



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 277 595**

(51) Int. Cl.:

C11D 17/00 (2006.01)

C11D 3/382 (2006.01)

C11D 3/384 (2006.01)

C11D 3/06 (2006.01)

C11D 3/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **00964124 .2**

(86) Fecha de presentación : **06.09.2000**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1212401**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **12.06.2002**

(54) Título: **Detergente en tabletas.**

(30) Prioridad: **15.09.1999 DE 199 44 218**

(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: **Cognis IP Management GmbH**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

(72) Inventor/es: **Weuthen, Manfred y**
Fabry, Bernd

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

ES 2 277 595 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

Detergente en tabletas.

5 Área de la invención

La invención corresponde al área de detergentes formados y se relaciona con tabletas con tensoactivos, consolidadores y explosivos, que contienen proteínas o derivados de proteína como agentes adicionales de acondicionamiento.

10 Estado de la técnica

En el mercado se encuentran disponibles detergentes, que no solamente limpian en lavandería, sino que también le dan un agarre suave especial. Tales preparaciones, que son denominadas frecuentemente detergentes suaves, contienen usualmente tensoactivos catiónicos del tipo que se relaciona con tetraalquilamonio como agentes acondicionadores, usualmente en combinación con una película de silicato. Los compuestos de amonio cuaternario mencionado no son satisfactorios con relación a su degradabilidad biológica, además de que es bien conocido que para consumidores muy sensibles se pueden generar irritaciones por lavado. En combinación con los tensoactivos aniónicos es además fácil construir una sal indeseada, por esta razón existe un vivo interés de sustituir y liberar de todas estas desventajas.

Una solución existiría en el intercambio del compuesto de amonio cuaternario contra otros tensoactivos catiónicos del tipo de los ésteres cuaternarios. Estos son sustancialmente mejores con relación a su compatibilidad ecotoxicológica para juzgar y poseer aún a menudo propiedades de acondicionamiento superiores, que son solamente resistentes a hidrólisis reducida bajo condiciones alcalinas del proceso de lavado y no son aplicables de esta manera como sustituto genuino.

Por lo tanto la tarea de la invención consiste, en formar nuevos detergentes haciéndolos disponibles preferiblemente en la forma de tabletas que sean fácilmente solubles en relación con su compatibilidad ecotoxicológica para ya no quejarse de las condiciones del lavado, así como también que muestre una estabilidad química suficiente en particular para la lavandería con una excelente prestación de agarre suave.

Descripción de la invención

El objeto de la invención son tabletas de detergente que contienen (A) tensoactivo aniónico no iónico y/o anfótero, (B) proteínas no enzimáticas y/o sus derivados, (C) fosfatos y (D) explosivo.

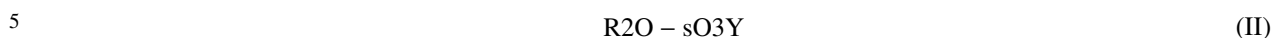
Sorprendentemente se encontró que las tabletas detergentes de acuerdo con la invención llenan los requisitos inicialmente especificados de manera excelente. Las proteínas no enzimáticas y los derivados de proteína representan sustitutos ideales para el tensoactivo catiónico, en razón a que ellos originan un acondicionamiento comparable, sin embargo también bajo condiciones alcalinas son químicamente estables y son más ecológicos y no ofrecen la objeción desde el punto de vista toxicológico. En particular en combinación con los fosfatos como consolidadores observan un efecto de acondicionamiento particularmente favorable, el cual puede ser aún adicionalmente mejorado por el aditivo de una película de silicato y/o el empleo de sistemas de tensoactivo sobre la base de alquilbencenosulfonatos y alquilsulfatos. Preferiblemente los detergentes están libres de tensoactivos catiónicos.

Los detergentes pueden contener tensoactivos aniónicos, no iónicos y/o anfóteros y/o zwitteriónicos como componente (A); preferiblemente es sin embargo un tensoactivo aniónico y/o combinaciones de tensoactivos aniónicos y no iónicos presentes. Ejemplos típicos de tensoactivo aniónico son los jabones, alquilbencenosulfonatos, alcanosulfonato, Olefinulfonato, alquilétersulfonato, glicerínetersulfonato, metiléstersulfonato, ácido sulfograso n, alquil sulfatos, alcoholtersulfato graso, glicerínetersulfato, hidroximicétersulfato, sulfato (de éter) monoglicérido, sulfato (éter) de amida de ácido graso, un mono y dialquil sulfosuccinato, mono y dialquilsulfosuccinamato, sulfotriglicérido, jabones de amida, éter de ácido carboxílico y sus sales, isetionato de ácido graso, sarcosinato de ácido graso, taurino de ácido graso, n-acilaminoácido como por ejemplo acilactilato, aciltartrato, acilglutamato y acilaspártato, alquiloligoglucósidosulfato, condensados de ácido graso de proteína (en particular productos vegetales o a base de trigo) y alquil (éter) fosfato. Si las cadenas de poliglicoléter tensoactivo aniónico contienen, estos pueden exhibir una distribución convencional, sin embargo, preferiblemente homóloga restringida. preferiblemente los alquilbenzenosulfonatos, alquil sulfatos, jabones, alcanosulfonato, olefinulfonato, metiléster-onas, sulfonato así como también sus mezclas son utilizadas.

Los alquilbencenosulfonatos preferenciales preferiblemente siguen la fórmula (I), $R-Ph-SO_3X$ (I) en R para un ramificado, preferiblemente sin embargo un residuo de alquilo lineal con 10 a 18 átomos de carbono, pH para un resto de fenilo y X representa metales alcalinos y/o alcalino terreos, amonio, alquil amonio, alcanolamonio o glucamonio. En particular adecuadamente para estos están dodecilbenzolsulfonato, tetradecilbenzolsulfonato, hexadecilbenzolsulfonato así como también sus mezclas técnicas en la forma de sales de sodio.

ES 2 277 595 T3

Los sulfatos de alquilo y/o alqueno, que son denominados también frecuentemente sulfatos de alcohol graso, se debe entender que los productos de los alcoholes primarios y/o secundarios, los cuales preferiblemente siguen la fórmula (II),



En el R₂ para alquil alifático lineal o ramificado y/o residuo de alqueno con 6 a 22, preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono y Y representa metales alcalinos y/o alcalinotérreos, amonio, alquilamonio, alcanolamonio o glucamonio stand. Ejemplos típicos de sulfatos de alquilo, que se pueden encontrar en el sentido de la aplicación de la invención, son los productos Capronalcohol, Caprilalcohol, Caprinalcohol, 2-Etilhexilalcohol, laurilalcohol, miristilalcohol, Cetilalcohol, palmoleilalcohol, estearilalcohol, Isostearilalcohol, Oleilalcohol, elaidilalcohol, petroselinilalcohol, araquilalcohol, gadoleilalcohol, Behenilalcohol y erucilalcohol así como también sus mezclas técnicas, las cuales recibirán mediante alta presión la hidrogenación de los grupos metiléster técnicos o aldehídos de Oxosíntesis de Roelen. Los productos se pueden preferiblemente utilizar en forma de sus sales alcalinas y en particular de sus sales de sodio. particularmente los sulfatos alquilo preferencialmente son más comparables sobre la base de alcoholes grasos C16/18-Talg- y/o alcohol graso vegetal distribución de cadenas C en la forma de sus sales de sodio. En el caso de alcoholes primarios ramificados éste se relaciona con Oxoalcohol, en la medida en que ellos gastados por ejemplo mediante la conversión de monóxido de Carbono e Hidrogeno a olefina permanente alfa después de que son accesibles. Tales mezclas de alcoholes son disponibles en el comercio bajo el nombre comercial dobanol® o Neodol®. Las mezclas de alcohol adecuadas son el dobanol 91®, 23®, 25®, 45®. Una posibilidad adicional es Oxoalcohol, como ellos recibirán después el proceso Oxo clásico de eniquema y/o el Condea mediante la acumulación de monóxido de Carbono e Hidrógeno a la olefina. Con esas mezclas de alcohol se relaciona una mezcla de alcoholes ramificados fuertemente. Tales mezclas de alcohol están disponibles en el comercio bajo el nombre comercial Lial®. Las mezclas de alcohol adecuadas son Lial 91®, 111®, 123®, 125®, 145®.

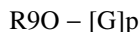
Mediante las sales de ácido graso de jabones de la fórmula (III) se deben finalmente entender, -R₃CO-OX (III) en R₃CO para un radical acilo lineal o ramificado, saturado o insaturado con 6 a 22 y preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono y X representa metales alcalinos y/o alcalinotérreos, amonio, alquilamonio o alcanolamonio stands. Ejemplos típicos son aquellas sales de sodio, potasio, magnesio, amonio y tri etanol amonio del ácido cáprico, ácido caprílico, 2-Etilhexanácido, ácido caproico, ácido laurínico, ácido isotridecanóico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmoleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido oleico, ácido elaidínico, ácido petroselínico, ácido linoléico, ácido linolénico, ácido elaeostearínico, ácido araquínico, ácido gadoleínico, ácido behénico y ácido erucaico así como también sus mezclas técnicas. Se utiliza preferiblemente ácidos grasos de coco o palma en la forma de sus sales de sodio o potasio.

Ejemplos típicos de un tensoactivo no iónico son el alcoholpoliglicoléter graso, alquilfenolpoliglicoléter, poliglicoléster de ácido graso, amidpoliglicoléter de ácido graso, aminpoliglicoléter graso, triglicérido alcoxfílico, mezclas y/o mezclas formales, alk (can) yloligoglicósido, ácido graso-N-alquilglucamida, hidrolizados de proteína (en particular productos vegetales o a base de trigo), ésteres de ácido graso poliol, ésteres de azúcar, sorbitanéster, polisorbato y óxidos de amina. Si las cadenas de poliglicoléter tensoactivo no iónico los contienen, estos pueden exhibir una distribución convencional, sin embargo, preferiblemente homóloga restringida. preferiblemente se utilizan alcoholpoliglicoléter graso, ésteres de alquilo bajo de ácido graso alcoxfílico o alquiloligoglucósido.

El alcoholpoliglicoléter graso preferido sigue la fórmula (IV), -R₄₀-(CH₂CHR₅₀)_nH- (IV) en el R₄ para un alquilo lineal o ramificado y/o residuo de alqueno con 6 a 22, preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono, R₅ representa hidrógeno o metilo y representa números enteros del 1 a 20. Ejemplos típicos son preferiblemente los productos de acumulación con un promedio de 1 a 20 y 5 a 10 moles de óxidos de etilo y/o propileno en Capronalcohol, Caprilalcohol, 2-Etilhexilalcohol, Caprinalcohol, laurilalcohol, Isotridecilalcohol, miristilalcohol, Cetilalcohol, palmoleilalcohol, estearilalcohol, Isostearilalcohol, Oleilalcohol, elaidilalcohol, petroselinilalcohol, Linolilalcohol, Linolenilalcohol, elaeostearilalcohol, araquilalcohol, gadoleilalcohol, Behenilalcohol, erucilalcohol y Brassidilalcohol así como también sus mezclas técnicas. Los productos de acumulación de 3, 5 o 7 moles de etilenoóxido son particularmente preferidas para alcohol técnico graso de Coco.

Si los ésteres de alquilo inferior de ácido graso alcoxfílico son posibles los tensoactivos de la fórmula (V), -R₆CO-(OCH₂CHR₇)_mOR₈ (V) en el R₆CO para un radical acilo lineal o ramificado, saturado y/o insaturado con 6 a 22 átomos de carbono, R₇ representa hidrógeno o metilo, R₈ representa residuos de alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono y m representa los números de 1 a 20. Ejemplos típicos son preferiblemente los productos del modulo formal de un promedio de 1 a 20 y de 5 a 10 mol de óxidos de etilo y/o propileno en metil-, etil-, propil-, Isopropil-, Butil y terc-Butiléster de Capronácido, Caprilácido, 2-Etilhexanácido, Caprinácido, Laurinácido, Isotridecanácido, miristinácido, ácido palmítico, palmoleinácido, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido oleico, elaidinácido, petroselinácido, Linolácido, Linolenácido, elaeostearinácido, araquinácido, gadoleinácido, Behenácido y erucaácido (unificar estos términos ya que en el numeral 0010 aparecen diferentes) así como también sus mezclas técnicas. Usualmente la producción de los productos toma lugar por vía de la inserción de óxidos de alquilo en la unión Carboniléster en presencia de un catalizador especial, por ejemplo, hidrotalcita calcinada. Los productos de conversión particularmente preferidos de un promedio de 5 a 10 moles de etilenoóxido en la conexión éster de los metilésteres técnicos de ácidos grasos de coco.

El alquilo y el alqueniloligoglicósido, representan similarmente de manera preferencial tensoactivo no iónico, que sigue usualmente la fórmula (VI),



(VI)

5

En el R9 para el residuo alquilo y/o alquenilo con 4 a 22 átomos de carbono, g representa un azúcar restante con 5 a 6 átomos de carbono y p representa los números de 1 a 10. Ellos se pueden recibir en los procedimientos relevantes de química orgánica preparativa. Representativamente aquí se encuentra bibliografía extensiva sobre los documentos de referencia EP-A1 0,301,298 y WO 90/03977. El alquilo y/o el alqueniloligoglicósido, se pueden derivar preferiblemente de aldósico y/o Cetósico con 5 o 6 átomos de carbono de glucosa. El alquilo preferencial y/o el alqueniloligoglicósido es así alquilo y/o alqueniloligoglucósido. El número de índice p en la fórmula general (VI) indica el grado Oligomérico (DP), es decir, la distribución de los mono y Oligoglicósidos y establece un número entre 1 y 10. Aunque p debe ser siempre integral=entero en una conexión dada y asumir aquí todo lo anterior los valores p = 1 a 6 pueden, el valor p para un cierto alquiloligoglicósido de tamaño determinado analíticamente mediante computación, que representa principalmente un número de fracción. preferiblemente el alquilo y/o alqueniloligoglicósido con un grado Oligomérico medio p se utiliza de 1,1 a 3.0. desde el punto de vista tecnológico se prefiere la aplicación tal alquilo alqueniloligoglicósido, cuyo grado Oligomérico es más pequeño de 1.7 y en particular es apropiado entre 1,2 y 1.4. El residuo alquilo y/o alquenilo R9 se puede derivar de alcoholes primarios con 4 a 11, preferiblemente 8 a 10 átomos de carbono. Ejemplos típicos son el butanol, Capronalcohol, Caprilalcohol, Caprinalcohol y Undecilalcohol así como también sus mezclas técnicas, como ellos recibirán por ejemplo con la hidrogenación de tal metil ácido graso técnico o en el proceso de hidrogenación de aldehídos de Oxosíntesis de Roelen. El alquiloligoglucósido de longitud de cadena C8-C10 (DP = 1 a 3) es preferido, así como también el alquiloligoglucósido sobre la base del Oxoalcohol C9/11 técnico (DP = 1 a 3) tal como el avance con el destilado que aísla el alcohol graso de coco C8-C18 técnico y con una porción de menos de alcohol C12 el 6% sea contaminado. El residuo alquilo y/o alquenilo R9 se puede derivar adicionalmente también de alcoholes primarios con 12 a 22, preferiblemente 12 a 14 átomos de carbono. Ejemplos típicos son laurilalcohol, miristilalcohol, Cetilalcohol, palmoleilalcohol, estearilalcohol, Isoestearilalcohol, Oleilalcohol, elaidilalcohol, petroselinilalcohol, araquilalcohol, gadoleilalcohol, Behenilalcohol, erucilalcohol y Brasideilalcohol así como también sus mezclas técnicas, que se describirán como anteriormente. El alquiloligoglucósido sobre la base de alcohol de coco C12/14 endurecido con un dP de 1 a 3 se prefiere.

35

Ejemplos típicos de tensoactivos anfóteros y/o zwitteriónicos son alquil botainas, alquilamidobetaina, aminopropionato, aminoglicinato, Imidazolinobetaina y sulfobetaina. Con los tensoactivos mencionados éste se relaciona exclusivamente con conexiones bien conocidas. Con relación a la estructura y producción de estos materiales es un trabajo de supervisión relevante por ejemplo

40

J.Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer products", springer Verlag, Berlin, 1987, s. 54-124 o J.Falbe (ed.), "Katalysatoren, surfactant und mineralöladditive", thieme Verlag, Stuttgart, 1978, s. 123-217 referida. Los detergentes pueden contener el tensoactivo en cantidades de 1 a 50, preferiblemente de 5 a 25 y en particular 10 a 20% -relacionado con los detergentes- proteínas no enzimáticas y sus derivados.

45

50

55

60

65

Las proteínas no enzimáticas y sus derivados (componente b), con las cuales se relacionan preferiblemente los condensados de hidrolizados de proteína y/o ácido graso de proteína, son sustancias bien conocidas, aquellos por ejemplo expertos en la técnica entenderán los significados a ser utilizados [ver aceite tipo grasa de jabón, 108, 177 (1982)]. El aditivo "no enzimático" seleccionado, con el fin de diferenciar los materiales de las enzimas de detergente típicas, que no encuentran uso en el sentido de la invención. Ejemplos típicos de proteínas no enzimáticas, que se pueden utilizar en los medios de acuerdo con la invención, son Keratina, elastina, Colágeno, proteínas de trigo, proteínas de leche, proteínas de proteína, proteínas de seda, proteínas de almendra, proteína de soja y otras proteínas de grano, así como también proteínas de pieles de animales. Los hidrolizados de proteína representan productos desmantelantes de estas proteínas animales o vegetales, que son divididas por hidrólisis alcalina y/o enzimática agria y posteriormente un peso molecular promedio en el rango de 600 a 4000, 2000 a 3500 se exhibe preferiblemente. Aunque los hidrolizados de proteína no representan un tensoactivo en el sentido clásico en la ausencia de un hidrófobo restante, ellos encuentran múltiple uso en razón a sus características dispersantes para el significado de una formulación tensoactiva. Revisiones a la producción y uso de hidrolizados de proteína son por ejemplo g. Schuster y a. domsch en aceites de jabones de grasas de ceras, 108, 177 (1982) y/o Cosm. Toil. 99, 63 (1984), of H. W. Steisslinger in parf. Kosm. 72, 556 (1991) and f. Aurich et aluminium in tens.Surf.Det. 29, 389 (1992). por conversión de los hidrolizados de proteína mencionados con ácidos grasos, que usualmente posee 6 a 22 y preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono en los contenidos de radicales acilo, los principales condensados son ácidos grasos de proteína. Los condensados son utilizados usualmente en la forma de sus sales alcalinas, alcalino terreas, de amonio, alquil amonio o alcanolamónio. Ejemplos típicos son los productos de condensación de trigo o hidrolizado de proteína de soja con Capronácido, Caprylacid, 2-Etilhexanácido, Caprinacid, Laurinacid, Isotridecanácido, miristinácido, ácido palmítico, palmoleinácido, ácido esteárico, ácido ISO esteárico, ácido oleico, elaidinácido, petroselinácido, Linolácido, Linolenácido, elaeoestearinácido, araquinácido, gadoleinácido, Behenácido y erucaácido así como también sus mezclas técnicas. Los significados de acuerdo con la invención pueden contener las proteínas y/o derivados de proteína en cantidades de 0,1 a 10, preferiblemente de 1 a 8 y en particular 3 a 5% -relacionado con lo que significan- los fosfatos.

Un constructor (componente C) de tabletas detergentes de acuerdo con la invención contienen fosfatos. En particular sales de sodio de los ortofosfatos, el pirofosfato es adecuado y en particular los tripolifosfatos. En algunos casos

se mostró que los tripolifosfatos en particular en cantidades pequeñas hasta máximo 10%, relacionado con las medias terminadas, en combinación con otras sustancias de Construcción condujo a una mejora sinérgica de la capacidad de lavado secundario. Los fosfatos están preferiblemente contenidos en cantidades de 10 a 60, en particular 15 a 25%, -relacionada con las medias- en explosivo preparativo final.

Bajo el término explosivo (componente d) se entienden materiales, que se agregan a los artículos moldeados, con el fin de acelerar su pudrición al ponerlo en contacto con agua. Revisiones para esto están por ejemplo, en J. pharm. Sci. 61 (1972) o Roempp Chemilexikon, 9. Edition, volume 6, s. 4440. Los explosivos pueden estar presentes en el artículo moldeado macroscopicamente considerado homogéneamente distribuido, la forma vista microscópicamente sin embargo determina zonas de producción de concentración incrementada. A los polisacáridos explosivos preferenciales pertenecen, por ejemplo, el almidón natural y sus derivados (Carboximetilalmidón, glicolato de almidón en forma de sus sales alcalinas, agar agar, goma guar, pectina, etc.), celulosa y sus derivados (Carboximetilcelulosa, celulosa micro-cristalina), polivinilpirrolidona, Kolidon, alginácido y sus sales alcalinas, película de silicato amorfa o parcialmente cristalina (Bentonita), pU, polietilenglicol así como también sistemas de producción de gas. Explosivos adicionales, que pueden estar en el sentido de la presente invención, son por ejemplo las letras de bloque dONDE 98/40462 (Rettenmeyer), dONDE 98/55583 y dONDE 98/55590 (Unilever) y dONDE 98/40463 de la DE 19709991 y DE 19710254 (Handles). Referimos expresamente a la teoría de estos documentos. Los artículos moldeados conocen los explosivos en cantidades de 0,1 a 25, preferiblemente 1 a 20 y en particular 5 a 15% -el contenido se relaciona con los artículos moldeados. Auxiliares y aditivos.

Además los materiales con contenidos preferenciales de los detergentes de acuerdo con la invención son sustancias de construcción inorgánica y orgánica adicionales, por medio de las cuales sustancias de construcción inorgánicas principalmente zeolitas, silicatos de capa cristalina o silicatos amorfos se utilizan con almidones de construcción. La cantidad de CO mAS Constructor debe ser tenida en cuenta por lo tanto sobre las cantidades preferenciales de fosfatos.

El cristalino fino, sintético y el agua unida frecuentemente utilizadas como constructor de detergente que contiene zeolita es preferiblemente una zeolita a y/o p. particularmente la zeolita p por ejemplo zeolita mAP(R)(producto comercial de la compañía Crosfield) se prefiere. Es adecuada sin embargo también la zeolita X así como también mezclas de a, X y/o p como también Y de interés especial es también los cocristalizados de sodio/Potasio aluminosilicato de zeolita a y zeolita X, que son VEGOBOND aX® (producto comercial de la compañía Condea augusta s.p.A.) esta disponible en el comercio. La zeolita conocida como polvo seco pulverizado o también no secas, de humectantes aún en producción, suspensiones estabilizada para ser utilizada. Si la zeolita se utiliza como suspensión, estos aditivos pequeños en tensoactivos no iónicos como estabilizadores, por ejemplo 1 a 3% relacionados con zeolita, pueden contener alcoholes grasos etoxílicos C12-C18 con 2 a 5 grupos de óxidos de etilo, de alcoholes grasos C12-C14 con 4 a 5 grupos de óxidos de etilo o Isotridecanoles etoxílicos. Las zeolitas adecuadas tienen un tamaño de partícula medio de menos de 10 pm (distribución en volumen; método de medición: Conteo Coulter) hasta que contengan preferiblemente 18 a 22%, en particular de 20 a 22% ligado a agua.

Los sustitutos adecuados y/o sustitutos parciales para los fosfatos y zeolitas son silicatos de sodio formador de película cristalina de la fórmula general $\text{NaMSixO}_{2x+1}\text{yH}_2\text{O}$, por medio del cual m significa sodio o hidrógeno, x un número de 1,9 a 4 y a un número de 0 a 20 y los valores preferidos son x 2, 3 o 4. Tales silicatos de capa cristalina son descritos por ejemplo en la solicitud de patente europea EP 0164514 a1. Los silicatos de capa cristalina preferenciales de la fórmula indicada son, en los cuales m representa sodio y los valores de x aceptan 2 o 3. En particular ambos silicatos de sodio β y δ $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{yH}_2\text{O}$ prefieren, β -Silicato de sodio por ejemplo en el procedimiento se pueden recibir, el cual se describe en la solicitud de patente internacional WO 91/08171. La película de silicato adecuada adicional es por ejemplo bien conocida de la solicitud de patente DE 2334899 a1, EP 0026529 a1 y DE 3526405 a1. Su utilidad no está limitada a una composición especial y/o fórmula estructural. Preferencialmente aquí si embargo es esmectita, en particular Bentonita. La película adecuada de silicato, que varia entre el grupo de esmectita vertible con agua, es por ejemplo, de las fórmula generales $-(\text{OH})_4\text{Si}_8\text{-yAl}_y\text{-(Mg}_x\text{Al}_{14-x})\text{-O}_{20}$ montmorillonita- $(\text{OH})_4\text{Si}_8\text{-yAl}_y\text{-(Mg}_6\text{-zLi}_z)\text{-O}_{20}$ Hectorit- $(\text{OH})_4\text{Si}_8\text{-yAl}_y\text{-(Mg}_6\text{-zAl}_z)\text{-O}_{20}$ saponita con $x = 0$ a 4, $y = 0$ a 2, $z = 0$ a 6. Adicionalmente pequeñas cantidades de hierro se pueden incluir en la rejilla de cristal de la película de silicato de acuerdo con las fórmulas de manejo. Adicionalmente la película de silicato puede tener características de extremo de intercambio de iones de hidrógeno, alcalinos, alcalinotérreos, en particular Na^+ y Ca^{2+} debido a su contenido. La cantidad de hidrato de agua descansa usualmente en el rango de 8 a 20% y depende de la condición de la fuente y/o la clase de tratamiento. La película útil de silicato es por ejemplo, bien conocida de la US. 3.966.629, la US 4.062.647, EP 0026529 a1 y EP 0028432 a1. Se utilizará preferiblemente la película de silicato, que en gran proporción es libre debido al tratamiento alcalino de iones de calcio y iones de hierro fuertemente colorantes.

A las sustancias de Construcción preferenciales pertenecen también los silicatos de sodio amorfo con un modulo $\text{Na}_2\text{O: SiO}_2$ de 1:2 a 1:3,3, preferiblemente de 1:2 a 1:2,8 y en particular de 1:2 a 1:2,6, que exhiben características de lavado retardadas con solvente y secundarias. Los silicatos de sodio amorfos convencionales opuestos con retraso de liberación pueden haber sido causado de esta manera de diferente forma, por ejemplo mediante tratamiento de superficie, Composición, compresión con compactación u otros procesos de secado. En el contexto de esta invención se entiende por el término "de manera amorfa" también "De manera amorfa con rayos X". Este significado de que los silicatos no suministran reflejos de Roentgen agudo con experimentos de difracción Roentgen, en la medida en que ellos son sustancias cristalinas típicas, pero si es necesario o en otros varios rayos x máximos, los cuales exhiben ancho de varias unidades de grados del ángulo de difracción. Éste puede conducir sin embargo muy probablemente aún a propiedades de construcción particularmente buenas, si las partículas de silicato suministran lavadas o aún máxima

de difracción aguda con experimentos de difracción de electrón. para ser interpretado de tal manera que los productos exhiban rangos micro-cristalinos del tamaño de 10 a algunos cientos de nm, por medio de los cuales los valores máximos de 50 nm y en particular un máximo de 20 nm son los preferidos. Tales así llamados silicatos amorfos con rayos x, que de manera similar exhibirán retraso de liberación opuesta a los vidrios de agua convencional, se describen por ejemplo en la solicitud de patente alemana DE 4400024 a1. Son en particular preferidos los silicatos amorfos de concentración/compactación, los silicatos amorfos de composición y los silicatos amorfos con rayos x sobre secados.

Las sustancias estructurantes orgánicas útiles son por ejemplo el policarbonáido n, como Citronenácido, aplicable en la forma de sales de sodio, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido tartárico, ácidos de azúcar, ácidos aminocarbónicos, Nitrilotriaceticácido (NTA), si tales usos por razones ecológicas no presentan queja, así como también mezclas de éstos. Las sales preferenciales son sales de policarbonáido y Citronenácido, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido tartárico, ácidos de azúcar y mezclas de éstos.

También los ácidos pueden ser de hecho utilizados. Los ácidos poseen aparte de su estructura típicamente también características de un componente acidificante y sirven así para ajustar del valor de pH de más bajo medio de los agentes de limpieza de lavado. En particular se citan aquí el ácido cítrico, el ácido succínico o el ácido glutámico o el ácido adípico y los gluconácidos y mezclas arbitrarias de estas.

Las sustancias de Construcción orgánicas adecuadas adicionales son la dextrina, por ejemplo el Oligómero y/o los polímeros de hidrato de carbono, que podrán ser recibidos mediante hidrólisis parcial de almidones. La hidrólisis se puede lograr después de los procedimientos catalizados con ácido o enzima usuales, preferiblemente esto se relaciona con productos de hidrólisis con masas moles medias en el rango de 400 a 500.00. El polisacárido a con una dextrosa EP 1,212,401 B1 equivalente (DE) se prefiere en el rango de 0,5 a 40, en particular de 2 a 30 por medio del cual DE es una medida común para reducir el efecto de los polisacáridos comparados con la dextrosa, las cuales poseen un DE de 100. Ambas maltodextrinas con un DE entre 3 y 20 y malazas de glucosa secante con un DE entre 20 y 37 zonas así llamadas dextrina amarilla y dextrina Blanca con masas moleculares más altas y son útiles en el rango de 2.000 a 30.000. Una dextrina preferencial se describe en la solicitud de patente Británica gB 9419091 a1. Con los derivados de tal dextrina oxidada se actúa alrededor de estos productos de conversión con agentes oxidantes, que son capaces de oxidar al menos las funciones alcohol de los anillos de sacárido para la función de ácido carbónico. Tal dextrina y procedimientos de producción oxidados son por ejemplo de la solicitud de patente europea EP 0232202 a1, EP 0427349 a1, EP 0472042 a1 y EP 0542496 a1 así como también las solicitudes de patente internacional WO 92/18542, WO93/08251, WO 93/16110, WO94/28030, WO 95/07303, WO 95/12619 y WO 95/20608 admitidas. Un oligosacárido oxidado es adecuado de manera similar de acuerdo con la solicitud de patente alemana DE 19600018 a1. Un producto oxidado en C6 de los anillos de sacárido puede ser particularmente favorable.

Un constructor adecuado adicional es el oxidisuccinato y otros derivados de disuccinato, preferiblemente etilendiamindisuccinato. particularmente preferible son glicerindisuccinato y glicerintrisuccinato, como aquellos por ejemplo en las especificaciones de la patente estadounidenses US 4, 524,009, y US 4,639,325 a este respecto, en las cuales la solicitud de patente europea EP 01509030 a1 y la solicitud de patente Japonesa JP 93/339896 describe cantidades adecuadas requeridas en zeolita que contiene más silicato conteniendo las formulaciones de 3 a 15%.

Un co-constructor orgánico adicional útil son los ácidos hidroxí por ejemplo acetilado y/o sus sales, que puede estar presente si es necesario en forma de Lactona en la cual al menos 4 átomos de carbono y al menos un grupo hidroxí así como también contienen máximo dos grupos de ácidos, tal co-constructor se describe por ejemplo en la solicitud de patente internacional WO 95/20029.

Los polímeros adecuados de policarboxilato son por ejemplo sales de sodio de poliacrílico o de polimetacrílico, por ejemplo con una masa molecular relativa de 800 a 650.000 (referida a ácido y medida en cada caso contra ácido poliestireno sulfona). Los adecuados de los copolímeros de policarboxilato son en particular el ácido acrílico con ácido metacrílico y el ácido acrílico con ácido metacrílico con ácido maleico. Cuando los copolímeros del ácido acrílico con ácido maleico pueden ser particularmente adecuados, los cuales contienen de 50 a 90% de ácido acrílico y 50 a 10% de ácido maleico. Sus masas moleculares medias, relacionadas con los ácidos libres, totalizan en general de 5.000 a 200.000, preferiblemente 10.000 a 120.000 y en particular 50.000 a 100.000 (medidos en cada caso contra el ácido poliestireno sulfona). Los copolímeros de policarboxilato pueden ser polvos o utilizarse como solución acuosa, por medio del cual se prefieren soluciones acuosas del 20 al 55%. Los polímeros granulares son mayormente agregados posteriormente a una o más bases granuladas. En particular preferencialmente también son polímeros biológicamente degradables de más de dos diferentes unidades de monómero, por ejemplo las que contienen sales de ácido acrílico y de ácido maleico así como también vinilalcohol y/o derivados de vinilalcohol de acuerdo con la DE 4300772 a1 como monómero de acuerdo con la DE 4221381 C2 como monómeros de sales de ácido acrílico y de 2-alquilalilsulfonas así como también derivado de azúcar. Los copolímeros preferenciales adicionales son tales, que se describen en la solicitud de patente alemana DE 4303320 a1 y DE 4417734 a1 y como monómeros de acroleína y ácido acrílico/sales de acrilático y/o acroleína y vinil acetato se exhibirán preferiblemente. de manera similar los aminodicarbonáido de polímeros como sustancias de Construcción preferenciales adicionales, denominadas sales o sus sustancias precursoras. En particular se prefieren el ácido poliasparagínico y/o sus sales y derivados.

Las sustancias de Construcción adecuadas adicionales son el poliacetato, por medio de la conversión de dialdehídos con ácidos carbónicos poliol, los cuales exhiben 5 a 7 átomos de C y al menos 3 grupos hidroxilo, por ejemplo como se describe en la solicitud de patente europea EP 0280223 a1 que puede ser recibida. El poliacetato preferencial recibirá

dialdehído tales como glioxal, dialdehído tales como glioxal, glutaraldehído, tereftalaldehído así como también sus mezclas y ácidos carbónicos poliol tales como gluconácido de y/o glucoheptonácido.

Los adicionales pueden contener también una media de componentes, cuyo aceite y grasa tienen un efecto positivo para el lavado de textiles, entre los aceites y grasas preferenciales que disuelven un rango de componentes por ejemplo éter de celulosa iónica tal como metilcelulosa y metilhidroxipropilcelulosa con una porción de los grupos metilos de 15 a 30% y de grupos hidroxipropoxilo de 1 a 15% en cada caso relacionado con éter de celulosa no iónica así como también polímeros del estado de la técnica admitidos de ácido ftálico y/o ácido tereftálico y/o sus derivados. En particular polímeros de etilenotereftalatos y/o polietilenglicoltereftalatos y derivados modificados aniónicos y/o no iónicos de éstos. de estos son particularmente preferidos los derivados sulfonatados de polímero ftalácido y tereftalácido.

Los materiales con contenidos adecuados adicionales de las medias son sales inorgánicas solubles en agua tales como bicarbonato, carbonatos, silicatos amorfos vidrios de agua normales, que no exhiban propiedades de construcción sorprendentes, o mezclas de éstos; en particular carbonato alcalino que se vuelve y/o silicato alcalino amorfo, por encima de todo el silicato de sodio con una relación molecular $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:1 a 1:4,5 preferiblemente de 1:2 a 1:3,5. El contenido del carbonato de sodio en las cantidades de preparación preferibles llegan de esta manera al 40% prueban ser favorables entre el 2 y 35%. El contenido de las medias de silicato de sodio (sin propiedades de Construcción especial) generalmente llega al 10% y preferiblemente totalizan entre 1 y 8%.

Excepto los materiales contenidos mencionados pueden contener medios de aditivos bien conocidos adicionales, por ejemplo sales de polifosfonácido n, enjuagas óptimos, enzimas, estabilizadores de enzima, agentes antiespumantes, cantidades pequeñas de sales llenadoras neutras así como también sustancias de color y odoríferas como tales cosas.

Bajo blanqueadores que sirven en H_2O_2 acuoso se suministra en relación con el tetrahidrato mono hidrato de perborato de sodio tiene especial significado. Los blanqueadores útiles adicionales son por ejemplo percarbonato de sodio, peroxipirofosfato, CIT mediante hidratos así como también el suministro de H_2O_2 mediante sales ácidas y perácido n, como perbenzoato, peroxeoftalato, diperazelaína, ftaloiminoperoácido o diperdodecanácido, el contenido de las medias como cantidades de blanqueo son preferiblemente de 5 a 35% y en particular 30%, por medio del cual se utiliza el mono hidrato perborato o prueba favorabilidad del percarbonato.

Como conexiones activadoras de blanqueamiento, que bajo condiciones de perhidrólisis de ácido peroxocarbónico alifático con preferiblemente 1 a 10 átomos de carbono, en particular 2 a 4 átomos de carbono, pueden resultar en, si es necesario ácido perbenzoico sustituido. Sustancias, cuyos grupos n-acilo y/o átomos C y/o si es necesario los grupos benzoilo sustituidos, son adecuados. Si se prefieren varias veces las diaminas alquilo, en particular tetraacetiletilendiamina (TAED), derivado acil trazina, en particular 1,5-Diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilo acilo, en particular tetraacetilglicoluril (TAGU), n-acilimida, en particular n-nonanoilsucinimida (NOSI), fenolsulfonato acilo, en particular n-nonanoilo o isononanoiloxibenzolsulfonato (n y/o ISO NOBS), anhídridos de ácido carbónico, en particular anhídrido de ácido ftálico, alcoholes acilo multivalentes, en particular trimonacetina, etilenglicoldiacetato, 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano y las mezclas (SORMAN), descritas de las solicitudes de patentes alemanas DE 19616693 a1 y DE 19616767 a1 otorgada a enoléster así como también sorbitol acetilado y manitol y/o la solicitud de patente europea EP 0525239 a1, derivado de azúcar acilo, en particular pentaacetilglucosa (PAG), pentaacetilfructosa, tetraacetilxilosa y octaacetilactosa así como también si es necesario, n-alquiléteres de glutamina y gluconolacton acetilado, y/o n-acilo lactamas, por ejemplo n-benzoilcaprolactama, que se describen en las solicitudes de patente internacionales WO 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626, WO 95/14759 y WO 95/17498. de la solicitud de patente alemana DE 19616769 a1 que describe acetales de acilo sustituidos hidrofílicamente y lactamas acilo descritas en la solicitud de patente alemana DE 19616770 así como también la solicitud de patente internacional WO 95/14075 que se utiliza preferencialmente. También de la solicitud de patente alemana DE 4443177 a1 describe combinaciones de activadores de blanqueamiento convencional que se pueden utilizar. Tales activadores de blanqueamiento están en el rango de cantidad usual, preferiblemente en cantidades de 1% a 10%, en particular 2% a 8%, relacionadas con medios completos, contenidos. Adicionalmente a los activadores de blanqueamiento convencional o en su lugar, especificados anteriormente también de la descripción de patente europea la EP 0446982 B1 y EP 0453003 B1 conocidas describen sulfoniminas y/o sales de metal de transición de blanqueamiento y/o complejos de metal de transición también llamados catalizadores de blanqueamiento. para los cuales son conexiones metálicas de transición aplicables que pertenecen en particular a la solicitud de patente alemana DE 19529905 a1 que describe el complejo de sal de manganeso, hierro, cobalto, rutenio o molibdeno y mezclas de estos de la solicitud de patente alemana DE 19620267 a1 bien conocida, aquellos de la solicitud de patente alemana DE 19536082 a1 describe ligandos trípede de complejo carbonilo de manganeso, hierro, cobalto, rutenio o molibdeno en la solicitud de patente DE 19605688 que describe complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio, molibdeno, titanio, vanadio y cobre con nitrógeno, aquellos de la solicitud de patente alemana DE 19620411 a1 que describen complejos de amino de cobalto, hierro, cobre y rutenio, en la solicitud de patente alemana DE 4416438 a1 describe complejos de manganeso, cobre y cobalto, los complejos de cobalto descritos en la solicitud de patente europea EP 0272030 a1, cuya solicitud de patente europea EP 0693550 a1 describe complejos de manganeso, aquellos de la descripción de patente europea EP 0392592 a1 describe complejos de manganeso, hierro, cobalto y cobre y/o complejos de manganeso descritos en la especificación de patente europea EP 0443651 B1 o la solicitudes de patentes europeas EP 0458397 a1, EP 0458398 a1, EP 0549271 a1, EP 0549272 a1, EP 0544490 a1 y EP 0544519 a1. Combinaciones de activadores de blanqueamiento u catalizadores débiles de metal de tran-

sición son por ejemplo de la solicitud de patente alemana DE 19613103 a1 y la solicitud de patente internacional WO 95/27775. Los complejos de metal de transición de blanqueamiento, en particular con átomos centrales de Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti y/o Ru, se utilizan en cantidades usuales, preferiblemente en una cantidad hasta el 1%, en particular de 0,0025% a 0.25% y particularmente preferido de 0,01% a 0.1%, en cada caso relacionado con medios completos.

Como enzimas son aplicables en particular las clases hidrolasa, como las proteasas, ésterasas, lipasas y/o enzimas de trabajo lipolítico, amilasas, celulasas y/o otros glicosilhidrolasas y mezclas y enzimas mencionadas. Todas estas hidrolasas contribuyen de almidón que contienen tintes, como proteína, grasa o celulosa y otras glicosilhidrolasas que contribuyen por la remoción del frizado y microfibras para la preservación del color y para incrementar la suavidad del textil. para blanqueamiento y/o para la inhibición de transferencia de tinta también se pueden utilizar oxidoreductasas. Los *Bacillus* son particularmente licheniformis bien adecuados, *streptomyces griseus* y *Humicola insolens* que ganas sustancias activas enzimáticas a partir de troncos de bacterias u hongos, como el *Bacillus subtilis*. Se utilizan preferiblemente proteasas del tipo subtilisin y en particular proteasas, que se ganan del *Bacillus lentus*. Las mezclas de enzimas, por ejemplo de proteasa y amilasa o proteasa y lipasa y/o enzimas de trabajo lipolítico o proteasa y celulosa o de celulosa y lipasa y/o enzimas de trabajo lipolítico o de proteasa, son amilasa y lipasa y/o enzimas de trabajo lipolítico o proteasa, lipasa y/o enzimas de trabajo lipolítico y celulosa, en particular sin embargo proteasa y/o lipasa que contiene mezclas y/o o mezclas con enzimas de trabajo lipolítico de especial interés. Ejemplos de tales enzimas de trabajo lipolítico son cutinasas bien conocidas. También se suministran peroxidasas y oxidasas en algunos casos de forma adecuada. Entre las amilasas adecuadas en particular el amilasas, ISO amilasas, pululanases y pectinasas. Como celulasas bio hidrolasa, endoglucanasas y glucosidasas, también se llaman celobiasas, y/o mezclas de estas se utilizan preferiblemente. En razón a los diferentes tipos de células ellas mismas por su CMCasa y su actividad avicelasa diferenciada, las actividades se pueden detener mediante mezclas propias de las celulasas.

Las enzimas pueden en los materiales portadores absorber sustancias para recubrimiento embebidas con el fin de proteger estas de la descomposición prematura. La porción de las enzimas, mezclas de enzimas o granulados de enzima pueden por ejemplo ser de una cantidad aproximada de 0.1 a 5%, preferiblemente 0.1 a aproximadamente 2%.

Adicionalmente los alcoholes mono y polifuncionales pueden contener los medios para estabilizadores de enzima adicionales. Por ejemplo se pueden utilizar 0.5 a 1% en peso de formato de sodio. También es posible utilizar proteasas, que se estabilizan con sales de calcio solubles y un contenido de preferiblemente aproximadamente 1.2%, relacionado con la enzima. Excepto las sales de calcio también las sales magnesio sirven como estabilizadores. Sin embargo particularmente favorable el uso de conexiones de boro, por ejemplo de ácido bórico, óxido de boro, borax y otros boratos de metal álcali como sales de ácido ortobórico (H_3BO_3), ácido metabido (HBO_2) y ácido pirobórico (ácido tetrabórico $H_2B_4O_7$). Que tienen un inhibidor de boro que tiene la tarea de mantener la impureza en flotación, reemplazada por la fibra, suspendida y para evitar así el mezclado de la impureza. Para estos coloides solubles en agua de naturaleza usualmente orgánica son adecuados, por ejemplo sales solubles en agua de ácidos carbónicos de polímero, gel, sales de ácido éter carbónico ácido éter sulfónico de almidón o celulosa o sales de ácido sulfuroso de celulosa o almidón. También grupos solubles en agua que contienen pP son adecuados para este propósito. Preparaciones de almidón solubles adicionales y diferentes de los productos de almidón mencionados anteriormente se pueden utilizar, por ejemplo almidón reducido, almidones de aldehído, etcétera. También son útiles polivinilpirrolidonas. Sin embargo se prefiere utilizar éter de celulosa, como carboximetilcelulosa (salteada), metilcelulosa, hidroxialquilcelulosa y mezclas, como metilhidroxietilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, metilcarboximetilcelulosa y sus mezclas, así como también polivinilpirrolidona por ejemplo en cantidades de 0.1 a 5%, relacionadas con el medio.

Los medios pueden contener derivados de ácido diaminoetilbencilsulfónico como enjuague óptico y/o sus sales de metal álcali. Son adecuados por ejemplo las sales de ácido 4,4'-bis-(2-anilino-4-morfolino-1,3,5-triazinil-6-amino) etilen-2,2'-disulfona o conexiones desarrolladas homogéneamente, que llevan un grupo amino metilo, un grupo anilino o un grupo 2-metoxietilamino en lugar del grupo morfolino, grupo dietanolamino. El enjuague adicional del tipo difenilestiril sustituido puede estar presente, por ejemplo las sales álcali de 4,4'-bis-(2-sulfoestiril)-difenil, 4,4'-bis-(4-clor-3-sulfoestiril)-difenilos, o 4-(4-cloroestiril)-4'-(2-sulfoestiril)-difenilo. También se pueden utilizar mezclas de los enjuagues mencionados anteriormente. de forma uniforme se reciben gránulos blancos, si los medios contienen excepto el enjuague usual en cantidades usuales, por ejemplo entre 0,1 y 0,5%, preferiblemente entre 0,1 y 0,3%, también cantidades pequeñas, por ejemplo de 10-6 a 10-3%, preferiblemente cerca de 10-5%, un material colorante. Un material colorante particularmente preferencial es tinolux® (producto comercial de Ciba-Geigy).

Como polímeros de deflexión-suciedad ("repelentes de tierra") tales materiales son aplicables, los cuales preferiblemente contienen grupos etilentereftalato y/o polietilenglicoltereftalato, por lo cual la proporción molar del etilentereftalato a polietilenglicoltereftalato dentro del rango de 50:50 a 90:10 puede descansar. El peso molecular de los polietilenglicoleinas de enlace descansa en particular dentro del rango de 750 a 5000, es decir, el grado de etoxietileno de los grupos polietilenglicol que contienen polímeros puede ser de aproximadamente 15 a 100. Los polímeros se caracterizan por un promedio de peso molecular de aproximadamente 5000 a 200,000 y pueden bloquear, preferiblemente una estructura aleatoria. polímeros preferenciales son tales con proporción molar de etilenotereftalato/polietilenglicoltereftalato de aproximadamente 65:35 a aproximadamente 90:10, preferiblemente de aproximadamente 70:30 a 80:20 son polímeros preferenciales, que exhiben polietilenglicoleinas de enlace con un peso molecular

ES 2 277 595 T3

de 750 a 5000, preferiblemente de 1000 a aproximadamente 3000 y un polímero de peso molecular de aproximadamente 10,000 a aproximadamente 50,000. Ejemplos de polímeros comerciales son los productos Milease® t (ICI) o Repelotex® SRP 3 (Rhoene-Poulenc).

Como agentes antiespumantes las conexiones similares a cera pueden ser utilizadas. Cuando tales conexiones llegan a ser "similares a cera" se entiende, que el punto de fusión con presión atmosférica sobre 25°C (temperatura ambiente), sobre 50°C y sobre 70°C se exhiben preferiblemente en particular. Las sustancias de agente antiespumante similar a cera son típicamente insolubles en agua, es decir con 20°C ellas exhiben una solubilidad por debajo de 0,1% en 100 g de agua. En principio todas pueden venir del estado de la técnica descritas como sustancias de agente antiespumante similar a cera. Unas conexiones similares a cera adecuadas son por ejemplos amidas, alcohol graso, ácidos grasos, ésteres de ácido carbónico y en alcoholes multivalentes así como también ceras de parafina o mezclas de las mismas. Alternativamente para este propósito naturalmente también se describen conexiones de silicona que pueden utilizadas.

Ceras de parafina adecuadas representan de forma general una mezcla de material complejo sin punto de fusión. Para la caracterización se analiza usualmente su fusión por análisis termodiferencial (DTA), cuando y/o "el análisis" 87 (1962), 420, describe, su punto de solidificación. Entre ellos se comprende la temperatura, en la que la parafina cambia al enfriar lentamente del estado líquido a sólido. La parafina completamente líquida, es decir que no esta de acuerdo con la invención útil con un punto de solidificación por debajo de 25°C, a temperatura ambiente. para ser utiliza da puede por ejemplo de la EP 0309931 la a1 describe ceras de parafina de por ejemplo 26% a 49% de cera de parafina microcristalina con un punto de solidificación de 62°C a 90°C, 20% a 49% de parafina dura con un punto de solidificación de 42°C a 56°C y 2% a 25% de parafina blanda con un punto de solidificación de 35°C a 40°C. particularmente se utilizan mezclas de parafinas y/o parafina, que solidifica dentro del rango de 30°C a 90°C. Se nota que también mezclas de cera de parafina firme a temperatura ambiente pueden contener diferentes porciones de parafina líquida.

Ceras parafina útiles de acuerdo con la invención están en porciones líquidas tan bajas como es posible y se desaparecen con preferiblemente completamente. Así las mezclas de ceras de parafina preferencial exhiben particularmente 30°C una porción líquida por debajo de 10%, en particular de 2% a 5%, con 40°C una porción líquida por debajo de 30%, preferiblemente de 5% a 25% y en particular de 5% a 15%, con 60°C una porción líquida de 30% a 60%, en particular de 40% a 55%, con 80°C una porción líquida de 80% a 100%, y con 90°C una porción líquida de 100%. La temperatura, en la que una porción líquida de 100% de cera parafina se alcanza, son mezclas de parafina particularmente preferencial todavía bajo 85°C, en particular con 75°C a 82°C. Con ceras de parafina estas pueden actuar cerca del petrolato, ceras microcristalinas y/o hidrogenadas o ceras parafinas parcialmente hidrogenadas.

Amidas adecuadas como agentes antiespumantes son aquellas alquildiaminas que tienen ácidos grasos con 12 a 22 átomos de C, preferiblemente 14 a 18 así como también 2 a 7 átomos de C. Ácidos grasos adecuados son ácido láurico, mirístico, estarinico, araquínico y benóico así como también sus mezclas, de grasas naturales y/o aceites endurecidos, como cebo o aceite de palma hidrogenado también disponible. Diaminas adecuadas son por ejemplo etildiamina, 1,3-propilendiamina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina, hexadecimale hexadecimaldiaminohexadecimale diamina, p-fenilendiamina y toluilendiamina. Aminas preferenciales son etildiamina y hexadecimale hexadecimaldiaminahexadecimale diamina. particularmente preferencial son amidas bismiristoiletilendiamina, bispalmitoiletilendiamina, bistearoiletilendiamina y sus mezclas así como también los derivados apropiados del hexadecimale hexadecimaldiaminahexadecimale diamina.

Ésteres de ácido carbónico adecuados como agentes antiespumantes se derivan de ácidos carbónicos con 12 a 28 átomos de carbono. En particular esto se relaciona con ésteres de ácido benoico, ácido esteárico, ácido hidroxiesteárico, ácido oleico, ácido palmitito, ácido mirístico y/o ácido laurico. La parte alcohol del éster de ácido carbónico contiene un alcohol multivalente 1 a 28 átomos de carbono en la cadena de hidrocarburo. Ejemplos de alcoholes adecuados son behenilalcohol, araquidilalcohol, alcohol de coco, 12-hidroxistearilalcohol, oleilalcohol y laurilalcohol así como también etilglicol, glicerina, alcohol polivinilo, sucrosa, eritrit, pentaeritrit, sorbitan y/o sorbit. Ésteres preferenciales son aquellos de etilglicol, glicerina y sorbitan, por lo cual la parte ácido del éster se selecciona en particular de ácido behénico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido palmítico o ácido mirístico. ésteres de alcoholes multivalentes son por ejemplo, xilitmonopalmitat, monoestearato de pentaeritritol, glicerinmonoestearato, etilenglicolmonoestearato y sorbitanmonoestearato, sorbitanpalmitato, sorbitanmonolaurato, sorbitandilaurato, sorbitandiestearato, sorbitandibehenato, diolato sorbitan así como también mezclas de talgalquilsorbitanmono y más diésteres. Ésteres de glicerina útiles son ésteres mono, di o triésteres de glicerina y ácidos carbónicos mencionados, por lo cual se prefiere el mono o éster, glicerinmonoestearato, glicerinmonooleato, glicerinmonopalmitato, glicerinmonobehenato y glicerindiestearato son ejemplos de estos. Ejemplos de ésteres naturales adecuados como agentes antiespumantes son cera de abejas, que principalmente son de mezclas de ésteres de ácido alquiléster carnaubaico, a menudo en combinación en porciones pequeñas de ácido carnaubaico libre, ácidos de cadena larga adicionales, hidrocarburos y alcoholes de alto peso molecular $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COO}(\text{CH}_2)_{27}\text{CH}_3$ y $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{COO}(\text{CH}_2)_{25}\text{CH}_3$.

Ácidos carbónicos adecuados como conexión de agente antiespumante adicional son en particular ácido behénico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido palmítico, ácido mirístico y ácido laurico así como también sus mezclas, como grasas naturales y/o si es necesario aceites endurecidos, como cebo o aceite de palma hidrogenado también disponible. Se prefieren ácidos grasos con 12 a 22 átomos de carbono, en particular 18 a 22 átomos de carbono.

ES 2 277 595 T3

Alcoholes de grasas adecuadas como la conexión de agente antiespumante adicional son los productos hidrogenados de los ácidos grasos descritos.

Adicionalmente se puede adicionar dialquiléteres como agentes antiespumantes. El éter se puede desarrollar simétricamente o asimétricamente sin embargo, es decir dos cadenas alquilo iguales o diferentes, preferiblemente con 8 a 18 átomos de carbono. Ejemplos típicos son di-n-octiléter, di-i-octiléter y di-n-esteariléter, particularmente adecuado es el dialquiléter, que exhibe un punto de fusión sobre 25°C, en particular sobre 40°C.

Conexiones de agente antiespumante adecuados adicionales son cetonas grasas, obtenidas de acuerdo con los métodos relevantes de la química orgánica preparativa. Para su producción las sales de magnesio de ácido carbónico, que son pirrolizadas a temperaturas superiores a 300°C bajo separación de dióxido de carbono y agua, por ejemplo de acuerdo con la descripción de la patente alemana DE 2553900 OS. Las cetonas grasas adecuadas se fabrican por pirólisis de sales de magnesio por ácido laurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido elairico, ácido petrocelico, ácido de arauquis, ácido gadoleínico, ácido behénico o ácido erucaico.

Agentes antiespumantes adecuados adicionales son ésteres de polietilenglicol de ácido graso, que recibirán preferiblemente a través de acumulación catalizada homogénea de etilenóxidos en ácidos grasos. En particular la acumulación tiene lugar de etilenóxidos a los ácidos grasos en la presencia de alcalonamina como catalizador. El uso alcalonamina, particularmente trietanolamina, conduce a una etozilación extremadamente selectiva de los ácidos grasos, en particular si esta se relaciona con la fabricación de conexiones etoxílicas. Dentro del grupo de ésteres de polietilenglicol de ácidos grasos se prefieren los que exhiban que un punto de fusión sobre 25°C, en particular sobre 40°C.

Dentro del grupo de agentes antiespumantes similares a cera particularmente preferidos se describen ceras de parafina solas o agentes antiespumantes similares a cera que empiezan en o se mezclan con otros agentes antiespumantes similares a cera, por lo cual la porción de cera de parafina en la mezcla preferiblemente sobre el 50% se relacionan con mezclas-constituyentes de agentes antiespumantes similares a cera. Ceras de parafina se pueden aplicar si es necesario sobre portadores. Como sustratos todos bien conocidos son adecuados los sustratos orgánicos e inorgánicos. Ejemplos de sustratos orgánicos típicos son carbonatos alcalino aluminosilicatos, silicatos de capas solubles en agua, silicatos alcalinos, sulfatos alcalinos, por ejemplo sulfato de sodio, y fosfatos alcalinos. Con los silicatos alcalinos preferiblemente actúa cerca de una conexión con un óxido alcalino de proporción molar para el SiO₂ de 1:1,5 a 1:3,5. El uso de tales silicatos resulta en propiedades particularmente buenas de partícula. En particular la alta estabilidad de abrasión y a pesar de eso la alta resolución en agua. para los aluminosilicatos el llamado sustrato pertenece en particular a las zeolitas, por ejemplo para la zeolita NaA y NaX para silicatos de capa solubles en agua designados conexiones que pertenecen por ejemplo a vidrio amorfo o cristalino. Se pueden utilizar silicatos adicionales, que están bajo designación de aerosil® o siperat® en el comercio. Como sustratos orgánicos son aplicables por ejemplos tamices de película de polímeros, por ejemplo alcohol polivinilo, polivinilpirrolidona, poli(met)acrilato, policarboxilato, derivados de celulosa y almidón. Éter de celulosa útil en particular es el alquilcarboximetilcelulosa, metilcelulosa, etilcelulosa, hidroxietilcelulosa y las llamadas mezclas de celulosa, como por ejemplo metilhidroxietilcelulosa y metilhidroxipropilcelulosa, así como también sus mezclas. mezclas particularmente adecuadas son compuestos de carboximetilcelulosa y metilcelulosa, por lo cual la carboximetil celulosa exhibe usualmente un grado de sustitución de 0.5 a 0.8 grupos carboximetilo por anhidro glucosidación y el grado de sustitución de metil celulosa de 1,2 a 2 grupos de metilos por anhidroglucosidación. Las mezclas preferiblemente contienen alquilcarboximetilcelulosa y éter de celulosa no iónica en proporción de peso de 80:20 a 40:60, en particular de 75:25 a 50:50. Como portador también almidón nativo es adecuado, que esta compuesto de amilasa y aminopeptina. El almidón nativo como fuentes naturales accesibles es, por ejemplo de arroz, papa, maíz y trigo. El almidón nativo es un producto comercial fácilmente accesible. Como sustratos individuales o varios sustratos se pueden utilizar que se relaciona con el manejo específico, en particular seleccionado del grupo de carbonatos alcalinos, sulfatos alcalinos, fosfatos alcalinos, zeolitas, silicatos de capas solubles en agua, silicatos alcalinos de policarboxilato, éter de celulosa, poliacrilatos/polimetacrilatos y almidón. Mezclas de carbonatos alcalinos en particular carbonato de sodio, silicatos alcalinos en particular silicato de sodio, sulfatos alcalinos en particular sulfato de sodio y zeolitas son particularmente adecuados.

Silicona adecuada usualmente es el organopolisiloxano, el contenido de pureza de ácido silícico, que también puede ser de nuevo salinizado, para exhibición. Tal organopolisiloxano esta por ejemplo en al solicitud e patente europea descrita. El polidiorganosiloxano, que describe el estado de la técnica es, particularmente preferido. Adicionalmente, se puede utilizar conexiones desiloxano, ya que ellas admiten resinas de silicona para el experto en la técnica bajo la designación. Usualmente el polidiorganosiloxano contiene ácido silícico de alta pureza, que también puede ser silano inerte. El dimetilpolisiloxano de ácido es particularmente adecuado. El polidiorganosiloxano tiene una viscosidad favorable después de análisis Brookfield con 25°C dentro del rango de 5,000 mPas a 30,000 mPas, en particular de 15,000 a 25,000 mPas. particularmente se aplica silicona a los sustratos. Sustratos adecuados ya se describen con relación a las parafinas. Los sustratos usualmente están en cantidades de 40 a 90%, preferiblemente en cantidades de 45 a 75% relacionadas con agentes que contienen antiespumante.

Como aceites de perfume y/o conexiones individuales de sustancias odoríferas, por ejemplo productos sintéticos se pueden utilizar del tipo de los ésteres, éter, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos. Conexiones de olor del tipo de los ésteres son por ejemplo acetato de de bencilo, fenoxietilisobutirato, p-terc-butilciclohexilacetato, linalinacetato,

dimetilbencilcarbinilacetato, feniletilacetato, linalinbenzoato, formato de bencilo, etilmetilfenilglicinato, aliciclohexilpropionato, estirailpropionato y bencilsalicilato. Entre el éter por ejemplo benciletiléter, para aldehídos por ejemplo alcanos lineales con 1-18 átomos de carbono, CIT, citronela, citroneliloxiacetaldehído, ciclamenaldehído, hidroxicitronela, lilial y bourgeonal, para el cetonen, por ejemplo la Jonona α -isometilionona y metilcedrilcetona, para los alcoholes anetol, citronelol, eugenol; geraniol, linalool, feniletilalcohol y terpineol, para los hidrocarburos que pertenecen principalmente el terpeno tal como el limoneno y pineno. Sin embargo se utilizan materiales odoríferos particularmente preferidos que producen un olor sensible. Tales aceites de perfume pueden contener también mezclas odoríferas naturales, como fuentes vegetales accesibles por ejemplo pino, jazmín, pachulí, rosa, o aceite Ylang Ylang. Así mismo son ademados el almizcle, aceite de salvia, aceite de camomila, aceite de carnauba, aceite melisa, aceite de menta, aceite de canela, aceite de retoño de árbol de lima, aceite de enebro, aceite vetiver, aceite de oliva, aceite de gálibano aceite de láudano, así como también aceite de retoño de naranja, aceite de neroli, aceite de naranja y aceite de sándalo.

Adicionalmente, las sustancias odoríferas se pueden ensayar directamente en los medios de acuerdo con la invención, estos puede ser favorable para aplicar sustancias odoríferas sobre portadores que resisten la adhesión del perfume en lavandería o mediante la liberación de partículas de olor pequeñas para proveer olor de larga duración a textiles. Como tales sustratos por ejemplo ciclodextrina, por lo cual el complejo de perfume de ciclodextrina puede ser cubierto adicionalmente todavía con materiales auxiliares adicionales.

El caso deseado puede contener preparación todavía sales inorgánicas como llenadores y/o agente de control, como por ejemplo sulfato de sodio, que esta contenido preferiblemente en cantidades de 0 a 10, en particular de 1 a 5% relacionado con los medios.

Producción de tabletas detergentes

La producción de artículos moldeados usualmente tiene lugar por vía de tabletas y/o píldoras. Los aglomerados de presión que forman partículas pueden directamente ser detergentes o estar antes de acuerdo con métodos usuales un tratamiento posterior dado para ser preparado. Entre los tratamientos posteriores usuales por ejemplo tratamiento con materiales de contenidos de alta pureza en polvo de agentes de limpieza o lavado, se agitan por lo general de forma continúa para incrementarse. Un tratamiento posterior preferencial representa también sin embargo el procedimiento de acuerdo con la solicitud de patente alemana DE 19524287 a1 y DE 19547457 a1, por lo cual los contenidos en polvo o al menos en polvo de alta pureza de (los llamados suavizantes) se aglutinan de acuerdo con los productos finales del procedimiento formador de partículas fabricado que sirve como núcleo, y significa que desarrolla, que exhibe esta llamada suavidad. La forma favorable de hacer esto de nuevo es por vía del tinte de fusión. para la aglomeración de suavidad expresamente revelada en la solicitud de patente alemana DE 19524287 a1 y DE 19547457 a1. En la forma de ejecución preferencial de la invención los detergentes en forma de tabletas están presentes, por lo cual estas tabletas exhiben preferiblemente en forma particular esquinas redondeadas y bordes de campana por razones técnicas de transporte. El área de superficie de estas tabletas puede ser por ejemplo circular o rectangular. Las tabletas multicapa, en particular las tabletas con dos o tres capas pueden ser de diferentes colores, o preferencialmente azul blanco o verde blanco o azul verde. Las tabletas pueden contener por lo tanto porciones no presionadas. Los artículos moldeados con velocidad de disolución particularmente favorable se reciben, si los componente granulares antes de inyección exhiben una porción de partículas, que poseen un diámetro externo del rango de 0,02 a 6 mm, de menos de 20, preferiblemente menor de 10%. Preferiblemente una distribución de partícula mayor está dentro del rango de 0,05 a 2.0 y particularmente preferencial de 0,2 a 1.0 mm.

Ejemplos

Los ejemplos 1 a 5, son comparación de los ejemplos V1 y V2. En la máquina lavadora (Miele W 918) lavadora estándar de 3.5 kg y una prenda de caucho (que para el tratamiento se lava dos veces con un detergente universal se lava en un curso de lavado completo 90°C. En cada caso dos tabletas detergentes (40 g) antes del intento de la cámara de enjuague dan la composición de acuerdo con la tableta 1 directamente. El secado después del curso de lavado de la prenda de caucho 24 horas a temperatura ambiente y después de eso se somete a un panel de ensayo por 20 personas. A cada persona le asigna una nota entre 1 y 4 (1 = duro; 4 = muy suave), del promedio para la evaluación para los productos resultados se toma de aquellos de la tabla 1.

ES 2 277 595 T3

TABLA 1

Composición de detergente y suavizante							
Composición/Rendimiento	V1	1	2	V2	3	4	5
Dodecibencenosulfonato de sodio	4,0	4,0	4,0	-	-	-	5,0
Sal de sodio de alcohol sulfato de coco C12/18	10,0	10,0	16,0	-	-	-	5,0
Sal de sodio de ácidos grasos de coco C12/18	2,0	2,0	-	-	-	-	-
Alcohol graso de coco C12/18 + 7EO	4,0	4,0	-	-	-	-	-
Alquilglucósido de coco C12/C14	-	-	-	15,0	15,0	5,0	5,0
Sal de sodio de arfoacetato de coco C12/18	-	-	-	-	-	10,0	-
Polifosfato de sodio	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Sal de sodio de ácidos grasos de coco condensados con colágeno 1)	-	5,0	5,0	-	5,0	5,0	5,0
Caña de silicato 2)	-	-	-	-	-	-	5,0
Soda	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
sikicato de sodio	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Agente antiespumante parafina/silicona 3)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Celulosa microcristalina	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Sulfato de sodio	ad 100						
Suavizante	1,0	1,5	2,0	1,5	2,5	2,0	3,0
1) Lamepon® SCE-B 2) Bentone® EW 3) Dehydran® 760							

REIVINDICACIONES

1. Una tableta de detergente que comprende

- (a) tensoactivos aniónicos, no iónicos y/o anfotéricos,
- (b) proteínas no enzimáticas y/o derivados de estas,
- (c) fosfatos y
- (d) desintegrantes,

Caracterizados en que este comprende tensoactivos aniónicos seleccionados del grupo formado por alquilbencenosulfonatos, alquilsulfatos, jabones, alcanossulfonatos, olefinsulfonatos y metil ésteres sulfonatos.

2. La tableta de detergente como se reivindica en la reivindicación 1, **caracterizado** en que este comprende tensoactivos aniónicos seleccionados de

El grupo formado por éteres de alcohol poliglicol, ésteres de alquilo inferior de ácido graso alcoxilado y oliglicósidos de alquilo y/o alquenoilo.

3. La tableta de detergente como se reivindica en la reivindicaciones 1 y/o 2, **caracterizado** en que esta comprende los tensoactivos en las cantidades de 1 a 50% en peso, basado en el detergente.

4. La tableta de detergente como reivindica en al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** en que esta comprende proteínas seleccionadas del grupo formado por proteínas queratina, elastina, colágeno, proteínas de trigo, proteínas de leche, proteínas de clara de huevo, proteínas de seda, proteínas de almendra y proteínas de soya.

5. La tableta de detergente como se reivindica en la reivindicación 4, **caracterizado** en que este comprende proteínas en la forma de sus productos hidrolizados y de condensación de los hidrolizados con ácidos grasos.

6. La tableta de detergente como se reivindica en al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** en que esta comprende las proteínas o derivados de estas en las cantidades de 0.1 a 10% en peso, basado en la composición.

7. La tableta de detergente como se reivindica en al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** en que esta comprende tripolifosfato de sodio.

8. La tableta de detergente como se reivindica en al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** en que esta comprende los fosfatos en cantidades de entre 10 a 60% en peso basado en la composición.

9. La tableta de detergente como se reivindica en al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** en que esta comprende desintegrantes seleccionados del grupo formado por polisacáridos, polivinilpirrolidona, colidona, ácido alginico y sales de metal alcali de estos, silicatos amorfos o también parcialmente silicatos filocristalinos, poliuretanos y polietilenglicoles.

10. La tableta de detergente como se reivindica en al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** en que este comprende desintegrantes en las cantidades de 0.1 a 25% en peso, basado en la composición.