

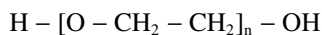


Los PVP se preparan mediante polimerización por radicales libres de 1-vinilpirrolidona. Los PVPs comercialmente disponibles tienen masas molares en el rango de aproximadamente 2.500 hasta 750.000 g/mol y se suministran como polvos blancos, higroscópicos o como soluciones acuosas.

30

Los óxidos de polietileno, abreviados PEOX, son glicoles de alquileo de la fórmula general

35



que se preparan industrialmente con catálisis básica mediante poliadición de óxido de etileno (oxirano) en sistemas que contienen usualmente pequeñas cantidades de agua, con glicol de etileno como molécula de partida. Ellos tienen masas molares en el rango desde cerca de 200 hasta 5.000.000 g/mol, correspondientes a grados de polimerización n desde cerca de 5 hasta >100.000. Los óxidos de polietileno tienen una concentración extremadamente baja de grupos extremos de hidroxilo reactivo y exhiben solo propiedades débiles de glicol.

40

Gelatina es un polipéptido (masa molar desde aproximadamente 15.000 hasta >250.000 g/mol) que se obtiene primariamente por hidrólisis del colágeno presente en la piel y los huesos de animales en condiciones ácidas o alcalinas. La composición aminoácido de la gelatina corresponde substancialmente a la del colágeno del cual se ha obtenido y varía dependiendo de su proveniencia. El uso de gelatina como material de revestimiento soluble en agua es extremadamente difundido, especialmente en farmacia en forma de cápsulas de gelatina sólida o líquida. Debido a su alto costo en comparación con los polímeros mencionados arriba, la gelatina encuentra uso en forma de películas sólo en un pequeño alcance.

45

50

En el contexto de la presente invención, se da también preferencia a composiciones inventivas cuyo empaque consiste de al menos una película soluble en agua al menos parcialmente compuesta de al menos un polímero del grupo de almidón y derivados de almidón, celulosa y derivados de celulosa, en particular metilcelulosa y mezclas de la misma.

55

Almidón es un homoglicano siendo las unidades de glucosa  $\alpha$ -glicosídicas. El almidón está hecho de dos componentes de peso molecular diferente: de aproximadamente 20 hasta 30% de amilasa de cadena directa (PM desde aproximadamente 50.000 hasta 150.000) y 70 hasta 80% de amilopectina de cadena ramificada (PM cerca de 300.000 hasta 2.000.000). Además, pequeñas cantidades de lípidos, ácido fosfórico y cationes también están presentes. Mientras la amilasa forma cadenas largas, helicoidales, entrelazadas que tienen aproximadamente 300 a 1200 moléculas de glucosa debido al enlace en la ubicación 1,4, la cadena se ramifica en el caso de la amilopectina después de, en promedio, 25 bloques constructores de glucosa por medio de un enlace 1,6 para producir una estructura ramificada que tiene desde cerca de 1500 hasta 12 000 moléculas de glucosa. Además del almidón puro, también son substancias adecuadas para la preparación de revestimientos solubles en agua de porciones detergente de lavandería, detergente para lavar platos y composición de limpieza en el contexto de la presente invención los derivados de almidón que se pueden obtener a partir de almidón mediante reacciones similares a las poliméricas. Tales almidones químicamente modificados incluyen, por ejemplo, productos de esterificación o esterificaciones en las que los áto-

60

65

## ES 2 277 646 T3

mos de hidrógeno de hidroxilo han sido substituidos. Sin embargo, los almidones en los que los grupos hidroxilo han sido reemplazado por grupos funcionales que no están enlazados por un átomo de oxígeno, también se pueden usar como derivados de almidón. El grupo de derivados de almidón incluye, por ejemplo, almidos de metal alcalino, almidón de carboximetilo (CMS, por sus siglas en inglés), ésteres de almidón y éteres de almidón, y también amino almidones.

La celulosa pura tiene la composición formal en bruto  $(C_6H_{10}O_5)_n$  y, considerada en un sentido formal, constituye un  $\beta$ -1,4-poliacetil de celobiosa que se forma misma de dos moléculas de glucosa. Celulosas adecuadas constan de aproximadamente 500 hasta 5.000 de unidades de glucosa y por consiguiente tienen masas molares promedio de 50.000 hasta 500.000. Desintegrantes a base de celulosa que se pueden usar en el contexto de la presente invención son también derivados de celulosa que se pueden obtener de celulosa mediante reacciones similares a las poliméricas. Tales celulosas modificadas químicamente comprenden, por ejemplo, productos de esterificaciones o eterificaciones en los que los átomos de hidrógeno de hidroxilo se han reemplazado. Sin embargo, las celulosas en las que los grupos hidroxilo por grupos funcionales que no se enlazan por un átomo de oxígeno también puede usarse como derivados de celulosa. El grupo de derivados de celulosa incluye, por ejemplo, celulosas de metal alcalino, carboximetilcelulosa (CMC), ésteres de celulosa y éteres de celulosa, como también aminocelulosas.

Los contenedores solubles en agua y capaces de dispersarse en agua que comprenden las composiciones de la invención se pueden producir por cualquier proceso descrito en el arte previo.

La presente solicitud suministra por lo tanto además un proceso para producir composiciones detergentes y de limpieza líquidos en porciones, en las cuales por lo menos un sólido se dispersa en una matriz acuosa y a continuación se empaca en un contenedor soluble en agua o capaz de dispersarse en agua, caracterizado porque el o los sólidos dispersos tienen un tamaño de partícula por encima de  $500 \mu\text{m}$ .

En realizaciones preferidas de la presente invención, estos contenedores son bolsas de películas o moldeados por inyección o termoformados.

Cuando los contenedores seleccionados como un empaque de acuerdo con la invención están en forma de bolsas de películas, se prefiere que la película soluble en agua que forma a la bolsa tenga un grosor de 1 hasta  $150 \mu\text{m}$ , preferiblemente de 2 hasta  $100 \mu\text{m}$ , particularmente preferiblemente de 5 hasta  $75 \mu\text{m}$  y particularmente de 10 hasta  $50 \mu\text{m}$ .

Cuando los contenedores solubles en agua o capaces de dispersarse en agua usados son moldeados por inyección o termoformados, la pared de estos contenedores preferidos tiene un grosor de 50 hasta  $300 \mu\text{m}$ , preferiblemente de 70 hasta  $200 \mu\text{m}$  y en particular de 80 hasta  $150 \mu\text{m}$ .

Un proceso particularmente adecuado para la preparación de contenedores inventivos solubles en agua o capaces de dispersarse en agua es el moldeo por inyección. El moldeo por inyección se refiere a la reformación de una composición de moldeo de tal manera que la composición contenida en un cilindro de composición por más de una operación de moldeo por inyección se ablanda plásticamente por la acción de calor y fluye a presión a través de un cubo hacia la cavidad de un molde que se ha cerrado de antemano. El proceso se emplea principalmente en el caso de composiciones de moldeo que no se pueden curar y que solidifican en el molde al enfriarse. El moldeo por inyección es un proceso moderno muy económico para producir artículos formados sin cortar u es particularmente adecuado para producción automática en masa. En la operación industrial, las composiciones de moldeo termoplástico (polvo, partículas, cubos, pastas, entre otros) se calientan hasta la licuefacción (hasta  $180^\circ\text{C}$ ) y luego se aspergen a alta presión (hasta  $140 \text{MPa}$ ) a moldes, preferiblemente enfriados con agua, cerrados, de dos partes, o sea que consisten de un cubo (conocido antes como la parte hembra) y un núcleo (conocido antes como la parte macho), donde se enfrían y se solidifican. Es posible usar máquinas de moldeo por inyección de pistón y tornillo. Las composiciones de moldeo por inyección adecuadas son polímeros solubles en agua, por ejemplo los éteres de celulosa arriba mencionados, pectinas, glicoles de polietileno, alcoholes de polivinilo, polivinilpirrolidonas, alginatos, gelatina o almidón.

La presente solicitud proporciona por lo tanto además para producir un contenedor soluble en agua, que comprende los pasos de:

a) moldeo por inyección de un contenedor compuesto de material soluble en agua o dispersable en agua,

b) llenado del moldeo de base con una composición detergente líquida, que comprende una matriz acuosa y las partículas sólidas dispersas allí,

c) sellado de contenedor lleno con una unidad de sellamiento soluble en agua o dispersable en agua,

caracterizado porque al menos 70% en peso de las partículas sólidas dispersas tienen tamaños por debajo de  $200 \mu\text{m}$ .

La unidad de sellamiento soluble en agua dispersable en agua que se usa en el paso c) para sellar el contenedor lleno es preferiblemente un moldeo por inyección, teniendo este moldeamiento preferiblemente la misma forma tridimensional que el moldeamiento de base. Se da preferencia consecuentemente en el contexto de la presente invención

## ES 2 277 646 T3

especialmente a un proceso en el cual la unidad de sellamiento tiene la misma forma tridimensional que el contenedor producido en el paso a).

En otra realización preferida del proceso de la invención, la unidad de sellamiento usada es una película, en cuyo caso esta película puede, por ejemplo, haber sido procesada de antemano para formarla mediante procesos de termoformado. La presente solicitud proporciona además preferiblemente por consiguiente un proceso como el mencionado previamente que se caracteriza porque la unidad de sellamiento soluble en agua introducida en el paso c) es una película soluble en agua o dispersable en agua.

Es evidente de las anotaciones de arriba que el grosor de la pared exterior soluble en agua de los contenedores de la invención no es necesariamente homogéneo, pero puede variar dependiendo del proceso de producción elegido. En el contexto de la presente solicitud, se prefiere que estas variaciones se muevan dentro de los rangos preferidos arriba especificados para el grosor de pared de los contenedores de la invención.

También es posible sellar el moldeado de base y la unidad de sellamiento de varias maneras. Se da preferencia en el contexto de la presente invención a procesos de sellamiento que se basan en la solvatación parcial de la superficie del contenedor y/o de la unidad de sellamiento y/o en el calentamiento del contenedor y/o de la unidad de sellamiento a una temperatura a la que se pueden deformar plásticamente. Tanto la solvatación parcial y el calentamiento preferiblemente no se efectúan sobre la superficie entera del contenedor y/o de la unidad de sellamiento sino más bien sólo en las regiones en las que el sellamiento subsiguiente debe efectuarse para formar una costura de sellado. El calentamiento de la superficie del contenedor y/o de la unidad de sellamiento se efectúa preferiblemente mediante el uso de aire caliente, planchas calientes, rodillos calientes o de calor radiado, preferiblemente radiación de láser u otras fuentes de IR tales como las fibras ópticas. La presente solicitud preferiblemente proporciona de manera consecuyente un proceso descrito arriba en el que el sellamiento en el paso c) se efectúa por medio de pegado por fusión.

Además del proceso moldeado por inyección descrito, el proceso de cubo de rotación es particularmente adecuado para producir contenedores solubles en agua o dispersables en agua según la invención, y el término "proceso de cubo rotatorio" es el contexto de la presente solicitud también abarca variantes de proceso tales como el proceso Accogel, el proceso de cubo recíprocante por medio de una máquina de encapsulación Norton, el proceso Colto y el proceso Upjohn. El término "proceso de cubo rotatorio" no debe ser interpretado, por consiguiente, como restrictivo sino más bien abarca todas las variantes de proceso conocidas para aquellos versados en la materia y que son adecuadas para producir contenedores llenos usando rodillos de moldeamiento.

Sin embargo, se da particular preferencia en el contexto de la presente solicitud a un proceso de cubo rotatorio automático por medio de dos rodillos rotantes de moldeamiento, que comprende los pasos de:

a) alimentar dos películas solubles o dispersables en agua que son plásticamente deformables bajo la influencia de solventes y/o la influencia de temperatura a dos rodillos de moldeamiento en el sentido opuesto, al menos uno de estos rodillos de moldeamiento teniendo depresiones en su superficie para acomodar el contenedor que se va a producir las cuales se delimitan por regletas,

b) aplicar un solvente a al menos una de estas películas con al menos solvatación parcial de la superficie de esta película y/o calentamiento de al menos uno de estas películas a una temperatura a la cual esta película es plásticamente deformable,

c) termoformado opcional y/o estampado y/o hundimiento de al menos una de estas películas hacia las depresiones del rodillos de moldeamiento,

d) introducción de una composición detergente o de limpieza líquida que comprende una matriz líquida y partículas sólidas dispersadas allí,

e) unión de las dos películas solubles en agua que son deformables plásticamente bajo la influencia de solvente y/o la influencia de temperatura juntas en el espacio intermedio de los dos rodillos de moldeamiento que rotan en sentido opuesto,

f) adhesión por pegado y/o exprimido de las películas por la acción de fuerza de las regletas sobre las películas con remoción del contenedor,

caracterizado porque al menos 70% en peso de las partículas sólidas dispersas tienen tamaños de partículas por debajo de 200  $\mu\text{m}$ .

Cuando este proceso se lleva a cabo, debe notarse que las temperaturas para la deformación plástica en el paso b) y el sellamiento por calor puede diferenciarse de manera marcada. Generalmente es el caso que la temperatura elegida en los pasos b) y c) está por debajo de las temperaturas necesarias para el pegado por fusión arriba descrito en el contexto del proceso de moldeamiento por inyección. Cuando se usan, por ejemplo, las películas de HPMC, la temperatura para la deformación plástica es de, preferiblemente, 85 a 90°C, mientras el pegado por fusión se efectúa en el rango de temperatura desde 150 hasta 170°C. Para películas de PVA, las temperaturas para la reformación plástica son de cerca de 150°C, mientras el pegado por fusión se efectúa dentro del rango de 160 hasta 200°C. Como en los

## ES 2 277 646 T3

casos mencionados arriba, el calentamiento de los materiales del contenedor se puede efectuar por aire caliente, calor de radiación o contacto directo con planchas calientes adecuadas o rodillos calentados.

5 Otro proceso adecuado para la producción de contenedores solubles o dispersables en agua es el proceso de termoformado, en el cual el calentamiento usado en procesos típicos de termoformado, de películas deformables plásticamente pueden opcionalmente complementarse/reemplazarse en el contexto de la presente solicitud por una solvatación al menos parcial de estas películas. La presente solicitud proporciona por lo tanto además un proceso para producir un contenedor soluble en agua que comprende los pasos de:

10 a) alimentar una película soluble o dispersable en agua que es deformable plásticamente bajo la influencia de solvente y/o la influencia de temperatura a un cubo que tiene depresiones para acomodar el contenedor que se va a producir,

15 b) aplicar un solvente a esta película con una solvatación al menos parcial de la superficie de esta película y/o calentar esta película hasta una temperatura a la cual es plásticamente deformable,

c) termoformado o estampación y/o hundimiento de esta película hacia las depresiones del cubo,

20 d) alimentar otra película soluble o dispersable en agua y sellar la forma termoformada con esta película,

caracterizado porque al menos 70% en peso de las partículas sólidas dispersas tienen tamaños de partícula por debajo de 200  $\mu\text{m}$ .

25 Mientras que el hundimiento o la estampación de la película plásticamente deformable en el paso c) del proceso reivindicado representa un procedimiento adecuado para la deformación de estas películas, no obstante se da preferencia en el contexto de la presente solicitud a un proceso en el cual la película se termoforma en el paso c) por la acción de un vacío sobre la película plásticamente deformable, y el vacío se conserva preferentemente hasta terminar el proceso en el paso e) y retiene a la película en la depresión.

30 El sellamiento de un contenedor de la invención en el paso e) del proceso de termoformado previamente mencionado puede, como se describe en el otro proceso también, efectuarse por pegado de adhesión o pegado por fusión y ambos procesos pueden llevarse a cabo opcionalmente en combinación con la acción adicional de presión. Adhesivos adecuados, dependiendo de la composición de las películas, son, además de los adhesivos conocidos a aquellos versados en la materia, solventes como, por ejemplo agua. En una variante preferida de proceso del último proceso, el adhesivo se aplica a la película preferiblemente después del paso b) y/o paso c) y/o paso d).

35 Sin embargo el sellamiento se puede efectuar también mediante sellamiento por fusión o la acción de presión. Para evitar repeticiones, con respecto al sellamiento por fusión, se hace referencia en este punto a las descripciones completas en el contexto del moldeado por inyección y los procesos de cubo rotatorio. En una variante preferida de proceso del proceso de termoformado, el sellamiento en el paso c) se efectúa por consiguiente por la acción de temperatura y/o presión.

40 En una forma de realización particularmente preferida el contenedor soluble en agua tiene uno o más relieves y uno o más estampados. El relieve o el estampado pueden comprender no solo inscripciones sino también patrones, formas, etc. De esta manera es posible identificar por ejemplo detergentes de lavandería para todos los propósitos mediante un símbolo de playera, detergentes de lavandería de color mediante un símbolo de lana, detergentes para lavado de platos en máquina mediante símbolos como vasos, platos, ollas, sartenes, etc. No hay límites en la creatividad de los gerentes de producto. Las inscripciones adecuadas son, por ejemplo, también el nombre del producto o del fabricante.

50 Estas películas solubles en agua se pueden producir mediante diversos procesos de producción. Se debe mencionar aquí en principio a los procesos de soplado, calandria y fundición. En un proceso preferido, las películas se soplan partiendo de una fusión con aire a través de un husillo para producir un tubo. En el proceso de calandria que es así mismo uno de los procesos de producción usados con preferencia, las materias primas plastificados por aditivos adecuados se aspergen para formar las películas. Puede ser particularmente necesario aquí seguir la aspersion con un paso de secado. En el proceso de fundición que es también uno de los procesos preferidos de producción, se coloca una preparación acuosa de polímero en un rodillo de secado que se puede calentar, se efectúa opcionalmente un enfriado después de la evaporación del agua y se retira la película. Si es apropiado, esta película se empolva adicionalmente antes o durante el retiro.

60 Materiales útiles de contenedor son en principio todos los materiales que se pueden disolver total o parcialmente en la fase acuosa en las condiciones dadas de una operación de lavado, operación de enjuague u operación de limpieza (temperatura, pH, concentración de componentes de lavado). Los materiales poliméricos pueden pertenecer más preferiblemente a los grupos de (opcionalmente acetalizados parcialmente) alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, óxido de polietileno, gelatina, celulosa y derivados de la misma, almidón y derivados del mismo, en particular almidones modificados y mezclas (mezclas poliméricas, composiciones, coextrudados, etc.) de los materiales mencionados - ver arriba. Particular preferencia se da a la gelatina y a alcoholes polivinílicos, y los dos materiales mencionados, cada uno en una composición con almidón o almidón modificado. Las sales inorgánicas y mezclas de las mismas también son útiles como materiales para el revestimiento soluble en agua al menos parcialmente.

## ES 2 277 646 T3

Se da preferencia de acuerdo con la invención a una realización en la que el contenedor es totalmente soluble en agua, es decir que se disuelve totalmente cuando se usa como se destina en el lavado o limpieza a máquina y se alcanzan las condiciones destinadas para la disolución. Una ventaja significativa de esta realización es que el contenedor se disuelve al menos parcialmente dentro de prácticamente un tiempo corto - unos pocos segundos hasta 5 minutos se pueden especificar como un ejemplo no limitante - en condiciones definidas precisamente en el baño de lavado y así lleva los contenidos revestidos, o sea lleva el material de limpieza o una pluralidad de materiales al baño de acuerdo con los requerimientos.

En otra realización de la invención que es así mismo preferida de acuerdo con propiedades ventajosas, el contenedor soluble en agua comprende regiones que son menos fácilmente soluble o incluso insolubles en agua o son solubles en agua solo a temperatura más alta y regiones que son fácilmente solubles en agua o son solubles en agua a temperaturas más bajas. En otras palabras: el contenedor no consiste de un material uniforme que tiene la misma solubilidad en agua en todas las regiones, sino de materiales de diferente solubilidad en agua. Se debe hacer una distinción entre regiones de buena solubilidad en agua, por un lado y regiones que tienen mala o incluso cero solubilidad en agua, o regiones en las que la solubilidad en agua alcanza el valor deseado sólo a temperatura más alta o solo a otro pH o solo a una concentración alterada de electrolito, por otro lado. Esto puede conducir a ciertas regiones del contenedor que se disuelve mientras otras regiones permanecen intactas en condiciones ajustables cuando se usa como se está destinado. Así, se forma un contenedor provisto de poros o huecos, dentro de los cuales puede penetrar agua y/o líquido de baño, disuelve los ingredientes de lavado, enjuague o de limpieza y las lava del contenedor. En la misma manera se pueden suministrar sistemas en forma de contenedores multicámaras o en forma de contenedores ubicados uno dentro de otro ("sistema de cebolla"). Así es posible para producir sistemas que tienen liberación controlada de los ingredientes de lavado, enjuague o limpieza.

Para el diseño de tales sistemas, la invención no se somete a restricciones. Así, se suministran contenedores en los cuales un material polimérica uniforme comprende pequeñas regiones de compuestos incorporados (por ejemplo de sales) que son más fácilmente solubles en agua que el material polimérico. En segundo lugar, también es posible mezclar una pluralidad de materiales poliméricos que tienen diferente solubilidad en agua (mezcla polimérica) de modo que el material polimérico, más rápidamente soluble, se desintegra más rápido por agua o por el líquido del baño que aquel que se disuelve más lento en condiciones definidas.

Corresponde a realizaciones particularmente preferidas de la invención que las regiones menos fácilmente solubles o las regiones que son incluso insolubles en agua o regiones de los contenedores que son solubles en agua solo a temperaturas más altas son hechos de un material que corresponde químicamente substancialmente al de las regiones fácilmente solubles en agua o regiones que son solubles en agua a temperatura más baja pero tienen un grosor mayor de capa y/o un grado alterado de polimerización del mismo polímero y/o tienen un grado mayor de reticulación de la misma estructura polimérica y/o tienen un grado mayor de acetalización (en el caso de PVAL, por ejemplo con sacáridos, polisacáridos tales como almidón) y/o tienen un contenido de componentes de sal insolubles en agua y/o tienen un contenido de polímero insoluble en agua. Incluso tomando en cuenta el hecho de que los contenedores no se disuelven totalmente, las composiciones detergentes en porciones de esta manera pueden proporcionarse de acuerdo con la invención que tiene propiedades ventajosas en la liberación de la composición detergente hacia el líquido de baño particular.

El material de contenedor soluble en agua es preferiblemente transparente. En el contexto de esta invención, transparencia significa que la transmitancia dentro del espectro visible de luz (410 a 800 nm) es mayor de 20%, preferiblemente mayor de 30%, excepcionalmente preferiblemente mayor de 40% y particularmente mayor de 50%. Así, tan pronto una longitud de onda del espectro visible de luz tenga una transmitancia mayor de 20%, se debe considerar como transparente en el contexto de la invención.

Las composiciones detergentes y de limpieza en porciones de acuerdo con la invención que se empaquetan en contenedores transparentes pueden comprender un estabilizador como componente esencial. En el contexto de la invención, los estabilizadores son materiales que protegen los componentes detergentes en sus contenedores transparentes, solubles en agua, de la descomposición o desactivación por luz incidente. Se ha encontrado que antioxidantes, absorbentes de UV y tintes fluorescentes son particularmente adecuados aquí.

En el contexto de la invención, estabilizadores particularmente adecuados son los antioxidantes. Para prevenir cambios indeseados a las formulaciones causados por luz incidente y de esa manera la descomposición por radicales libres, las formulaciones pueden comprender antioxidantes. Los antioxidantes usados pueden ser, por ejemplo, fenoles, bisfenoles y tiobisfenoles substituidos por grupos estéricamente impedidos. Otros ejemplos son galato de propilo, butilhidroxitolueno (BHT), butilhidroxianisol (BHA), t-butilhidroquinona (TBHQ), tocoferol y los ésteres de cadena larga (C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>) de ácido gálico, como el dodeciligalato.

Otras clases de sustancias son aminas aromáticas, preferiblemente aminas aromáticas secundarias y p-fenilendiaminas substituidas, compuestos de fósforo con fósforo trivalente, tales como fosfinas, fosfitos y fosforitos, ácido cítrico y derivados de ácido cítrico tales como citrato isopropílico, compuestos que contienen grupos enedio, conocidos como reductonas, tales como ácido ascórbico y derivados del mismo tales como palmitato de ácido ascórbico, compuestos organosulfurados, tales como los ésteres de ácido 3,3'-tioidipropiónico con alcanoles de C<sub>1-18</sub>, particularmente alcanoles de C<sub>10-18</sub>, desactivadores de iones metálicos que están en la capacidad de formar complejos con los iones metálicos de catálisis de autoxidación, y derivados y mezclas de los mismos. Los antioxidantes pueden estar presentes en las

## ES 2 277 646 T3

formulaciones en cantidades de hasta 35% en peso, preferiblemente hasta 25% en peso, más preferiblemente desde 0,01 hasta 20% en peso y en particular de 0,03 hasta 20% en peso.

Otra clase de estabilizantes que se pueden usar con preferencia es la de los absorbentes de UV. Los absorbentes de UV pueden mejorar la fotoestabilidad de los componentes de formulación. Incluyen sustancias orgánicas (filtros de protección de luz) que son capaces de absorber rayos ultravioleta y emitir la energía absorbida de nuevo en forma de radiación de larga longitud de onda, por ejemplo calor. Los compuestos que tienen estas propiedades deseadas son, por ejemplo, los compuestos y derivados de benzofenona que tienen sustituyentes en la posición 2 y/o 4 que son efectivos por virus de desactivación sin radiación. También adecuados son los benzotriazoles sustituidos, por ejemplo la sal monosódica soluble en agua de 3-(2H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxi-5-(metilpropil)benzeno sulfonato (Cibafast® H), acrilatos sustituidos en posición 3 (derivados del ácido cinámico), que tienen opcionalmente grupos ciano en posición 2, salicilatos, orgánicos: complejos de níquel orgánicos y sustancias naturales tales como umbelliferona y ácido urocánico endógeno. Son de particular importancia el bifenilo y particularmente derivados de estilbeno que están disponibles comercialmente como Tinosorb® FD o Tinosorb® FR ex Ciba. Los absorbentes de UV-B incluyen 3-benzilidencanfor o 3-benzilidennorcanfor y sus derivados, por ejemplo 3-(4-metilbenziliden)canfor; derivados de ácido 4-aminobenzoico, preferiblemente ácido 4-(dimetilamino) benzoico-2-etilhexil éster, ácido 4-(dimetilamino) benzoico-2-octil-éster y ácido 4-(dimetilamino)benzoico amil éster; ésteres del ácido cinámico, preferiblemente ácido 4-metoxicinámico-2-etilhexil éster, ácido 4-metoxicinámicopropil éster, ácido 4-metoxicinámico isoamil éster, ácido 2-ciano-3,3-fenilcinámico-2-etilhexil éster (octocrileno); ésteres del ácido salicílico, preferiblemente ácido salicílico-2-etilhexil éster, ácido salicílico-4-isopropil-benzil éster, ácido salicílico homomentil éster; derivados de la benzofenona, preferiblemente 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxi-4'-metilbenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona; éster del ácido benzalmalónico, preferiblemente ácido 4-metoxibenzalmalónico di-2-etilhexilester; derivados de triazina, como por ejemplo 2,4,6-trianilino-(p-carbo-2'-etil-1'-hexiloxi)-1,3,5-triazina y octil triazona o dioctil butamido triazona (Uvasorb® HEB); propan-1,3-diona, como por ejemplo 1-(4-tert.butilfenil)-3-(4'-metoxifenil)propan-1,3-diona; derivados de quetotriciclo(5.2.1.0)decano. Además son adecuados el ácido 2-fenilbenzimidazol-5-sulfónico y sus sales de metal alcalino, alcalino térreo, amonio, aquilamonio y glucamonio; los derivados del ácido sulfónico de benzofenonas, preferiblemente ácido 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona-5-sulfónico y sus sales; derivados de ácido sulfónico de 3-benzilidencanfor, como por ejemplo ácido 4-(2-oxo-3-bornilidenmetil) benzeno-sulfónico y ácido 2-metil-5-(2-oxo-3-borniliden)sulfónico y sus sales.

Filtros UV-A típicos son en particular derivados de benzoilmetano, por ejemplo 1-(4'-tert.butilfenil)-3-(4'-metoxifenil)propan-1,3-diona, 4-tert.-butil-4'-metoxidibenzoilmetano (Parsol 1789), 1-fenil-3-(4'-isopropilfenil)-propan-1,3-diona así como compuestos de enamina. Los filtros UV-A y UV-B también pueden usarse por supuesto en mezclas. Además de las sustancias solubles mencionadas, también son adecuados para estos propósitos los pigmentos insolubles de protección de luz, especialmente finamente dispersos, preferiblemente nanoizados, óxidos y sales metálicas. Ejemplos de óxidos metálicos adecuados son en particular óxido de cinc y dióxido de titanio y adicionalmente óxido de hierro, circonio, silicio, manganeso, aluminio y cerio, y mezclas de los mismos. Las sales usadas pueden ser silicios (talco), sulfato de bario o estearato de cinc. Los óxidos y sales ya se usan en forma de pigmentos para el cuidado de la piel y para emulsiones protectoras de la piel y cosméticos decorativos. Las partículas deben tener un diámetro promedio de menos de 100 nm, preferiblemente entre 5 y 50 nm y en particular entre 15 y 30 nm. Pueden tener forma esférica, aunque es posible usar partículas que tienen forma elipsoidal o una forma que se desvía en alguna otra forma de la forma esférica. Los pigmentos pueden también tratarse en la superficie, o sea hidrofilizarse o hidrofobizarse. Ejemplos típicos son los dióxidos recubiertos de titanio, por ejemplo dióxido de titanio T 805 (Degussa) o Eusolex® T2000 (Merck). Composiciones de revestimiento hidrofóbicas adecuadas son en particular siliconas y especialmente trialcoxiotilsilano o simeticona. Preferiblemente se usa óxido de cinc micronizado.

Absorbentes UV pueden estar presentes en las composiciones detergentes en cantidades de hasta 5% en peso, preferiblemente hasta 3% en peso, particularmente preferible de 0,01 hasta 2,0 y particularmente de 0,03 hasta 1% en peso.

Otra clase de estabilizadores a usarse preferentemente es la de los tintes fluorescentes. Incluyen los ácidos 4,4'-diamino-2,2'-estilbendisulfónicos (ácidos flavónicos), 4,4'-distirilbifenileno, metil-umbeliferona, cumarina, dihidroquinolina, 1,3-diarilpirazolina, ácido naftalimida, sistemas de benzoxazol-, benzisoxazol- y benzimidazol así como los derivados de pireno sustituidos por heterociclos. De especial importancia son las sales de ácido sulfónico de los derivados de diaminoestilbenos así como las sustancias fluorescentes poliméricas.

Las sustancias fluorescentes pueden estar presentes en las formulaciones en cantidades hasta 5% en peso, preferiblemente hasta 1% en peso, particularmente preferible de 0,01 hasta 0,5 y particularmente de 0,03 hasta 0,1% en peso.

En una de las formas de realización preferidas la composición estabilizante previamente mencionada se puede usar en mezclas cualesquiera. Las composiciones estabilizantes se usan en cantidades hasta 40% en peso, preferiblemente hasta 30% en peso, particularmente preferible de 0,01 hasta 20% en peso, particularmente de 0,02 hasta 5% en peso.

Como ya se mencionó arriba, las composiciones de limpieza y detergentes en porciones de la invención se proporcionan de tal manera que el empaque es por un lado soluble en agua y por el otro lado se sella herméticamente, es decir se aísla del ambiente.

## ES 2 277 646 T3

De acuerdo con la invención se pueden realizar dos modalidades:

Por ejemplo, corresponde a una realización preferida de la invención que el o los contenedores sean sellados y comprendan al menos un gas que no reacciona con la composición detergente, más preferiblemente en tal cantidad que la presión total dentro del o de los contenedores sellados está por encima de la presión externa, incluso más preferible al menos 1 mbar por encima de la presión externa. Modalidades muy particularmente preferidas de estas porciones de acuerdo con la invención comprenden al menos un gas que no reacciona con la composición detergente en tal cantidad que la presión total dentro de los contenedores sellados es de al menos 5 mbar, incluso más preferiblemente de al menos 10 mbar, lo más preferiblemente en el rango desde 10 mbar hasta 50 mbar, por encima de la presión externa. Muy particularmente en el caso de las modalidades preferidas con presión total claramente por encima de la presión externa, es posible dentro de los contenedores mejorar claramente la apariencia visual, especialmente de las bolsas hechas con películas. Las composiciones empacadas de manera correspondiente tienen una estabilidad intrínseca aumentada y dan la apariencia de una composición "poderosa" herméticamente sellada. En conexión con la presente invención, la "presión externa" se refiere a la presión sobre el lado de los contenedores que da al ambiente que actúa sobre el exterior de los contenedores, específicamente en el momento en que se llenan los contenedores con al menos particularmente un gas.

De acuerdo con la invención los contenedores pueden comprender ya sea un gas o una cantidad de ellos. En la práctica, se da preferencia a cargar los contenedores con un solo gas debido a los costos más bajos asociados con eso. Las porciones preferidas de composición detergente de acuerdo con la invención comprende en calidad de gas(es), al menos un gas que se selecciona del grupo de  $N_2$ , gas o gases nobles,  $CO_2$ ,  $N_2O$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ , aire, hidrocarburos líquidos, muy particularmente  $N_2$ , que se encuentra disponible de manera económica en todas partes. Los gases mencionados son ventajosamente inertes para con los ingredientes de la formulación de lavado y por los tanto a veces son referidos como "gases inertes" en el contexto de la presente invención.

De acuerdo con otra modalidad, así mismo preferida, el o los contenedores se sellan y comprenden al menos una substancias que libera al reaccionar con agua un gas que no reacciona con las formulaciones de lavado, en tal cantidad que la presión total crece dentro de los contenedores cerrados. Porciones particularmente ventajosas son aquellas en las que al menos una substancias presente en el contenedor o contenedores al reaccionar con agua libera al menos un gas en tal cantidad que la presión total dentro de los contenedores cerrados aumenta en al menos 5 mbar, más preferiblemente en un valor que está en el rango desde 5 hasta 50 mbar mayor que la presión externa. Esta modalidad es particularmente ventajosa ya que su producción es muy simplificada comparada con aquella modalidad en la cual el gas está presente en el contenedor sellado, puesto que solo al menos una substancia debe ser adicionada para generar al menos un gas en el contenedor sellado al contacto con humedad/agua. Además, cualquier humedad que penetre el contenedor se toma y se convierta directamente por la substancia capaz de reacción con agua y por lo tanto ya no es capaz de empeorar la calidad de los componentes de la composición detergente. También son concebible formas mezcladas de las porciones en las que tanto un gas (por lo menos) en el contenedor y una substancia capaz de reaccionar con agua están presentes desde el principio.

En una modalidad preferida de la invención, la substancias que libera un gas con agua es un constituyente de la composición detergente y es - incluso más preferiblemente - una substancia higroscópica que es compatible con los componentes de la composición detergente. Se da preferencia a dosificar tal substancias al contenedor soluble en agua o dispersable en agua por separado de la composición detergente líquida de la invención, y este contenedor se sella preferiblemente solo unos pocos segundos, en particular en 10 segundos, después del contacto de la substancia liberadora de gas con la composición de limpieza. La liberación de gas aumenta luego la presión interna dentro de los contenedores hasta un valor por encima de la presión atmosférica y de esa manera alcanza las ventajas arriba mencionadas.

Ejemplos de tales substancias son, aunque no se debe interpretar esto como una restricción, substancias que se seleccionan del grupo de substancias que contienen peróxido de hidrógeno enlazado, substancias que contienen grupos -O-O-, substancias que contienen grupos -O-C-O-, hidruros y carburos, y es más preferible una substancias que se seleccione del grupo de los percarbonatos (más preferiblemente percarbonato de sodio), persulfatos, perboratos, perácidos,  $M_A M_B H_4$ , en donde  $M_A$  es un metal alcalino (más preferiblemente Li o Na) (por ejemplo  $LiAlH_4$ ,  $NaBH_4$ ,  $NaAlH_4$ ) y  $M_B$  es B o Al, o  $M^I_2 C_2$  o  $M^{II} C_2$ , donde  $M^I$  es un metal monovalente y  $M^{II}$  es un metal bivalente (por ejemplo  $CaC_2$ ).

Con respecto a los tamaños preferidos de las partículas, las cantidades de los ingredientes individuales, otros ingredientes preferidos y parámetros preferidos para los contenedores, lo que fue enunciado para las composiciones de la invención aplica de manera análoga para los procesos de acuerdo con la invención descrita.

## REIVINDICACIONES

1. Composición de agente de aseo y detergente en porciones en un recipiente soluble en agua o capaz de dispersarse en agua que comprende una fase líquida y una o más partículas sólidas allí contenida(s) **caracterizada** porque la o las partículas sólidas contenidas está(n) recubiertas y presentan un tamaño de partícula entre 12000 y 20000  $\mu\text{m}$ .

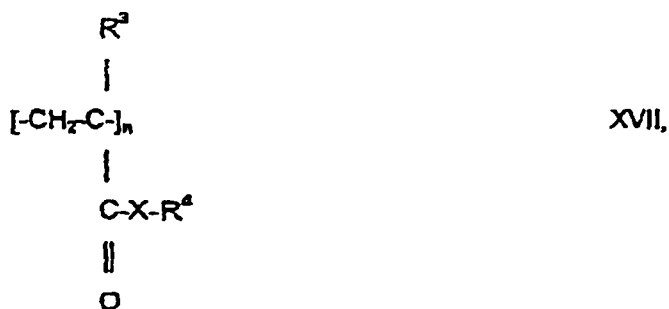
2. Composición de agente de aseo y detergente en porciones según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la fase líquida de la composición de agente de aseo y detergente tiene una viscosidad (viscosímetro Brookfield LVT-II a 20 r/min y 20°C, huso 3) de 500 hasta 100.000 mPas, preferiblemente de 1000 hasta 50.000 mPas, particularmente preferido desde 1200 hasta 10000 mPas y particularmente desde 1300 hasta 5000 mPas.

3. Composición de agente de aseo y detergente en porciones según las reivindicaciones 1 hasta 2, **caracterizada** porque la fase líquida contiene agua y el contenido de agua está por encima de 6% en peso, preferiblemente entre 10 hasta 70% en peso, particularmente preferido entre 20 y 60% en peso, y particularmente entre 30 y 50% en peso, respectivamente con relación al peso total de la composición de agente de aseo y de detergente de la composición de agente de aseo y detergente.

4. Composición de agente de aseo y detergente en porciones según las reivindicaciones 1 hasta 3, **caracterizada** porque la fase líquida está libre de agua y presenta un contenido de agua por debajo de 6% en peso, preferiblemente entre 0,5 y 5% en peso, particularmente preferido entre 1 y 4% en peso, respectivamente con relación al peso total de la composición de agente de aseo o detergente.

5. Composición de agente de aseo y detergente en porciones según una de las reivindicaciones 1 hasta 4, **caracterizada** porque contiene un(os) solvente(s) no acuoso en cantidades desde 0,1 hasta 70% en peso, preferiblemente desde 0,5 hasta 60% en peso, particularmente preferible desde 1 hasta 50% en peso, muy particularmente preferible desde 2 hasta 40% en peso y especialmente desde 2,5 hasta 30% en peso, respectivamente con relación a la composición total, donde el o los solventes no acuosos preferidos se seleccionan de entre surfactantes o tensioactivos líquidos no iónicos a temperatura ambiente, de los glicoles polietilénicos y glicoles polipropilénicos, glicerina, carbonato de glicerina, triacetina, glicol etilénico, glicol propilénico, carbonato de propileno, glicol hexilético, etanol así como n-propanol y/o iso-propanol.

6. Composición de agente de aseo y detergente según una de las reivindicaciones 1 hasta 5, **caracterizada** porque adicionalmente contiene 0,01 hasta 5% en peso, preferiblemente 0,02 hasta 4% en peso, particularmente preferido 0,05 hasta 3% en peso y especialmente 0,1 hasta 1,5% en peso, de un agente espesante, preferiblemente de un agente espesante polimérico, donde en calidad de agentes espesante se prefieren hidroxietilcelulosa y/o hidroxipropilcelulosa y/o agentes espesantes del grupo de los polisacáridos, preferiblemente xantan, de los poliuretanos o de los poliacrilatos modificados prefiriendo particularmente agentes espesantes de la fórmula XVII.



En la cual  $\text{R}^3$  representa H o un grupo alquilo o alquénilo de  $\text{C}_{1-4}$ , ramificado o no ramificado, X representa N- $\text{R}^5$  u O,  $\text{R}^4$  representa un alquilo o alquénilo de  $\text{C}_{8-22}$  ramificado o no ramificado, eventualmente alcoxlado y eventualmente sustituido,  $\text{R}^5$  representa H o  $\text{R}^4$  y n representa un número natural.

7. Composición de agente de aseo y detergente en porciones según una de las reivindicaciones 1 hasta 6, **caracterizada** porque la(s) partículas sólidas contenidas y/o la matriz líquida tiene(n) por lo menos una sustancia activa del grupo de los agentes blanqueadores, activadores de blanqueamiento, polímeros, fragancias, surfactantes o tensioactivos, enzimas, electrolitos, sustancias tampón de pH, perfumes, vehículos de perfume, colorantes, hidrotropos, inhibidores de espuma, agentes de antiredeposición, aclaradores ópticos, inhibidores de agrisado, anti-encogedores, agentes antiarrugas, inhibidores de transferencia de colores, sustancias antimicrobiales, germicidas, fungicidas, antioxidantes, inhibidores de corrosión, antiestáticos, antioxidantes, agentes de impregnación y repelentes, agentes de hinchamiento y antideslizamiento, solventes no acuosos, suavizantes, hidrolizados de proteína, así como absorbente de UV.

8. Composición de agente de aseo y detergente en porciones según una de las reivindicaciones 1 hasta 7, **caracterizada** porque la(s) partículas(s) dispersada(s) contiene(n) por lo menos un polímero, preferiblemente del grupo de los homo- o copolímeros de ácido carboxílico y/o homo- o copolímeros de los ácidos policarboxílicos y/o de los po-

## ES 2 277 646 T3

límeros o copolímeros de los ácidos sulfónicos, en cantidades desde 1 hasta 70% en peso, preferiblemente de 2 hasta 60% en peso y particularmente desde 5 hasta % en peso, respectivamente con relación al peso total de la(s) partícula(s) sólida(s) dispersa(s) que contiene(n) polímero.

5 9. Composición de agente de aseo y detergente en porciones según una de las reivindicaciones 1 hasta 8, **ca-**  
**racterizada** porque la(s) partícula(s) sólida(s) dispersa(s) contiene(n) por lo menos un surfactante o tensioactivo,  
preferiblemente un aniónico, particularmente se prefiere un sulfonato de alquilbenceno o un surfactante no iónico,  
preferiblemente un surfactante alcoxilado no iónico particularmente un surfactante etoxilado no iónico en cantidades  
10 desde 0,5 hasta 30% en peso, preferiblemente desde 1 hasta 25% en peso, y particularmente desde 2 hasta 20% en peso,  
respectivamente con relación al peso total de la(s) partícula(s) sólida(s) dispersa(s) que contiene(n) el surfactante.

10. Composición de agente de aseo y detergente en porciones según una de las reivindicaciones 1 hasta 9, **caracte-**  
**rizada** porque la(s) partícula(s) sólida(s) dispersa(s) contienen por lo menos un agente blanqueador, preferiblemente  
15 del grupo de compuestos que suministran H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en agua, particularmente preferidos del grupo de tetrahidratoperborato  
de sodio, monohidratoperborato de sodio o percarbonato de sodio, en cantidades de 0,1 hasta 50% en peso, preferi-  
blemente de 0,5 hasta 40% en peso y particularmente de 1,0 hasta 30% en peso, respectivamente con relación al peso  
total de la(s) partícula(s) sólida(s) que contiene(n) agente blanqueador(es).

11. Composición de agente de aseo y detergente en porciones según una de las reivindicaciones 1 hasta 10, **carac-**  
20 **terizada** porque la(s) partícula(s) sólida(s) dispersa(s) contienen por lo menos una enzima, preferiblemente del grupo  
de la proteasa, amilasa o lipasa, en cantidades de 0,01 hasta 15% en peso, preferiblemente de 0,1 hasta 10% en peso y  
particularmente desde 0,2 hasta 7% en peso, respectivamente con relación al peso total de la(s) partícula(s) sólida(s)  
dispersa(s) que contiene(n) enzima.

12. Composición de agente de aseo y detergente en porciones según una de las reivindicaciones 1 hasta 11, **carac-**  
25 **terizada** porque el recipiente soluble en agua o capaz de dispersarse en agua comprende uno o más polímeros solubles  
en agua, preferiblemente un material del grupo (eventualmente acetilado) de alcohol polivinílico (PVAL), polivinil-  
pirrolidona, óxido de polietileno, gelatina, celulosa, y sus derivados, preferiblemente hidroxipropilmetilcelulosa, y sus  
mezclas.

13. Composición de agente de aseo y detergente en porciones según una de las reivindicaciones 1 hasta 12, **carac-**  
30 **terizada** porque el recipiente soluble en agua o capaz de dispersarse en agua comprende un alcohol polivinílico cuyo  
grado de hidrólisis es de 70 hasta 100% molar, preferiblemente 80 hasta 90% molar, particularmente preferible de  
81 hasta 89% molar y especialmente 82 hasta 88% molar.

14. Composición de agente de aseo y detergente en porciones según una de las reivindicaciones 1 hasta 13, **ca-**  
35 **racterizada** porque el recipiente soluble en agua o capaz de dispersarse en agua comprende un alcohol polivinílico  
cuyo peso molecular está en el rango de 10.000 hasta 100.000 g mol<sup>-1</sup>, preferiblemente de 11.000 hasta 90.000 g mol<sup>-1</sup>,  
particularmente de forma preferida de 12.000 hasta 80.000 g mol<sup>-1</sup> y particularmente de 13.000 hasta 70.000 g mol<sup>-1</sup>.

15. Composición de agente de aseo y detergente en porciones según una de las reivindicaciones 1 hasta 14, **ca-**  
40 **racterizada** porque el recipiente soluble en agua o capaz de dispersarse en agua es una bolsa hecha con película y la  
película tiene un grosor de 1 hasta 150 μm, preferiblemente de 2 hasta 100 μm, particularmente preferible de 5 hasta  
75 μm y particularmente de 10 hasta 50 μm.

16. Composición de agente de aseo y detergente en porciones según una de las reivindicaciones 1 hasta 15, **ca-**  
45 **racterizada** porque el recipiente soluble en agua o capaz de dispersarse en agua comprende un cuerpo moldeado por  
inyección o o termoformado o un cuerpo moldeado por soplado, cuya pared presenta un grosor de 50 hasta 300 μm,  
preferiblemente de 70 hasta 200 μm y particularmente desde 80 hasta 150 μm.

17. Método para producir composiciones líquidas de aseo o de detergente en porciones en las que por lo menos un  
50 sólido se dispersa en una matriz líquida y después se empaca en un recipiente soluble en agua o capaz de dispersarse  
en agua, **caracterizada** porque lo(s) sólido(s) dispersado(s) se reviste(n) y tienen un tamaño de partícula entre 12 000  
y 20 000 micrómetros.