



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 295 912**

51 Int. Cl.:
C11D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04765165 .8**

86 Fecha de presentación : **14.09.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1682649**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **26.07.2006**

54 Título: **Tabletas resistentes a las cargas producidas por impacto.**

30 Prioridad: **13.11.2003 DE 103 52 961**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2008

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

72 Inventor/es: **Holderbaum, Thomas;
Pegelow, Ulrich;
Nitsch, Christian y
Steffen-Holderbaum, Uta**

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

ES 2 295 912 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

Tabletas resistentes a las cargas producidas por impacto.

5 La presente invención se encuentra en el campo de los cuerpos moldeados compactos, que presentan propiedades con actividad de lavado y de limpieza. Tales cuerpos moldeados de agentes de lavado y de limpieza abarcan, por ejemplo, cuerpos moldeados de agentes de lavado para el lavado de los artículos textiles, cuerpos moldeados de agentes de limpieza para el fregado a máquina de la vajilla o para la limpieza de superficies duras, cuerpos moldeados de agentes de blanqueo para el empleo en las máquinas lavadoras o lavavajillas, cuerpos moldeados para desendurecer el agua o tabletas de sales contra las manchas. De manera especial, la invención se refiere a cuerpos moldeados de 10 agentes de lavado y de limpieza, que se utilizan para la limpieza de la vajilla en una máquina lavavajillas doméstica y que se denominan de manera abreviada como tabletas de agentes de limpieza o como tabletas de agentes para el fregado de la vajilla.

15 Los cuerpos moldeados de los agentes de lavado y de limpieza han sido ampliamente descritos en el estado de la técnica y han adquirido cada vez mayor aceptación por parte de los consumidores debido a su fácil dosificación. Los agentes de lavado y de limpieza entabletados tienen una serie de ventajas, frente a los que se presentan en estado de polvo: pueden dosificarse y manipularse de una manera más sencilla y tienen ventajas para el almacenamiento y para el transporte debido a su estructura compacta. Como consecuencia se han descrito ampliamente también en la literatura de patentes cuerpos moldeados de agentes de lavado y de limpieza. Un problema que se plantea siempre a la hora de 20 emplear los cuerpos moldeados con actividad de lavado y de limpieza consiste en que la velocidad de descomposición y de disolución de los cuerpos moldeados es muy pequeña bajo las condiciones de utilización. Puesto que únicamente pueden ser fabricados cuerpos moldeados estables, es decir con estabilidad geométrica y frente a la rotura, por medio de fuerzas de compresión relativamente elevadas, se produce un compactado fuerte de los componentes de los cuerpos 25 moldeados y, como consecuencia, una desintegración retardada del cuerpo moldeado en el baño acuoso y, por lo tanto, una liberación demasiado lenta de las sustancias activas en el proceso de lavado o bien de limpieza.

Otro problema, que se presenta de manera particular en el caso de las tabletas de los agentes de lavado y de limpieza, consiste, frecuentemente, en la insuficiente estabilidad de estas tabletas frente a las cargas que se presentan durante el envase, el transporte y la manipulación, es decir frente a las solicitaciones producidas por la caída y por los impactos. Tras el prensado, se envían las tabletas, sobre cintas transportadoras, hasta el envasado, revistiéndose las tabletas de manera individual o en grupo, con una lámina y, a continuación, se envasan en cajas de cartón. En el momento del envasado, la tableta impacta sobre la pared de la caja de cartón o sobre las tabletas, que han sido envasadas previamente, sobre una banda de lanzamiento, que tiene aproximadamente una forma de parábola, a partir de la cinta 35 transportadora de la máquina destinada efectuar la envoltura con una lámina. En este caso se presentan, especialmente en el caso de tabletas rectangulares, fuerzas en la dirección longitudinal de la tableta, que pueden conducir a la rotura de los cantos y a la aparición de desgastes por rozamiento y que pueden perjudicar el aspecto del cuerpo moldeado o que incluso pueden conducir a una destrucción completa de la estructura del cuerpo moldeado.

40 Para vencer la dicotomía entre la dureza, es decir entre la estabilidad al transporte y a la manipulación, y la fácil descomposición de los cuerpos moldeados se han desarrollado muchos principios de resolución en el estado de la técnica. Un principio especial, conocido por la industria farmacéutica y que se ha extendido al campo de los cuerpos moldeados de los agentes de lavado y de limpieza consiste en la incorporación de determinados agentes auxiliares de la desintegración, que faciliten la penetración del agua o que se hinchen o bien que desarrollen gases en el momento de la penetración del agua o que tengan una acción desintegrante de otra manera. Otras propuestas de resolución contenidas 45 en la literatura de patentes describen el prensado de mezclas previas con determinados tamaños de las partículas, la separación de los componentes individuales de otros determinados componentes así como el recubrimiento de los componentes individuales o del conjunto del cuerpo moldeado con agentes aglutinantes.

50 De este modo, la publicación EP 687 464 (Allphamed Arzneimittel-Gesellschaft) describe tabletas efervescentes, constituidas por, al menos, un producto activo o por una combinación de productos activos, por, al menos, un agente aglutinante, en caso dado productos de soporte tales como aromas, colorantes, productos odorizantes, plastificantes, agentes de blanqueo y aditivos efervescentes, empleándose a título de agentes aglutinantes el propilenglicol o la glicerina, de manera preferente en cantidades comprendidas entre un 0,004 y un 2,5% en peso. De igual modo se han reivindicado procedimientos para la obtención de estas tabletas efervescentes. De acuerdo con las indicaciones de estas 55 publicaciones puede fabricarse, con las enseñanzas de conformidad con la invención, incluso una tableta efervescente de agentes de lavado sin que el agente aglutinante empleado condujese a una pérdida de dióxido de carbono en el momento de los aditivos efervescentes.

60 La solicitud de patente europea EP 711 828 (Unilever) describe tabletas de agentes de lavado, que contienen uno o varios tensioactivos, uno o varios productos estructurantes así como un polímero, que actúa como agente auxiliar aglutinante y de desintegración. Los agentes aglutinantes, divulgados en esta publicación, deben ser sólidos a temperatura ambiente y deben añadirse en estado de fusión a la mezcla previa que debe ser sometida al prensado. Los agentes aglutinantes preferentes en este caso son los polietilenglicoles de elevado peso molecular.

65 De igual modo, se ha descrito en la solicitud de patente alemana DE 197 09 411.2 (Henkel) el empleo de polietilenglicoles sólidos. Esta publicación enseña los efectos sinérgicos entre los polietilenglicoles y los silicatos amorfos sometidos a un sobresecado.

ES 2 295 912 T3

Se han divulgado, por ejemplo, en la publicación DE 198 41 146 (Henkel) soluciones relativas al problema de la friabilidad o bien de la estabilidad frente al desgaste por rozamiento de los cuerpos moldeados de los agentes de lavado y de limpieza. Según las enseñanzas de esta publicación, la adición de agentes aglutinantes líquidos, no tensioactivos, solubles en agua, tiene una acción positiva sobre las mezclas que deben ser sometidas al entabletado en cuanto a su comportamiento al desgaste por rozamiento.

Todos los principios de resolución tienen en común la idea de que los componentes deben ser modificados específicamente o bien de que deben ser incorporados componentes especiales de tal manera, que se influyan positivamente las propiedades de las tabletas. En el estado de la técnica no se ha divulgado un principio de resolución, en función de la receta, para los problemas citados.

Puede deducirse, por la patente alemana DE 198 60 189 C1 (Henkel KGaA), una resolución alternativa al problema, según la cual podrían optimizarse la dureza y el tiempo de descomposición de las tabletas de los agentes de lavado o de limpieza mediante la configuración biconvexa o bien biconcava del lado superior y del lado inferior de estas tabletas.

La presente invención tenía ahora como tarea proporcionar tabletas de agentes de lavado o de limpieza, que se caracterizasen, con una dureza prefijada, por medio de tiempos cortos de descomposición y que, por lo tanto, pudiesen ser dosificadas incluso a través de la cámara de alimentación de agua de las máquinas lavadoras domésticas usuales. Además de estos requisitos, los cuerpos moldeados deberían presentar, en este caso, una mayor estabilidad frente a las cargas producidas por impacto y por caída. En este caso, las ventajas correspondientes deberían alcanzarse en función de la receta para poder eliminar las etapas costosas destinadas a la confección previa o para poder eliminar el empleo de los costosos agentes auxiliares para el entabletado, que únicamente tengan esta finalidad.

Se ha encontrado ahora que tiene un significado especial la configuración superficial de las tabletas para la resolución de los problemas precedentemente citados.

El objeto de la presente invención consiste en una tableta constituida por agente de lavado o de limpieza en forma de partículas, prensado, que presenta sobre su lado superior, al menos, dos rehundidos de refuerzo, cuya extensión horizontal en el plano de la superficie de la tableta es mayor que su profundidad, partiendo los rehundidos de refuerzo, en forma de rayos, desde un punto central común.

Una tableta, de conformidad con la invención, tiene un lado superior y un lado inferior así como una o bien varias superficies laterales. El lado inferior es la superficie de las tabletas que entra en contacto en el momento del proceso de prensado con el punzón inferior de la prensa para el entabletado, mientras que el lado superior corresponde a aquella superficie que entra en contacto con el punzón superior de la prensa para el entabletado. Las superficies laterales entran en contacto con las paredes de la matriz durante el proceso de prensado, teniendo una tableta circular o bien oval únicamente una pared lateral (superficie cilíndrica lateral), mientras que las tabletas poligonales tienen un número de vértices igual que el número de las superficies laterales. De conformidad con la invención son preferentes las tabletas rectangulares, que tienen cuatro superficies laterales. En el caso especial de las tabletas cuadradas, las cuatro superficies laterales tienen el mismo tamaño, mientras que en el caso de las tabletas con el lado superior y con el lado inferior rectangular únicamente son iguales, respectivamente, dos superficies laterales.

El lado superior de las tabletas está dotado, de conformidad con la invención, con rehundidos de refuerzo que están estampados en el lado superior. En este caso, los rehundidos sobre el lado superior de las tabletas corresponden a los realces sobre el punzón para el entabletado (véase más adelante). De conformidad con la invención, la extensión horizontal de los rehundidos de refuerzo en el plano de la superficie de las tabletas es mayor que su profundidad. En otras palabras, los rehundidos de refuerzo presentan en la dirección x, y sobre el plano del lado superior de las tabletas una extensión mayor que en la dirección z de la altura de las tabletas. En el caso de las tabletas, preferentes de conformidad con la invención, la extensión horizontal de los rehundidos de refuerzo sobre el plano de la superficie de las tabletas está comprendida entre 1,01 veces y 5 veces, de manera preferente está comprendida entre 1,02 veces y 4 veces, de forma especialmente preferente está comprendida entre 1,04 veces y 3 veces y, de manera especial, está comprendida entre 1,05 veces y 2 veces la profundidad de los rehundidos de refuerzo.

Un rehundido de refuerzo con una profundidad de 5 mm tiene, por lo tanto, una longitud o bien una anchura mayor que 5 mm, teniendo la longitud o bien la anchura, en las tabletas preferentes, un tamaño comprendido entre 5,05 y 25 mm, de manera preferente comprendido entre 5,5 y 20 mm, de forma especialmente preferente comprendido entre 5,2 y 15 mm y, en particular, comprendido entre 5,25 y 10 mm.

En las tabletas, preferentes de conformidad con la invención, la profundidad de los rehundidos de refuerzo está correlacionada con la altura de las tabletas para optimizar todavía más la estabilidad a la rotura (estabilidad al plegado) de las tabletas. En este caso las tabletas, especialmente preferentes de conformidad con la invención, se caracterizan porque la profundidad de los rehundidos de refuerzo está comprendida entre 0,05 veces y 0,5 veces, de manera preferente está comprendida entre 0,1 vez y 0,4 veces y, de manera especial, está comprendida entre 0,15 veces y 0,3 veces la altura de la tableta.

De conformidad con la invención, las tabletas presentan, al menos, dos rehundidos de refuerzo. Sin embargo, en función de la forma de los rehundidos de refuerzo pueden aplicarse también más de dos rehundidos sobre el lado superior del cuerpo moldeado. De este modo son preferentes, por ejemplo, las tabletas de conformidad con la invención

ES 2 295 912 T3

que presenten, al menos, 3, de manera preferente, al menos, 4, de manera especialmente preferente, al menos, 5, de una manera más preferente, al menos, 6, de una manera más preferente, al menos, 7, de una manera más preferente, la menos, 8, de una manera más preferente, al menos, 9 y, de manera especial, al menos, 10 rehundidos de refuerzo.

- 5 Los rehundidos de refuerzo pueden ser estampados como surcos lineales en la superficie del cuerpo moldeado así como también pueden ser líneas quebradas u onduladas.

Los rehundidos de refuerzo parten, en forma de rayos, desde un punto central común. Esta disposición es especialmente ventajosa por ejemplo cuando el cuerpo moldeado presente otros rehundidos, que se utilicen a modo de
10 depresión o bien de cavidad para incorporar en la misma otros componentes o para insertar otros componentes de las tabletas. Tales tabletas con depresiones son conocidas en el estado de la técnica actualmente como agentes para el fregado de la vajilla y pueden estabilizarse por medio de los rehundidos de refuerzo de conformidad con la invención. Una disposición de este tipo de los rehundidos de refuerzo recuerda, desde el punto de vista óptico, a un sol con el número correspondiente de rayos, por ejemplo cuatro, cinco, seis, siete u ocho rayos. Evidentemente los “rayos solares”
15 pueden estar constituidos, no solamente por líneas rectas, sino también por líneas arqueadas o por líneas onduladas.

Independientemente de la forma externa de los rehundidos de refuerzo, éstos presentan, de manera preferente, una sección transversal que presenta la forma de un semicírculo o bien la forma de una semielipse o la forma de un triángulo. La “sección transversal” de los rehundidos de refuerzo es, en este caso, la sección perpendicular a través de
20 la tableta, verticalmente a los correspondientes rehundidos de refuerzo. Por lo tanto son preferentes de conformidad con la invención aquellas tabletas cuya sección transversal de los rehundidos de refuerzo sea en forma de triángulo o en forma de semicírculo.

Tal como ya se ha indicado precedentemente, están correlacionadas entre sí la altura de las tabletas y la profundidad de los rehundidos de refuerzo. Además de las indicaciones relativas que han sido dadas más arriba, pueden darse indicaciones absolutas relativas a formas de realización especialmente ventajosas. Las tabletas, preferentes de conformidad con la invención, se caracterizan porque la altura de la tableta tiene un tamaño comprendido entre 5 y 25 mm, de manera preferente comprendido entre 7 y 22 mm y, de manera especial, comprendido entre 10 y 20 mm. Por lo tanto, la profundidad de los rehundidos de refuerzo en las tabletas, preferentes de conformidad con la invención, tiene
30 un tamaño comprendido entre 0,5 y 10 mm, de manera preferente comprendido entre 0,75 y 8 mm y, en particular, comprendido entre 1 y 5 mm. La profundidad de los rehundidos de refuerzo es, este caso, el punto más bajo de los correspondientes rehundidos de refuerzo, por ejemplo en el caso de los rehundidos de refuerzo en forma de v, el vértice del triángulo.

35 Para la fabricación de las tabletas de conformidad con la invención se compactan mezclas previas, en estado de polvo, en una denominada matriz entre dos punzones para dar un cuerpo comprimido sólido. Este proceso, que se denominará a continuación abreviadamente entabletado, está constituido por cuatro etapas: dosificación, compactado, deformación plástica y expulsión.

40 En primer lugar se introduce la mezcla previa en la matriz, determinándose la cantidad de carga y, por lo tanto, el peso y la forma del cuerpo moldeado formado, mediante la posición del punzón inferior y la forma del útil de prensado. Se consigue un dosificado constante, incluso en el caso de elevadas cadencias de cuerpos moldeados, preferentemente por medio de un dosificado volumétrico de la mezcla previa. En el desarrollo ulterior del entabletado, el punzón superior hace contacto físico con la mezcla previa y desciende, de manera adicional, en el sentido del punzón inferior.
45 Durante este compactado se comprimen estrechamente entre sí las partículas de la mezcla previa, disminuyendo de manera continua el volumen del espacio vacío dentro de la carga entre los punzones. A partir de una determinada posición del punzón superior (y, por lo tanto, a partir de una determinada presión sobre la mezcla previa) comienza la deformación plástica, a la que fluyen conjuntamente las partículas y se produce la formación del cuerpo moldeado. De acuerdo con las propiedades físicas de la mezcla previa se comprime también una parte de las partículas de la mezcla
50 previa y se produce, a elevadas presiones, un sinterizado de la mezcla previa. A medida que aumenta la velocidad de prensado, es decir con elevadas cadencias, se reducirá cada vez más la fase de la deformación elástica, de manera que los cuerpos moldeados formados pueden presentar espacios vacíos de mayor o de menor tamaño. En la última etapa del entabletado se expulsa de la matriz el cuerpo moldeado acabado, por el punzón inferior y es transportado por medio de dispositivos de transporte subsiguientes. En este instante se ha fijado definitivamente tan solo el peso del
55 cuerpo moldeado, puesto que la pieza prensada en bruto puede modificar todavía su forma y tamaño debido a procesos físico (contracción, efecto cristalográfico, refrigeración, etc.).

El entabletado se lleva a cabo en prensas usuales para el entabletado que, en principio, pueden estar equipadas con un punzón simple o con dos punzones simples. En este último caso no solamente se utiliza el punzón superior para la generación de la presión, sino que también el punzón inferior se mueve durante el proceso de prensado hacia el punzón superior, mientras que el punzón superior es comprimido hacia abajo. Para cantidades pequeñas de producción se emplean preferentemente prensas entabletadoras excéntricas, en las cuales el o los punzones están fijados sobre un disco excéntrico, que por su parte está montado sobre un eje con una determinada velocidad periférica. El movimiento de este punzón de prensado puede compararse con la forma de trabajo de un motor usual de cuatro tiempos. El
60 prensado puede llevarse a cabo respectivamente con un punzón superior y con un punzón inferior, no obstante pueden fijarse también varios punzones en un disco excéntrico, ampliándose correspondientemente el número de taladros de matriz. Las cadencias de las prensas excéntricas varían según el tipo desde algunos cientos hasta, como máximo, 3.000 tabletas por hora.

Por regla general, en el caso de las prensas excéntricas, el punzón inferior no se mueve durante el proceso de prensado. Una de las consecuencias, que se presentan por este motivo, consiste en que la tableta resultante presenta un gradiente de dureza, es decir que, las regiones situadas más próximas al punzón superior, son más duras que en las regiones que se encuentran más próximas al punzón inferior.

Para cadencias mayores se eligen prensas entabletadoras circulares, en las cuales se ha dispuesto un número mayor de matrices en forma circular sobre una mesa denominada de matrices. El número de las matrices varía según el modelo entre 6 y 55, pudiéndose adquirir en el comercio también matrices mayores. Cada matriz sobre la mesa de matrices está asociada con un punzón superior y con un punzón inferior, pudiéndose generar a su vez la compresión activamente solo mediante el punzón superior o bien mediante el punzón inferior, así como también entre ambos punzones. La mesa de matrices y los punzones se mueven alrededor de un eje vertical común, llevándose los punzones, con ayuda de trayectorias de levas en forma de rieles, durante el recorrido, hasta las posiciones para el llenado, el compactado, la deformación plástica y la expulsión. En aquellos puntos, en los que se requiera una elevación o bien un descenso especialmente marcado del punzón (cargado, compactado, expulsión), se refuerzan estas trayectorias de levas mediante piezas adicionales para baja presión, rieles de descenso y trayectorias de ascenso. La carga de las matrices se lleva a cabo por medio de un dispositivo de alimentación dispuesto de forma fija, la denominada zapata de relleno, que está en comunicación con un recipiente de almacenamiento para la mezcla previa. La presión de compresión sobre la mezcla previa puede ajustarse individualmente mediante la trayectoria de prensado para el punzón superior y para el punzón inferior, llevándose a cabo la generación de la presión mediante la rodadura de las cabezas del mango del punzón sobre rodillos compresores ajustables.

Las prensas circulares pueden estar dotadas también con dos zapatas de carga para aumentar la cadencia, teniéndose que recorrer únicamente un semicírculo para la fabricación de una tableta. Para la fabricación de cuerpos moldeados con dos y más capas se dispondrán en serie varias zapatas de carga, sin que sea expulsada la primera capa, ligeramente sobreprensada, antes que se produzca el relleno adicional. Mediante una conducción adecuada del proceso pueden fabricarse también de este modo tabletas revestidas o con puntos, que tienen una constitución tipo cebolla, no recurbiéndose el lado superior del núcleo o bien de las capas del núcleo, en el caso de las tabletas con puntos y, de este modo, queda visible. Igualmente las prensas circulares para tabletas pueden equiparse con útiles simples o múltiples, de manera que, por ejemplo, puede utilizarse un círculo externo con 50 y un círculo interno con 35 taladros, simultáneamente, para el prensado. Las cadencias de las prensas modernas entabletadoras, circulares, suponen más de un millón de cuerpos moldeados por hora.

Evidentemente, las tabletas pueden configurarse, en el ámbito de la presente invención, de igual modo, con varias fases, en particular con varias capas. Los cuerpos moldeados pueden ser fabricados, en este caso, con una forma geométrica predeterminada y con un tamaño predeterminado. Como formas geométricas entran en consideración, prácticamente, todas las configuraciones manejables de modo razonable, es decir, a modo de ejemplo, la configuración como placa, la forma de varilla o bien de barra, de cubo, de paralelepípedo, y elementos geométricos correspondientes con superficies laterales lisas, así como, en especial, configuraciones cilíndricas con sección transversal circular u ovalada. Esta última configuración comprende, en este caso, la forma de presentación desde las tabletas hasta las piezas cilíndricas compactas con una relación entre la altura y el diámetro mayor que 1.

La forma geométrica, de otra forma de realización de los cuerpos moldeados, está adaptada en sus dimensiones a la cámara del agua de alimentación de las máquinas lavadoras domésticas, usuales en el comercio, o a la cámara dosificadora de las máquinas lavavajillas usuales en el comercio de tal modo, que se pueden introducir, sin dispositivos auxiliares para la dosificación, los cuerpos moldeados directamente en la cámara del agua de alimentación, donde se disuelven durante el proceso de alimentación del agua o bien desde la que son liberados durante el proceso de limpieza. Evidentemente es posible, de igual modo, sin problemas, el empleo de cuerpos moldeados de agentes de lavado y de limpieza por medio de dispositivos auxiliares para el dosificado.

Tras el prensado, los cuerpos moldeados de los agentes de lavado y de limpieza presentan una elevada estabilidad. La resistencia a la rotura de cuerpos moldeados cilíndricos puede ser determinada a través de la magnitud de medida de la carga a la rotura diametral. Ésta puede determinarse según

$$\sigma = \frac{2P}{\pi Dt}$$

En este caso, σ representa la carga a la rotura diametral (diametral fracture stress, DFS) en Pa, P es la fuerza en N, que conduce a la presión ejercida sobre el cuerpo moldeado, que provoca la rotura del cuerpo moldeado, D es el diámetro del cuerpo moldeado en metros, y t es la altura del cuerpo moldeado.

Con el fin de obtener cuerpos moldeados, de conformidad con la invención, el punzón superior de la prensa para el entabletado, empleada para la fabricación, debe presentar realces correspondientes a los rehundidos de refuerzo estampados ulteriormente en el lado superior de las tabletas. Estos realces están fabricados, de manera preferente, a partir de materiales resistentes al desgaste por rozamiento para aumentar el tiempo de vida del punzón para el entabletado. Se han revelado como adecuados, especialmente, los metales y los materiales sintéticos.

Otro objeto de la presente invención consiste, por lo tanto, en un procedimiento para la fabricación de tabletas a partir de agente de lavado o de limpieza en forma de partículas, prensado, por medio del prensado, en sí conocido, de las mezclas previas en forma de partículas, empleándose para el prensado un punzón superior, que presenta sobre su superficie prensora al menos dos realces para el prensado de los rehundidos de refuerzo, cuya extensión horizontal sobre el plano de la superficie prensora es mayor que su altura, partiendo los realces, en forma de rayos, desde un punto central común.

El material que debe ser prensado en forma de tabletas, en la mayoría de los casos en estado de polvo o de grano fino, se distribuye de manera aproximadamente uniforme en el momento del envasado en la matriz de la prensa cuando no se tomen medidas especiales costosas y que dificultan la producción, para una distribución especial. Esto tiene como consecuencia el que el material tenga que ser comprimido al máximo en aquellos puntos en los cuales el perfil del elemento estampador presente los realces máximos. Aún cuando el material que debe ser prensado trata de escapar de los puntos máximos de compresión por medio de un movimiento hacia las regiones que están sometidas a solicitaciones menos elevadas, se presentan en las regiones de los realces de perfil máximo también las presiones superficiales específicas máximas.

Cuando el perfil del elemento estampador esté constituido por una superficie plana, por ejemplo la superficie de base, que rodea a los realces para los rehundidos de refuerzo, son de esperar las cargas superficiales máximas sobre los realces y, sobre éstos, en la cumbre o bien en el punto más elevado. En la región de la cumbre, la superficie tiene únicamente un ángulo de inclinación muy pequeño en relación con el plano de la superficie de base. Estos ángulos de inclinación aumentan, por definición, en el sentido de la base de los realces y toman su valor máximo en el punto de transición hasta la superficie de base circundante. La fuerza de prensado actúa perpendicularmente con respecto al plano de la superficie de base y con respecto al elemento plano en el punto central de la cumbre. A medida que aumenta la distancia entre este punto central y el elemento, la fuerza de prensado está dirigida hacia una superficie con una inclinación creciente de tal manera, que la fuerza de prensado se divide en una componente de fuerza que se hace, de manera correspondiente, cada vez menor, perpendicular al correspondiente elemento superficial, y una componente de fuerza dirigida a su vez perpendicularmente a la anterior. Estas fuerzas transversales actúan de una manera casi tangencial. Las componentes de fuerza, que son perpendiculares con respecto a la fuerza normal, constituyen una medida para las fuerzas de cizalla y para las fuerzas de abrasión, que actúan sobre las superficies límites comprendidas entre los realces para los rehundidos de refuerzo y el material que debe ser prensado. Entre otras cosas, debido a estas fuerzas de abrasión, los realces para los rehundidos de refuerzo deben fabricarse con un material duro, incompresible.

La tendencia a la adherencia superficial del material que debe ser prensado sobre la superficie del punzón de prensado está determinada, entre otras cosas, por las presiones superficiales específicas entre el material que debe ser prensado y la superficie del punzón así como por la estructura superficial. Cuando la superficie del punzón de prensado o de entabletado tenga, por ejemplo, propiedades reductoras del rozamiento o bien lubricantes o bien favorecedoras del deslizamiento, se impedirá por este motivo la tendencia a la adherencia o al menos se reducirá.

Tal como ya se ha indicado, las fuerzas de prensado están dirigidas perpendicularmente sobre la superficie de base plana. Puesto que la superficie de base plana representa la altura mínima en el perfil del elemento de estampación, se da en esta región la compresión mínima del material que debe ser prensado. Esto hace que en la región de la superficie de base sean de esperar también presiones superficiales menores que en la región de los realces abombados hacia arriba para los rehundidos de refuerzo. Por estos motivos, el material de la superficie de base tampoco debe ser incompresible en tanto en cuanto únicamente son de esperar fuerzas normales debido a la geometría de la compresión.

La estructura de las cargas a granel constituidas por las sustancias en estado de polvo o finamente cristalinas debe considerarse ciertamente como homogénea con relación a superficies o volúmenes mayores, sin embargo a microescala es completamente diferente. Debido a estas condiciones de densidad diferentes a microescala se contraponen resistencias variables del material que debe ser prensado a las fuerzas de prensado homogéneas que se forman sobre la superficie del material de la superficie de base. Esto hace que se presenten sobre los puntos de la superficie, distanciados a microescala, presiones específicas diferentes y, por lo tanto, en el caso de material compresible del elemento de la superficie de base deformaciones muy ligeramente diferentes del material. Esta aparición que, en este caso, se denomina apelmazado, tiene como consecuencia la aparición de fuerzas normales y transversales diferentes sobre la superficie del material, con lo cual se impide, o al menos se reduce ampliamente, la tendencia a la adherencia superficial del material sobre la superficie del elemento de estampación en la región de la superficie de base.

Un punzón para el entabletado, cuyo elemento de estampación esté realizado en la forma descrita tiene una acción, ventajosamente, protectora contra la adherencia superficial o, al menos, reductora de la adhesión. Con un útil de prensado de este tipo pueden alcanzarse tiempos de vida prolongados del útil y superficies perfectas de las tabletas.

En una forma de realización, en la que el elemento de estampación del punzón para el entabletado no debe estar limitado lateralmente por la superficie de base y ésta está rodeada por una tira marginal incompresible, esencialmente uniforme, se eliminan las reacciones de los acontecimientos de compresión y de deformación en la pared interna de la matriz sobre la superficie de base compresible. Una achaflanadura ascendente hacia el exterior de la tira marginal provoca en este caso, de manera ventajosa, una distribución más limpia el material en la matriz y una estabilización de la estructura de las tabletas.

Se garantizan en una forma de realización ventajas muy especiales en la fabricación del punzón para el entabletado y con relación a la estabilidad bajo carga del útil de prensado, según la cual el elemento de estampación está constituido por varias partes individuales. De manera conveniente se orientarán el volumen y la medida de las piezas individuales con respecto a los diversos materiales o bien a las diversas exigencias del material. De este modo la fabricación individual de los realces para los rehundidos de refuerzo a partir de un material incompresible y recubierto sobre la superficie externa al menos de manera reductora de la adhesión, de un elemento en forma de placa de material que puede ser apelmazado para la superficie de base y de un elemento en forma de anillo de material incompresible para la tira marginal, constituye una limitación ventajosa de la configuración de las partes individuales, que se ofrece debido a sus diversos materiales.

Tal como ya se ha descrito más arriba, el recubrimiento de los realces para los rehundidos de refuerzo debe ser, simultáneamente, duro y resistente contra las elevadas cargas superficiales, por otro lado, sin embargo, debe presentar una propiedad que reduzca el rozamiento o lubricante. Para ello se han revelado como muy adecuados los recubrimientos superficiales con níquel, en los cuales están ocluidas partículas muy finas de PTFE (teflón). Estas proporcionan al recubrimiento propiedades protectoras contra la adherencia superficial y protectoras contra el gripado del material. De manera alternativa se ha acreditado también una forma de realización para el recubrimiento reductor de la adhesión según la cual el material de recubrimiento de base está constituido por una aleación de níquel-fósforo en lugar de estar constituido por níquel.

Como otra alternativa para el recubrimiento superficial con efecto, al menos, reductor de la adhesión, pero que cumple también por lo demás las exigencias en cuanto a la dureza y a la estabilidad, se ha revelado un recubrimiento constituido por grafito que contiene partículas de diamante. En este caso se recubre la superficie de la espiga con una capa de grafito, que se conoce por su actividad lubricante o favorecedora del deslizamiento, y que sirve en este caso, al mismo tiempo, como aglutinante para la fijación de las partículas de diamante, que, por su parte, proporcionan a la superficie la dureza necesaria. Se ha observado por medio de ensayos con estos recubrimientos superficiales de los realces para los rehundidos de refuerzo, que no se observan adherencias superficiales de material incluso al cabo de tiempos de vida muy prolongados del útil. Así pues, es preferente que el recubrimiento reductor de la adherencia esté constituido, al menos, esencialmente, por material sintético.

El efecto que impide la adherencia o que, al menos, reduce la adherencia o la adhesión del material que puede ser apelmazado para la formación de la superficie de base ha sido descrito precedentemente. Se ha observado por medio de ensayos que podían alcanzarse resultados muy buenos por ejemplo con el material de poliuretano constituido por el Vulkollan o por el material de PVC constituido por el Mipolam. No se han observado adherencias superficiales de ningún tipo sobre el material de la superficie de base al cabo de tiempos de utilización correspondientes a varios miles de prensados.

Como alternativa a los metales, que tienen que ser recubiertos en caso dado, pueden emplearse a título de materiales para los realces en el punzón superior, que estampan los rehundidos de refuerzo, también materiales sintéticos. Mediante la fabricación de los realces con materiales sintéticos pueden fabricarse punzones para el entabletado que realicen, incluso, geometrías complicadas.

El concepto de “material sintético” caracteriza en el ámbito de la presente invención, aquellos materiales cuyos componentes esenciales estén constituidos por aquellos compuestos macromoleculares orgánicos, que se formen por vía sintética o mediante modificaciones de los productos naturales. En muchos casos pueden fundirse y moldearse bajo determinadas condiciones (calor y presión). Así pues, los materiales sintéticos son, en principio, polímeros orgánicos y pueden clasificarse bien de acuerdo con sus propiedades físicas (termoplastos, duroplastos y elastómeros), según el tipo de la reacción para su obtención (polímeros, policondensados y poliaductos) o según su naturaleza química (poliolefinas, poliésteres, poliamidas, poliuretanos, etc.).

Los realces en el punzón superior, que estampan los rehundidos de refuerzo, representan en el ámbito de la presente invención realces sobre el elemento de estampación del punzón para el entabletado. La superficie, sobre la que se aplican los realces en el punzón superior, que estampa los rehundidos de refuerzo, puede tomar en este caso, de igual modo, formas variables, pudiéndose imaginar una pluralidad de posibilidades que van desde las superficies planas, lisas hasta las configuraciones en forma semiesférica. En el ámbito de la presente invención es preferente, por un lado, que sea plana, es decir que sea lisa la superficie sobre la que se asientan los realces en el punzón superior, que estampan los rehundidos de refuerzo.

De manera preferente, se fabricará de material sintético también la superficie de base, sobre la cual se asientan los realces en el punzón superior, que estampan los rehundidos de refuerzo de tal manera que serán preferentes aquellos punzones para el entabletado en los que los realces en el punzón superior, que estampan los rehundidos de refuerzo y la superficie de base plana hayan sido fabricados con material sintético.

En este caso es especialmente preferente, en el ámbito de la presente invención, que el material de los realces en el punzón superior, que estampa los rehundidos de refuerzo, tenga una dureza mayor que el de la superficie de base.

El concepto de “dureza” corresponde, en el ámbito de la presente invención, a la denominación de la resistencia que opone un cuerpo sólido a la penetración de otro cuerpo. Mientras que, por ejemplo, en los minerales se mide la denominada dureza al rayado (dureza según Mohs), se han impuesto otros procedimientos industriales para el ensayo

ES 2 295 912 T3

de la dureza. En este caso, los procedimientos empleados de una manera más frecuente son los procedimientos Brinell, Rockwell y Vickers (de manera especial para el acero y otros metales). Para la determinación de la dureza Brinell (HB, dureza a la indentación de la bola, norma DIN 50351), se comprimen esferas normalizadas de acero o de widia con un diámetro de 10 mm y con una carga P (expresada en N) en ausencia de impacto, en el material que debe ser ensayado y se determina la superficie O (en mm²) de la huella estampada con un diámetro d. La dureza Brinell está dada por la fórmula:

$$HB = \frac{P}{O} = \frac{1}{9,817\pi} \cdot \frac{2P}{D \cdot (D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$

En el caso de la determinación de la dureza Rockwell, que es más adecuada para grados de dureza superiores (HR) se prensa en el material bien un cono de diamante (HRC) o bien una esfera de acero con diámetros diversos (HRB). En el caso de la determinación de la dureza Vickers (HV) se aprovecha una pirámide de diamante con un ángulo de abertura superficial de 136°; también en este caso se define la dureza como la carga con relación a la superficie de la huella (N/mm²). En este procedimiento de ensayo son muy pequeñas las huellas de tal manera que puede determinarse incluso la dureza de capas muy delgadas. De manera análoga esto es válido también para la dureza Knoop (HK), para cuya determinación se utiliza una pirámide de diamante con una base en forma de rombo. En la determinación de la dureza al impacto se utiliza el diámetro de una huella esférica, que se genera mediante impacto con el martillo manual (martillo de Poldi, escleroscopio) o por medio de un resorte tensado, como base para el cálculo. Otro procedimiento, igualmente dinámico, para la determinación de la dureza es el procedimiento de rebote. La dureza Shore, determinada de este modo, se determina en el caso del acero por medio del ensayo de la caída de la bola a título de dureza al rebote o bien, en el caso de las gomas y de otros elastómeros, como resistencia a la penetración frente a un tronco de cono.

En el caso de los materiales sintéticos duros, por ejemplo en el caso de los termoplastos duros y, especialmente, en el caso de los duroplastos, se mide la dureza a la compresión de la bola como el cociente entre la fuerza de ensayo y la superficie de la huella de un cono de acero (diámetro 5 mm) al cabo de 10, de 30 o de 60 segundos bajo carga.

Tal como se ha descrito precedentemente, los realces en el punzón superior, que estampan los rehundidos de refuerzo, están constituidos por un material sintético de mayor dureza que la de la superficie de fondo. En este caso, los materiales sintéticos duros cumplen, en particular, el perfil de requisitos correspondientes a que sean duros y, simultáneamente, resistentes frente a elevadas cargas superficiales los realces en el punzón superior, que estampan los rehundidos de refuerzo, y a que, por otro lado, presenten también una propiedad reductora de los rozamientos o lubricante.

Como materiales sintéticos para los realces en el punzón superior, que estampan los rehundidos de refuerzo, se han acreditado especialmente las poliolefinas, preferentemente el polietileno o el polipropileno. Los polietilenos (PE) son en este caso los polímeros que pertenecen a las poliolefinas con agrupamientos del tipo



como unidad básica característica de la cadena polímera. Los polietilenos se fabrican mediante polimerización de etileno según dos métodos básicamente diferentes, el procedimiento a alta presión y el procedimiento a baja presión. Los productos resultantes se denominan por lo tanto, frecuentemente, como polietileno de alta presión o bien como polietileno de baja presión; éstos se diferencian fundamentalmente en cuanto a su grado de ramificación y su grado de cristalinidad, relacionado con el anterior, y a su densidad. Ambos procedimientos pueden llevarse a cabo como polimerización en solución, polimerización en emulsión o polimerización en fase gaseosa.

En el caso del procedimiento a alta presión se forman polietilenos ramificados de baja densidad (aproximadamente desde 0,915 hasta 0,935 g/cm³) y grados de cristalinidad de aproximadamente el 40 hasta el 50%, que se denominan como tipos LDPE. Los productos con mayor peso molecular y con resistencia y aptitud al estirado mejorados, en función del anterior, se denominan abreviadamente HMW-LDPE (HMW = high molecular weight -elevado peso molecular-). El grado de ramificación, marcado, de los polietilenos fabricados según el procedimiento de alta presión puede reducirse mediante la copolimerización del etileno con olefinas de cadena larga, especialmente con buteno y octeno; los copolímeros tienen la denominación abreviada LLD-PE (linear low density polyethylene -polietileno lineal de baja densidad-).

Las macromoléculas de los polietilenos procedentes del procedimiento a baja presión son ampliamente lineales y no están ramificados. Estos polietilenos (HDPE) tienen grados de cristalinidad del 60 al 80% y una densidad de aproximadamente 0,94 hasta 0,965 g/cm³. Éstos son especialmente adecuados como materiales para los realces en el punzón superior, que estampan los rehundidos de refuerzo.

Los polipropilenos (PP) son polímeros termoplásticos del propileno con unidades básicas del tipo



Los polipropilenos pueden fabricarse mediante polimerización estereoespecífica del propileno en fase gaseosa o en suspensión para dar polipropilenos altamente cristalinos, isotácticos o menos cristalinos, sindiotácticos o bien para dar polipropilenos amorfos, atácticos. Desde el punto de vista industrial es especialmente importante el polipropileno isotáctico, en el cual están localizados todos los grupos metilo sobre un lado de la cadena polímera. Los polipropilenos se caracterizan por una elevada dureza, resistencia al rebote, rigidez y estabilidad al calor y en el ámbito de la presente invención es, por lo tanto, un material ideal para los realces del punzón superior, que estampa los rehundidos de refuerzo.

Una mejora de las propiedades mecánicas de los polipropilenos se consigue mediante el refuerzo con talco, con creta, con serrín de madera o con fibras de vidrio, y es posible incluso la aplicación de recubrimientos metálicos.

Además de las poliolefinas, las poliamidas son, en el ámbito de la presente invención, materiales que pueden ser empleados, de manera preferente, para los realces en el punzón superior, que estampan los rehundidos de refuerzo. Las poliamidas son compuestos de elevado peso molecular, que están constituidas por elementos enlazados mediante enlaces péptidos. Las poliamidas sintéticas (PA) son polímeros en forma de cadena, termoplásticos, con pocas excepciones, con agrupamientos recurrentes de amida de ácido en la cadena principal. De acuerdo con la constitución química pueden subdividirse en dos grupos las denominadas homopoliamidas: el tipo de los ácidos aminocarboxílicos (AS) y el tipo de los ácidos diamina-dicarboxílicos (AA-SS); en este caso A significa grupos amino y S significa grupos carboxi. Las primeras se forman a partir de un componente mediante policondensación (aminoácido) o polimerización (ω -lactama), las últimas a partir de dos componentes mediante policondensación (diamina y ácido dicarboxílico).

Las poliamidas se codifican a partir de los componentes alifáticos no ramificados de acuerdo con el número de átomos de carbono. De este modo la denominación PA 6 significa, por ejemplo, que la poliamida está constituida a partir de ácido ϵ -aminocaprónico o de ϵ -caprolactama y PA 12 es una poli(ϵ -laurinlactama) constituida por ϵ -laurinlactama. En el tipo AA-SS se citará, en primer lugar, el número de átomos de carbono de la diamina y a continuación el número de átomos de carbono del ácido dicarboxílico: PA 66 (polihexametilenadipinamida) se forma a partir de la hexametilendiamina (1,6-hexanodiamina) y del ácido adípico, PA 610 (polihexametilensebacinamida) a partir de la 1,6-hexanodiamina y del ácido sebácico, PA 612 (polihexametilendodecanoamida) a partir de 1,6-hexanodiamina y del ácido dodecanodioico. Los tipos de poliamidas, citados, son materiales preferentes en el ámbito de la presente invención para los realces en el punzón superior, que estampan los rehundidos de refuerzo.

Los poliuretanos (PUR) son polímeros (poliaductos) que pueden obtenerse mediante poliadición a partir de alcoholes divalentes y de valencia superior y de isocianatos con agrupamientos del tipo



como unidad básica característica de la macromolécula básica, en los cuales R^1 significa un resto diol de bajo peso molecular o polímero y R^2 significa un grupo alifático o aromático. Los PUR industrialmente importantes se fabrican a partir de poliésterdioles y/o de poliéterdioles y, por ejemplo, a partir de 2,4- o bien de 2,6-toluenodisocianato (TDI, $R^2=\text{C}_6\text{H}_3\text{-CH}_3$), 4,4'-metilendi(fenilisocianato) (MDI, $R^2=\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4$) o hexametilendiisocianato [HMDI, $R^2=(\text{CH}_2)_6$].

Los materiales sintéticos citados pueden emplearse solos como materiales para los realces en el punzón superior, que estampan los rehundidos de refuerzo, sin embargo pueden dotarse también con recubrimientos o con laminaciones constituidas por metales o por otros productos. Se ha acreditado especialmente, en el ámbito de la presente invención, el empleo de materiales sintéticos reforzados con fibras de vidrio como material para los realces en el punzón superior, que estampan los rehundidos de refuerzo. Los materiales sintéticos reforzados con fibra de vidrio (GFK) son materiales compuestos constituidos por una combinación formada por una matriz de polímeros y fibras de vidrio, que actúan como refuerzo. Los materiales de vidrio, empleados para el refuerzo de las fibras se presentan en los GFK como fibras, hilos, rovings (madejas de seda de vidrio), vellones, telas o esteras. Como sistema polímero para la matriz para los GFK son adecuados tanto los duroplastos (tales como por ejemplo las resinas epoxi, las resinas de poliéster insaturadas, las resinas de fenol y de furano), como también los termoplastos (tales como por ejemplo las poliamidas, los policarbonatos, los poliacetales, los óxidos de polifenileno y los sulfuros de polifenileno, los polipropilenos y los copolímeros del estireno). La proporción en peso entre el producto de refuerzo y la matriz polímera se encuentra usualmente en el intervalo desde 10:90 hasta 65:35, aumentando las propiedades de resistencia de los GFK por regla general hasta un contenido en producto de refuerzo del 40% en peso aproximadamente.

La fabricación de los GFK se lleva a cabo preponderantemente en procedimientos de prensado; otros procedimientos importantes de fabricación consisten en los procedimientos de laminación a mano, de inyección de fibras, de impregnación continua, de bobinado y de centrifugación. Muchas veces se parte también de los denominados preimpregnados, que son materiales de fibra de vidrio preimpregnados con resinas, que se endurecen en caliente mediante aplicación de presión. Los GFK se caracterizan, frente a los polímeros de matriz no reforzados, por una mayor resistencia a la tracción, a la flexión y a la compresión, resiliencia, estabilidad dimensional y estabilidad frente al efecto del calor, de los ácidos, de las sales, de los gases o de los disolventes. En el ámbito de la presente invención se han acreditado especialmente los politetrafluoretilenos reforzados con fibra de vidrio y las poliamidas reforzadas con fibra de vidrio como materiales para los realces en el punzón superior, que estampan los rehundidos de refuerzo.

Como materiales para la superficie de base son adecuados también, en este caso, los materiales sintéticos que sean más blandos que los materiales sintéticos utilizados para la formación de los realces en el punzón superior, que estampan los rehundidos de refuerzo. Evidentemente estos materiales sintéticos pueden proceder de grupos idénticos o incluso de grupos diferentes en tanto en cuanto se cumpla la condición de la dureza o bien de la flexibilidad. El efecto preferente para impedir la adherencia o, al menos, para reducir la adherencia o la adhesión del material que puede ser apelmazado para la formación de la superficie de base ha sido descrito precedentemente. Se ha observado por medio de ensayos que pueden conseguirse resultados muy buenos por ejemplo con el material de poliuretano constituido por el Vulkollan o por material de PVC constituido por el Mipolam. No se ha observado adherencia superficial de ningún tipo sobre el material de la superficie de base al cabo de tiempos de utilización correspondientes a varios miles de prensados.

Con el procedimiento, de conformidad con la invención, pueden fabricarse cuerpos moldeados con las composiciones más diversas, minimizando el procedimiento, de conformidad con la invención, especialmente los problemas que se presentan a la hora de la fabricación y del empleo de las tabletas de los agentes de limpieza para el fregado a máquina de la vajilla. Estas tabletas de agentes de limpieza contienen, de manera usual, únicamente cantidades subordinadas de tensioactivos.

Las tabletas de los agentes de lavado se fabrican, de manera usual, mediante la mezcla de los granulados tensioactivos con los componentes para la elaboración y a continuación prensado de esta mezcla previa en forma de partículas. Las variantes preferentes de este procedimiento, de conformidad con la invención, se caracterizan porque la mezcla previa, en forma de partículas contiene uno o varios granulados con uno o varios tensioactivos y presentan un peso a granel de 500 g/l como mínimo, de manera preferente de 600 g/l como mínimo y, en particular, de 700 g/l como mínimo.

Los procedimientos, que son preferentes en el ámbito de la presente invención, abarcan por lo tanto el prensado de una mezcla previa en forma de partículas constituida por, al menos, un granulado que contiene tensioactivos y, al menos, un componente añadido, en estado de polvo. La fabricación de los granulados que contienen tensioactivos puede llevarse a cabo en este caso según los procedimientos industriales para la granulación usuales tales como la compactación, la extrusión, la granulación en mezcladores, la pelletización o la granulación en lecho fluidificado.

El granulado, que contiene tensioactivos cumple en las variantes del procedimiento preferentes determinados criterios relativos al tamaño de las partículas. De este modo son preferentes los procedimientos, de conformidad con la invención, en los cuales el granulado, que contiene tensioactivos, presente tamaños de las partículas comprendidos entre 100 y 2.000 μm , de manera preferente comprendidos entre 200 y 1.800 μm , de manera especialmente preferente comprendidos entre 400 y 1.600 μm y, de manera especial, comprendidos entre 600 y 1.400 μm .

Además de las sustancias activas (tensioactivos aniónicos y/o no iónicos y/o catiónicos y/o anfóteros), los granulados de tensioactivos contienen, de manera preferente, además productos de soporte que proceden, de manera especialmente preferente, del grupo de los productos estructurantes. Los procedimientos especialmente ventajosos se caracterizan porque el granulado que contiene tensioactivos, contiene tensioactivos aniónicos y/o no iónicos así como productos estructurantes y presenta contenidos totales en tensioactivos de, al menos, un 10% en peso, de manera preferente de, al menos, un 15% en peso y, de manera especial, de, al menos, un 20% en peso.

Las sustancias tensioactivas proceden del grupo de los tensioactivos aniónicos, no iónicos, zwitteriónicos o catiónicos, siendo claramente preferentes los tensioactivos aniónicos por motivos económicos y debido a su espectro de prestaciones.

Como tensioactivos aniónicos se emplearán, por ejemplo, aquellos del tipo de los sulfonatos y de los sulfatos. Como tensioactivos del tipo sulfonato entran en consideración, en este caso, preferentemente, los bencenosulfonatos de alquilo con 9 hasta 13 átomos de carbono, los olefinasulfonatos, es decir mezclas formadas por alquenosulfonatos e hidroxialcanosulfonatos así como disulfonatos, tales como por ejemplo los que están constituidos por monoolefinas con 12 hasta 18 átomos de carbono con el doble enlace situado en el extremo o en el interior de la cadena por sulfonación con trióxido de azufre gaseoso y subsiguiente hidrólisis alcalina o ácida de los productos de la sulfonación. También son adecuados los alcanosulfonatos, que se obtienen a partir de alcanos con 12 hasta 18 átomos de carbono, por ejemplo, mediante sulfocloración o mediante sulfoxidación con hidrólisis o bien neutralización subsiguiente. Del mismo modo son adecuados los ésteres de los ácidos α -sulfograsos (ésteresulfonatos), por ejemplo los ésteres de metilo α -sulfonados de los ácidos grasos de coco, de semillas de palma o de sebo, hidrogenados.

Otros tensioactivos aniónicos adecuados son los ésteres de glicerina de los ácidos grasos, sulfonados. Se entenderá por ésteres de glicerina de los ácidos grasos los monoésteres, los diésteres y los triésteres así como sus mezclas, como las que se obtienen en la fabricación por esterificación de una monoglicerina con 1 hasta 3 moles de ácido graso o en la transesterificación de los triglicéridos con 0,3 hasta 2 moles de glicerina. Los ésteres de glicerina de los ácidos grasos, sulfonados, preferentes son, en este caso, los productos de sulfonación de los ácidos grasos saturados, con 6 hasta 22 átomos de carbono, por ejemplo del ácido caprónico, del ácido caprílico, del ácido caprínico, del ácido mirístico, del ácido láurico, del ácido palmítico, del ácido esteárico o del ácido behénico.

Como sulfatos de alqu(en)ilo serán preferentes las sales alcalinas y, especialmente, las sales de sodio de los semiésteres del ácido sulfúrico con alcoholes grasos con 12 hasta 18 átomos de carbono, por ejemplo constituidos por

los alcoholes grasos de coco, los alcoholes grasos de sebo, el alcohol laurílico, el alcohol miristílico, el alcohol cetílico o el alcohol estearílico o de los oxoalcoholes con 10 hasta 20 átomos de carbono y aquellos semiésteres de alcoholes secundarios con estas longitudes de la cadena. De igual modo son preferentes los sulfatos de alqu(en)ilo con las longitudes de las cadenas citadas, que contengan un resto alquilo de cadena lineal sintético, fabricado sobre la base petroquímica, que tengan un comportamiento a la degradación similar al de los compuestos adecuados a base de materias primas de la química de grasas. Desde el punto de vista industrial para el lavado son preferentes los sulfatos de alquilo con 12 hasta 16 átomos de carbono y los sulfatos de alquilo con 12 hasta 15 átomos de carbono así como los sulfatos de alquilo con 14 hasta 15 átomos de carbono. De igual modo, son tensioactivos aniónicos adecuados los sulfatos de 2,3-alquilo, que pueden ser preparados, por ejemplo, de conformidad con las memorias descriptivas de las patentes norteamericanas US 3,234,258 o 5,075,041 y que pueden ser obtenidos como productos comerciales de la firma Shell Oil Company bajo la denominación DAN®.

Del mismo modo son adecuados los monoésteres del ácido sulfúrico de los alcoholes con 7 hasta 21 átomos de carbono de cadena lineal o de cadena ramificada, etoxilados con 1 hasta 6 moles de óxido de etileno, tales como los alcoholes con 9 a 11 átomos de carbono ramificados con 2-metilo con un promedio de 3,5 moles de óxido de etileno (EO) o los alcoholes grasos con 12 hasta 18 átomos de carbono con 1 hasta 4 EO. Éstos se emplearán en los agentes de limpieza únicamente en cantidades relativamente pequeñas, debido a su elevado comportamiento a la formación de espuma, por ejemplo en cantidades comprendida entre un 1 y un 5% en peso.

Otros tensioactivos aniónicos adecuados son también las sales de los ácidos alquilsulfosuccínicos, que se denominan también como sulfosuccinatos o como ésteres del ácido sulfosuccínico y que representan monoésteres y/o diésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes, preferentemente con alcoholes grasos y, especialmente, con alcoholes grasos etoxilados. Los sulfosuccinatos preferentes contienen restos de alcoholes grasos con 8 hasta 18 átomos de carbono o mezclas formadas por los mismos. Son especialmente preferentes los sulfosuccinatos que contengan un resto de alcohol graso, que se derive de alcoholes grasos etoxilados, que considerados en sí mismos sean tensioactivos no iónicos (para la descripción véase más abajo). En este caso son especialmente preferentes, a su vez, los sulfosuccinatos, cuyos restos de alcohol graso se derivan de alcoholes grasos etoxilados con una distribución estrecha de los homólogos. Del mismo modo, es posible, también, emplear ácidos alqu(en)ilsuccínicos preferentemente con 8 hasta 18 átomos de carbono en la cadena de alqu(en)ilo o sus sales.

Como otros tensioactivos aniónicos entran en consideración especialmente los jabones. Son adecuados los jabones de ácidos grasos saturados, tales como las sales del ácido láurico, del ácido mirístico, del ácido palmítico, del ácido esteárico, del ácido erúico hidrogenado y del ácido behénico así como, especialmente, las mezclas de jabones derivadas de los ácidos grasos naturales, tales como los ácidos grasos de coco, de semillas de palma o de sebo.

Los tensioactivos aniónicos con inclusión de los jabones pueden presentarse en forma de sus sales de sodio, de potasio o de amonio así como en forma de sales solubles de bases orgánicas, tales como la monoetanolamina, la dietanolamina o la trietanolamina. Preferentemente los tensioactivos aniónicos se presentan en forma de sus sales de sodio o de potasio, especialmente en forma de sus sales de sodio.

En el ámbito de la presente invención son preferentes los granulados de tensioactivos que contengan desde un 5 hasta un 50% en peso, de manera preferente desde un 7,5 hasta un 40% en peso y especialmente desde un 10 hasta un 30% en peso de uno o de varios tensioactivos, referido, respectivamente, al granulado.

Para la elección de los tensioactivos aniónicos, que son empleados, no se oponen condiciones marco, que deban ser respetadas, en cuanto a la libertad de formulación. Sin embargo, los granulados tensioactivos, preferentes, presentan un contenido en jabones que se eleva hasta el 0,2% en peso, con relación al peso total del cuerpo moldeado de los agentes de lavado y de limpieza, fabricados en la etapa d). En este caso, los tensioactivos aniónicos, a ser empleados de manera preferente son los bencenosulfonatos de alquilo y los sulfatos de los alcoholes grasos, conteniendo los cuerpos moldeados de los agentes de lavado y de limpieza, preferentes, desde un 2 hasta un 20% en peso, de manera preferente desde un 2,5 hasta un 15% en peso y, de manera especial, desde un 5 hasta un 10% en peso de uno o de varios sulfatos de alcoholes grasos, respectivamente referido al peso del cuerpo moldeado de los agentes de lavado y de limpieza.

Cuando se formulen las tabletas, de conformidad con la invención, en forma de agentes para el fregado a máquina de la vajilla, éstas contendrán, de manera preferente, no solamente cantidades subordinadas de tensioactivos aniónicos, sino que contendrán, fundamentalmente, tensioactivos no iónicos.

Como tensioactivos no iónicos se emplearán, preferentemente, alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados, especialmente primarios con, preferentemente, 8 hasta 18 átomos de carbono y en promedio 1 hasta 12 moles de óxido de etileno (EO) por mol de alcohol, en los que el resto alcohólico puede ser lineal o puede estar ramificado por metilo en la posición 2, o bien puede contener en mezcla restos lineales y ramificados con metilo de tal manera que esté presente usualmente un resto de oxoalcohol. Sin embargo son especialmente preferentes los alcoholetoxilatos con restos lineales procedentes de alcoholes de origen natural con 12 hasta 18 átomos de carbono, por ejemplo de alcohol de coco, de palma, de grasa de sebo o alcohol olefílico y, en promedio, 2 hasta 8 EO por mol de alcohol. A los alcoholes etoxilados preferentes pertenecen, por ejemplo, los alcoholes con 12 hasta 14 átomos de carbono con 3 EO o con 4 EO, los alcoholes con 9 hasta 11 átomos de carbono con 7 EO, los alcoholes con 13 hasta 15 átomos de carbono con 3 EO, con 5 EO, con 7 EO o con 8 EO, los alcoholes con 12 hasta 18 átomos de carbono con 3 EO, con 5 EO o con 7 EO y mezclas de los mismos, tales como mezclas formadas por alcoholes con 12 a 14 átomos

ES 2 295 912 T3

de carbono con 3 EO y alcoholes con 12 a 18 átomos de carbono con 5 EO. Los grados de etoxilación indicados representan valores estadísticos medios, que pueden ser un número entero o un número fraccionario para un producto especial. Los alcoholetoxilatos preferentes presentan una distribución constreñida de los homólogos (narrow range ethoxylates, NRE). Además de estos tensioactivos no iónicos pueden emplearse también alcoholes grasos con más de 12 EO. Ejemplos a este respecto son alcoholes grasos de sebo con 14 EO, con 25 EO, con 30 EO o con 40 EO.

De igual modo, pueden emplearse a título de otros tensioactivos no iónicos, también, los alquilmlicósidos de la fórmula general $RO(G)_x$, en la que R significa un resto alifático, primario, de cadena lineal o de cadena ramificada con metilo, especialmente ramificado con metilo en la posición 2, con 8 hasta 22, preferentemente con 12 hasta 18 átomos de carbono y G es el símbolo que significa una unidad de glicosa con 5 o con 6 átomos de carbono, preferentemente significa glucosa. El grado de oligomerización x, que indica la distribución de los monoglicósidos y de los oligoglicósidos, es un número arbitrario comprendido entre 1 y 10; preferentemente x se encuentra comprendido entre 1,2 y 1,4.

Otra clase de tensioactivos no iónicos, que se emplean de manera preferente, que se emplean bien como único tensioactivo no iónico o bien en combinación con otros tensioactivos no iónicos, está constituida por los ésteres de alquilo de los ácidos grasos alcoxilados, de manera preferente etoxilados o propoxilados, de manera preferente con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena alquilo.

También pueden ser adecuados los tensioactivos no iónicos del tipo de los óxidos de amina, especialmente los óxidos de N-cocoalquil-N,N-dimetilamina y los óxidos de N-seboalquil-N,N-dihidroxietilamina, y del tipo de las alcanolamidas de los ácidos grasos. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos no se encuentra, preferentemente, por encima de la de los alcoholes grasos etoxilados, especialmente no es mayor que la mitad de los mismos.

Otros tensioactivos adecuados son las amidas de los ácidos polihidroxigrasos de la fórmula,



en la que RCO significa un resto acilo alifático con 6 hasta 22 átomos de carbono, R^1 significa hidrógeno, un resto alquilo o hidroxialquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono y [Z] significa un resto polihidroxialquilo lineal o ramificado con 3 hasta 10 átomos de carbono y con 3 hasta 10 grupos hidroxilo. Las amidas de los ácidos polihidroxigrasos están constituidas por productos conocidos que, usualmente, pueden obtenerse por aminación por reducción de un azúcar reductor con amoníaco, con una alquilamina o con una alcanolamina y subsiguiente acilación con un ácido graso, con un éster de alquilo de ácido graso o con un cloruro de ácido graso.

Al grupo de las amidas de los ácidos polihidroxigrasos pertenecen, también, los compuestos de la fórmula,



en la que R significa un resto alquilo o alqueno lineal o ramificado con 7 hasta 12 átomos de carbono, R^1 significa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo con 2 hasta 8 átomos de carbono y R^2 significa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico o significa un resto arilo o un resto oxi-alquilo con 1 hasta 8 átomos de carbono, siendo preferentes los restos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o los restos fenilo y [Z] significa un resto polihidroxialquilo lineal, cuya cadena alquilo está substituida con, al menos, dos grupos hidroxilo, o derivados alcoxilados, preferentemente etoxilados o propoxilados de estos restos.

Preferentemente, [Z] se obtiene mediante aminación por reducción de un azúcar reductor, por ejemplo la glucosa, la fructosa, la maltosa, la lactosa, la galactosa, la manosa o la xilosa. Los compuestos substituidos por N-alcoxi o por N-ariloxi pueden transformarse mediante reacción con ésteres de metilo de los ácidos grasos en presencia de un alcóxido a modo de catalizador para dar las amidas de los ácidos polihidroxigrasos deseadas.

Como tensioactivos preferentes se emplearán los tensioactivos no iónicos, que formen poca espuma. De una manera especialmente preferente, los agentes de limpieza, de conformidad con la invención, para el fregado a máquina de la vajilla, contienen tensioactivos no iónicos, de manera especial tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados. Como tensioactivos no iónicos se emplearán, preferentemente, alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados, especialmente primarios con, preferentemente, 8 hasta 18 átomos de carbono y en promedio 1 hasta 12 moles de óxido de etileno (EO) por mol de alcohol, en los que el resto alcohólico puede ser lineal o puede estar ramificado por metilo en la posición 2, o bien puede contener en mezcla restos lineales y ramificados con metilo,

de tal manera que esté presente usualmente un resto de oxoalcohol. Sin embargo son especialmente preferentes los alcoholetoxilatos con restos lineales procedentes de alcoholes de origen natural con 12 hasta 18 átomos de carbono, por ejemplo de alcohol de coco, de palma, de grasa de sebo o alcohol oleílico y, en promedio, 2 hasta 8 EO por mol de alcohol. A los alcoholes etoxilados preferentes pertenecen, por ejemplo, los alcoholes con 12 hasta 14 átomos de carbono con 3 EO o con 4 EO, los alcoholes con 9 hasta 11 átomos de carbono con 7 EO, los alcoholes con 13 hasta 15 átomos de carbono con 3 EO, con 5 EO, con 7 EO o con 8 EO, los alcoholes con 12 hasta 18 átomos de carbono con 3 EO, con 5 EO o con 7 EO y mezclas de los mismos, tales como mezclas formadas por alcoholes con 12 a 14 átomos de carbono con 3 EO y alcoholes con 12 a 18 átomos de carbono con 5 EO. Los grados de etoxilación indicados representan valores estadísticos medios, que pueden ser un número entero o un número fraccionario para un producto especial. Los alcoholetoxilatos preferentes presentan una distribución estrecha de los homólogos (narrow range ethoxylates, NRE). Además de estos tensioactivos no iónicos pueden emplearse también alcoholes grasos con más de 12 EO. Ejemplos a este respecto son alcoholes grasos de sebo con 14 EO, con 25 EO, con 30 EO o con 40 EO.

Los agentes, especialmente preferentes de conformidad con la invención, son aquellos que contienen un tensioactivo no iónico, que presente un punto de fusión por encima de la temperatura ambiente. Por lo tanto los agentes para el fregado de la vajilla preferentes se caracterizan porque contienen uno o varios tensioactivos no iónicos con un punto de fusión por encima de 20°C, preferentemente por encima de 25°C, de forma especialmente preferente entre 25 y 60°C y, especialmente, entre 26,6 y 43,3°C.

Los tensioactivos no iónicos adecuados, que presentan puntos de fusión o bien de reblandecimiento en el intervalo de temperaturas citado, son, por ejemplo, tensioactivos no iónicos generadores de poca espuma, que pueden ser sólidos o altamente viscosos a temperatura ambiente. Cuando se utilicen tensioactivos no iónicos altamente viscosos a temperatura ambiente, será preferente que éstos presenten una viscosidad por encima de 20 Pas, preferentemente por encima de 35 Pas y, especialmente, por encima de 40 Pas. También son preferentes los tensioactivos no iónicos que tienen una consistencia de tipo céreo a temperatura ambiente.

De manera preferente, los tensioactivos no iónicos, a ser empleados, que son sólidos a temperatura ambiente, proceden del grupo de los tensioactivos no iónicos alcóxilados, especialmente de los alcoholes primarios etoxilados y mezclas de estos tensioactivos con tensioactivos constituidos por una estructura más complicada tales como los tensioactivos de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (PO/EO/PO). Tales tensioactivos no iónicos (PO/EO/PO) se caracterizan, de igual modo, por un buen control de la espuma.

En una forma preferente de realización de la presente invención, el tensioactivo no iónico con un punto de fusión por encima de la temperatura ambiente, es un tensioactivo no iónico, etoxilado, que ha sido producido a partir de la reacción de un monohidroxicanol o de un alquilfenol con 6 hasta 20 átomos de carbono con, preferentemente, al menos 12 moles, de forma especialmente preferente al menos con 15 moles, de forma especialmente preferente al menos con 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol o bien de alquilfenol.

Un tensioactivo no iónico a ser empleado de forma especialmente preferente, sólido a temperatura ambiente, se obtiene a partir de un alcohol graso de cadena lineal con 16 a 20 átomos de carbono (alcoholes con 16 a 20 átomos de carbono), preferentemente a partir de un alcohol con 18 átomos de carbono y, al menos, 12 moles, preferentemente, al menos, 15 moles y, especialmente, al menos 20 moles de óxido de etileno. En este caso son especialmente preferentes los denominados "narrow range ethoxylates" (véase más arriba).

Así pues, los agentes para el fregado de la vajilla, especialmente preferentes de conformidad con la invención, contienen uno o varios tensioactivos no iónicos etoxilados que se ha/han obtenido a partir de monohidroxicanoles con 6 hasta 20 átomos de carbono o de alquilfenoles con 6 hasta 20 átomos de carbono o de alcoholes grasos con 16 hasta 20 átomos de carbono y más de 12 moles, preferentemente más de 15 moles y, de manera especial, más de 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

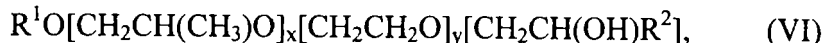
De igual modo, el tensioactivo no iónico, sólido a temperatura ambiente, tiene en la molécula, de manera preferente, unidades de óxido de propileno. Preferentemente tales unidades de PO constituyen hasta un 25% en peso, de forma especialmente preferente hasta un 20% en peso y, especialmente, hasta un 15% en peso del peso molecular total del tensioactivo no iónico. Los tensioactivos no iónicos especialmente preferentes son los monohidroxicanoles o los alquilfenoles etoxilados, que presenten, además, unidades copolimerizadas en bloque de polioxietileno-polioxipropileno. La parte alcohólica o bien alquilfenólica de tales moléculas de tensioactivos no iónicos supone en este caso preferentemente más del 30% en peso, de forma especialmente preferente más del 50% en peso y, especialmente, más del 70% en peso del peso molecular total de tales tensioactivos no iónicos. Los agentes para el fregado de la vajilla preferentes se caracterizan porque contienen tensioactivos no iónicos etoxilados y propoxilados, en los que las unidades de óxido de propileno en la molécula suponen hasta un 25% en peso, de manera preferente hasta un 20% en peso y, de manera especial, hasta un 15% en peso del peso molecular total del tensioactivo no iónico.

Otros tensioactivos no iónicos, a ser empleados de forma especialmente preferente, con puntos de fusión por encima de la temperatura ambiente, contienen desde un 40 hasta un 70% en peso de una mixtura de polímeros bloque de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno, que contiene un 75% en peso de un copolímero bloque inverso de polioxietileno y de polioxipropileno con 17 moles de óxido de etileno y 44 moles de óxido de propileno y un 25% en peso de un copolímero bloque de polioxietileno y de polioxipropileno, iniciado con trimetilolpropano y que contiene 24 moles de óxido de etileno y 99 moles de óxido de propileno por mol de trimetilolpropano.

ES 2 295 912 T3

Los tensioactivos no iónicos, que pueden ser empleados de forma especialmente preferente, pueden ser adquiridos, por ejemplo, bajo el nombre Poly Tergent® SLF-18 de la firma Olin Chemicals.

Otro agente preferente para el fregado de la vajilla, de conformidad con la invención, contiene tensioactivos no iónicos de la fórmula (VI)



en la que R^1 significa un resto hidrocarbonado lineal o ramificado, alifático, con 4 hasta 18 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R^2 significa un resto hidrocarbonado lineal o ramificado con 2 hasta 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y x significa valores comprendidos entre 0,5 y 1,5 y y significa un valor de 15 como mínimo.

Otros tensioactivos no iónicos, que puede ser empleados de manera preferente, son los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) cerrados en los grupos extremos, de la fórmula



en la que R^1 y R^2 significan restos hidrocarbonados lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 1 hasta 30 átomos de carbono, R^3 significa H o un resto metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x significa valores comprendidos entre 1 y 30, k y j significan valores comprendidos entre 1 y 12, preferentemente comprendidos entre 1 y 5. Cuando el valor de x sea ≥ 2 , cada R^3 podrá ser diferente en la fórmula precedentemente indicada. Preferentemente R^1 y R^2 son restos hidrocarbonados lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 6 hasta 22 átomos de carbono, siendo especialmente preferentes los restos con 8 hasta 18 átomos de carbono. Los significados preferentes para R^3 son H, $-CH_3$ o $-CH_2CH_3$. Los valores especialmente preferentes para x se encuentran en el intervalo desde 1 hasta 20, especialmente desde 6 hasta 15.

Tal como se ha descrito precedentemente, cada R^3 puede ser diferente en la fórmula precedentemente indicada, en el caso en que se cumpla que $x \geq 2$. En este caso pueden variar las unidades de óxido de alquileo situadas en el interior de los corchetes. Si, por ejemplo, x significa 3, el resto R^3 podrá elegirse para formar unidades de óxido de etileno ($R^3 = H$) o unidades de óxido de propileno ($R^3 = CH_3$), que pueden encontrarse en cualquier orden sucesivo, por ejemplo, (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) y (PO)(PO)(PO). En este caso se ha elegido, de manera ejemplificativa, el valor 3 para x y puede ser perfectamente mayor, aumentando la amplitud de las variaciones a medida que aumentan los valores de x incluyéndose, por ejemplo, un elevado número de grupos (EO) con un pequeño número de grupos (PO), y a la inversa.

Los alcoholes poli(oxialquilados) cerrados en los grupos extremos, especialmente preferentes, de la fórmula precedentemente indicada, presentan valores de $k = 1$ y $j = 1$ de manera que la fórmula anterior se simplifica a



En la fórmula citada en último lugar, R^1 , R^2 y R^3 tienen el significado precedentemente definido y x significa números desde 1 hasta 30, preferentemente desde 1 hasta 20 y, especialmente, desde 6 hasta 18. Son especialmente preferentes los tensioactivos en los cuales los restos R^1 y R^2 presenten desde 9 hasta 14 átomos de carbono, R^3 signifique H y x tome valores desde 6 hasta 15.

Si se combinan las explicaciones citadas en último lugar, serán preferentes agentes para el fregado de la vajilla, de conformidad con la invención, que contengan tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) cerrados en los grupos extremos, de la fórmula

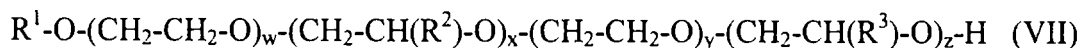


en la que R^1 y R^2 significan restos hidrocarbonados, lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, con 1 hasta 30 átomos de carbono, R^3 significa H o un resto metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x significa valores comprendidos entre 1 y 30, k y j significan valores comprendidos entre 1 y 12, preferentemente comprendidos entre 1 y 5, siendo especialmente preferentes los tensioactivos del tipo



en los que x significa números desde 1 hasta 30, preferentemente desde 1 hasta 20 y, especialmente, desde 6 hasta 18.

Como tensioactivos no iónicos, especialmente preferentes, se han acreditado, en el ámbito de la presente invención, los tensioactivos con baja generación de espuma, que presenten unidades de óxido de etileno y unidades de óxidos de alquileo alternantes. Entre éstos son preferentes, a su vez, los tensioactivos con bloques formados por EO-AO-EO-AO, estando enlazados entre sí respectivamente desde uno hasta diez grupos de EO o bien de AO, antes que se presente un bloque formado por los otros grupos respectivos. En este caso son preferentes los agentes para el fregado a máquina de la vajilla, de conformidad con la invención, que contengan como uno o varios tensioactivos no iónicos, aquellos tensioactivos de la fórmula general (VII)



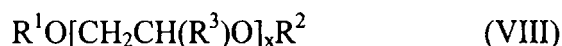
en la que R^1 significa un resto alquilo o alquenilo con 6 hasta 24 átomos de carbono de cadena lineal o de cadena ramificada, saturado o monoinsaturado o bien poliinsaturado; eligiéndose cada grupo R^2 o bien R^3 , independientemente entre sí, entre $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$ y los índices w , x , y , z significan, independientemente entre sí, números enteros desde 1 hasta 6.

Los tensioactivos no iónicos preferentes de la fórmula VII pueden prepararse por medio de procedimientos conocidos a partir de los alcoholes correspondientes R^1-OH y de óxido de etileno o bien de óxido de alquileo. El resto R^1 en la fórmula VII precedente puede variar según el origen del alcohol. Cuando se utilicen fuentes naturales, el resto R^1 presentará un número par de átomos de carbono y , por regla general, no estará ramificado, siendo preferentes los restos lineales de alcoholes de origen natural con 12 hasta 18 átomos de carbono, por ejemplo, elegidos entre el alcohol de coco, el alcohol de palma, el alcohol de grasa de sebo o el alcohol oleílico. Los alcoholes accesibles a partir de fuentes sintéticas son, por ejemplo, los alcoholes de Guerbet o restos ramificados por metilo en la posición 2 o bien restos lineales y ramificados por metilo en mezcla, como los que se presentan usualmente en los restos de los oxoalcoholes. Independientemente del tipo del alcohol empleado para la obtención de los tensioactivos no iónicos contenidos en los agentes, de conformidad con la invención, son preferentes aquellos agentes para el fregado a máquina de la vajilla, de conformidad con la invención, en los cuales R^1 , en la fórmula VII, signifique un resto alquilo con 6 hasta 24, preferentemente con 8 hasta 20, de forma especialmente preferente con 9 hasta 15 y, especialmente, con 9 hasta 11 átomos de carbono.

Como unidades de óxidos de alquileo, que están contenidos alternativamente con relación a la unidad de óxido de etileno en los tensioactivos no iónicos preferentes, entra en consideración, además del óxido de propileno, especialmente el óxido de butileno. Sin embargo son adecuados también otros óxidos de alquileo, en los cuales R^2 o bien R^3 se eligen independientemente entre sí entre $-CH_2CH_2-CH_3$ o bien $-CH(CH_3)_2$. Los agentes preferentes para el fregado a máquina de la vajilla se caracterizan porque R^2 o bien R^3 significan un resto $-CH_3$, tomando w y x , independientemente entre sí, valores de 3 o 4 y tomando y , así como z , valores, independientemente entre sí, de 1 o 2.

En resumen, son preferentes, para el empleo en los agentes, de conformidad con la invención, especialmente los tensioactivos no iónicos que presenten un resto alquilo con 9 hasta 15 átomos de carbono con 1 hasta 4 unidades de óxido de etileno, seguido de 1 hasta 4 unidades de óxido de propileno, seguido de 1 hasta 4 unidades de óxido de etileno, seguido de 1 hasta 4 unidades de óxido de propileno. Estos tensioactivos presentan en solución acuosa la baja viscosidad, exigida, y pueden ser empleados, de conformidad con la invención, de una manera especialmente preferente.

Otros tensioactivos no iónicos, que puede ser empleados de manera preferente son los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) cerrados en los grupos extremos, de la fórmula (VIII)



en la que R^1 significa restos hidrocarbonados, lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, con 1 hasta 30 átomos de carbono, R^2 significa restos hidrocarbonados, lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, con 1 hasta 30 átomos de carbono, que presentan, preferentemente, entre 1 y 5 grupos hidroxilo y que están funcionalizados preferentemente, además, con un grupo éter, R^3 significa H o un resto metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x significa valores comprendidos entre 1 y 40.

En el caso de los tensioactivos no iónicos, especialmente preferentes, de la fórmula precedente (VIII), R^3 significa H. En el caso de los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) resultantes, cerrados en los grupos extremos, de la fórmula (IX)



son especialmente preferentes aquellos tensioactivos no iónicos en los cuales R^1 significa restos hidrocarbonados lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, con 1 hasta 30 átomos de carbono, preferentemente con 4 hasta 20 átomos de carbono, R^2 significa restos hidrocarbonados lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, con 1 hasta 30 átomos de carbono, que presentan, preferentemente, entre 1 y 5 grupos hidroxilo y x significa valores comprendidos entre 1 y 40.

ES 2 295 912 T3

Especialmente, serán preferentes aquellos tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados), cerrados en los grupos extremos, que, según la fórmula (X)



además de un resto R^1 , que significa restos hidrocarbonados lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 1 hasta 30 átomos de carbono, preferentemente con 4 hasta 20 átomos de carbono, presenten, además, un resto hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático con 1 hasta 30 átomos de carbono R^2 , que sea contiguo a un grupo intermedio monohidroxilado $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-$. En esta fórmula x significa un valor comprendido entre 1 y 40. Tales tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) cerrados en los grupos extremos pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de un epóxido situado en el extremo de la fórmula $\text{R}^2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ con un alcohol etoxilado de la fórmula $\text{R}^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_{x-1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Las longitudes indicadas de las cadenas carbonadas, así como los grados de etoxilación o bien los grados de alcoxilación de los tensioactivos no iónicos, precedentemente citados, representan valores medios estadísticos que para un producto especial pueden ser un número entero o un número fraccionario. Debido al procedimiento de fabricación los productos comerciales de las fórmulas citadas, no están constituidos, en la mayoría de los casos, por un representante individual, sino que son mezclas, con lo cual se obtienen valores medios tanto para las longitudes de las cadenas carbonadas como también para los grados de etoxilación o bien para los grados de alcoxilación y como consecuencia pueden proporcionar números fraccionarios.

Otra clase de tensioactivos no iónicos, que puede ser empleada de manera ventajosa, está constituida por los alquilpoliglicósidos (APG). Los alquilpoliglicósidos, que pueden ser empleados, cumplen la fórmula general $\text{RO}(\text{G})_z$, en la que R significa un resto alifático, lineal o ramificado, en especial ramificado con metilo en la posición 2, saturado o insaturado, con 8 hasta 22, preferentemente 12 hasta 18 átomos de carbono, y G es el símbolo que significa una unidad glicosa con 5 o 6 átomos de carbono, preferentemente significa glucosa. El grado de glicosidación z se encuentra comprendido, en este caso, entre 1,0 y 4,0 y, de manera preferente se encuentra comprendido entre 1,0 y 2,0 y, de manera especial, se encuentra comprendido entre 1,1 y 1,4.

De manera preferente, se emplearán alquilpoliglucósidos lineales, es decir alquilpoliglicósidos, en los que el resto de poliglicosilo sea un resto de glucosa y el resto alquilo sea un resto n -alquilo.

Los granulados de tensioactivos pueden contener, de manera preferente, alquilpoliglicósidos, siendo preferentes los contenidos en APG por encima de un 0,2% en peso, referido al conjunto del cuerpo moldeado. Los cuerpos moldeados de los agentes de lavado y de limpieza, especialmente preferentes, contienen los APG en cantidades comprendidas entre un 0,2 y un 10% en peso, de manera preferente entre un 0,2 y un 5% en peso y, de manera especial, entre un 0,5 y un 3% en peso.

También pueden ser adecuados los tensioactivos no iónicos del tipo de los óxidos de amina, por ejemplo, el óxido de N -cocoalquil- N,N -dimetilamina y el óxido de N -seboalquil- N,N -dihidroxietilamina, y las alcanolamidas de los ácidos grasos. Preferentemente, la cantidad de estos tensioactivos no iónicos no es mayor que la de los alcoholes grasos etoxilados, en especial no es mayor que la mitad de la misma.

Con independencia de que se utilicen tensioactivos aniónicos o no iónicos o mezclas formadas por estas clases de tensioactivos así como, en caso dado, tensioactivos anfóteros o catiónicos en el granulado de tensioactivo, son preferentes, de conformidad con la invención, aquellos procedimientos según los cuales el contenido en tensioactivo del granulado que contiene tensioactivo esté comprendido entre un 5 y un 60% en peso, de manera preferente entre un 10 y un 50% en peso y, de manera especial, entre un 15 y un 40% en peso, respectivamente referido al granulados de tensioactivo.

El granulado de tensioactivo puede ser empleado en los cuerpos moldeados de los agentes de lavado y de limpieza en cantidades variables. En este caso son preferentes aquellos procedimientos, de conformidad con la invención, en los que la proporción del granulado, que contiene tensioactivo en los cuerpos moldeados de los agentes de lavado y de limpieza esté comprendida entre un 40 y un 95% en peso, de manera preferente comprendida entre un 45 y un 85% en peso y, de manera especial, entre un 55 y un 75% en peso, respectivamente referido al peso del cuerpo moldeado de los agentes de lavado y de limpieza. Tal como se ha citado ya precedentemente, las tabletas de los agentes de limpieza para el fregado a máquina de la vajilla contienen, de manera usual, únicamente pequeñas cantidades de tensioactivos de tal manera, que las indicaciones precedentes no son válidas para esta clase de tabletas de los agentes de limpieza.

Además de las sustancias con actividad de lavado, los productos estructurantes son los componentes más importantes de los agentes de lavado y de limpieza. En los granulados de tensioactivos o cuando no se utilicen granulados de tensioactivos como parte integrante de la mezcla previa, pueden estar contenidos todos los productos estructurantes usualmente empleados en los agentes de lavado y de limpieza, es decir, de manera especial, las zeolitas, los silicatos, los carbonatos, los adyuvantes orgánicos y -cuando no existan reparos ecológicos contra su empleo- incluso los fosfatos.

ES 2 295 912 T3

Los silicatos de sodio cristalinos, estratificados, adecuados, tienen la fórmula general $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot\text{H}_2\text{O}$, en la que M significa sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 4 e y es un número de 0 a 20, y los valores preferentes para x son 2, 3 o 4. Los silicatos cristalinos estratificados, preferentes, de la fórmula indicada, son aquellos en los cuales M es sodio y x toma los valores 2 o 3. Especialmente se prefieren tanto los β - como también los δ -disilicatos de sodio

5 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot\text{yH}_2\text{O}$.

También pueden utilizarse los silicatos amorfos de sodio con un módulo $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ de 1:2 a 1:3,3, preferentemente de 1:2 a 1:2,8 y especialmente de 1:2 a 1:2,6, que sean de disolución retardada y que presenten propiedades secundarias de lavado. En este caso, el retardo en la disolución, frente a los silicatos de sodio amorfos tradicionales, puede haber sido producido de diferentes maneras, por ejemplo, por medio del tratamiento superficial, el amasado, la compactación/compresión o por medio de un sobresecaado. En el ámbito de la presente invención, se entenderá por la expresión “amorfo” también “amorfo para los rayos X”. Esto significa que los silicatos, en el caso de experimentos de difracción de rayos X, no proporcionan reflexiones nítidas de los rayos X, como las que son típicas para las sustancias cristalinas, sino que, a lo sumo, presentan uno o varios máximos de la radiación de rayos X dispersada, que presentan una anchura del ángulo de difracción de varias unidades de grados. Sin embargo, pueden conseguirse, incluso muy bien, buenas propiedades de adyuvante, si las partículas de silicato proporcionan máximos de difracción poco claros o incluso nítidos en los experimentos de la difracción electrónica. Esto debe interpretarse de tal manera, que los productos microcristalinos presentan zonas con un tamaño desde 10 hasta algunos cientos de nm, siendo preferentes los valores hasta un máximo de 50 nm y especialmente de hasta un máximo de 20 nm. Tales silicatos, denominados amorfos a los rayos X, presentan, de igual modo, un retardo en cuanto a su disolución con respecto a los vidrios solubles tradicionales. Son especialmente preferentes los silicatos amorfos compactados/comprimidos, los silicatos amorfos amasados y los silicatos amorfos a los rayos X, sobresecaados.

Los agentes de lavado y de limpieza preferentes, en el ámbito de la presente invención, se caracterizan porque este o estos silicatos, de manera preferente los silicatos alcalinos, de manera especialmente preferente los silicatos alcalinos cristalinos o amorfos, están contenidos en cantidades comprendidas entre un 10 y un 60% en peso, de manera preferente comprendidas entre un 15 y un 50% en peso y, de manera especial, comprendidas entre un 20 y un 40% en peso, respectivamente referido al peso del agente de lavado o del agente de limpieza.

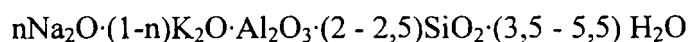
Cuando los agentes, de conformidad con la invención, se utilicen a título de agentes para el fregado a máquina de la vajilla, estos agentes contendrán, de manera preferente, al menos un silicato estratificado cristalino de la fórmula general $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot\text{yH}_2\text{O}$, en la que M significa sodio o hidrógeno, x es un número comprendido entre 1,9 y 22, de manera preferente comprendido entre 1,9 y 4 e y significa un número comprendido entre 0 y 33. Los silicatos estratificados cristalinos con la fórmula (1) son comercializados por la firma Clariant GmbH (Alemania) bajo el nombre comercial Na-SKS, por ejemplo Na-SKS-1 ($\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45}\cdot\text{xH}_2\text{O}$, quenaita), Na-SKS-2 ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot\text{xH}_2\text{O}$, magadiita), Na-SKS-3 ($\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17}\cdot\text{xH}_2\text{O}$) o Na-SKS-4 ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9\cdot\text{xH}_2\text{O}$, macatita).

Los agentes especialmente adecuados para las finalidades de la presente invención, son aquellos que contienen silicatos estratificados cristalinos, de la fórmula (1), en la que x significa 2. Entre éstos son adecuados, ante todo el Na-SKS-5 ($\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), el Na-SKS-7 ($\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, natrosilita), el Na-SKS-9 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$), el Na-SKS-10 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, canemita), el Na-SKS-11 ($\text{t-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) y el Na-SKS-13 (NaHSi_2O_5), pero, especialmente, el Na-SKS-6 ($\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$). Una recopilación sobre los silicatos estratificados cristalinos se encuentra, por ejemplo en el artículo que aparece en la publicación “Seifen-Öle-Fette-Wachse, año 116, Nr. 20/1990” en las páginas 805-808.

Los agentes para el fregado a máquina de la vajilla o los agentes auxiliares para el fregado a máquina de la vajilla presentan, en el ámbito de la presente solicitud, una proporción en peso de silicato estratificado cristalino de la fórmula (I) comprendida entre un 0,1 y un 20% en peso, de manera preferente comprendida entre un 0,2 y un 15% en peso y, de manera especial, comprendida entre un 0,4 y un 10% en peso, respectivamente referido al peso total de este agente. En particular, serán especialmente preferentes aquellos agentes para el fregado a máquina de la vajilla, que presenten un contenido en silicato total situado por debajo del 7% en peso, de manera preferente situado por debajo del 6% en peso, de manera preferente situado por debajo del 5% en peso, de forma especialmente preferente situado por debajo del 4% en peso, de forma muy especialmente preferente situado por debajo del 3% en peso y, en particular, situado por debajo del 2,5% en peso, estando constituido este silicato, con relación al peso total del silicato contenido, de manera preferente por, al menos, un 70% en peso, de manera preferente por, al menos, un 80% en peso y, de manera especialmente preferente por, al menos, un 90% en peso de silicato de la fórmula general $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot\text{yH}_2\text{O}$.

La zeolita utilizada, finamente cristalina, sintética y que contiene agua enlazada, es, preferentemente, la zeolita A y/o la zeolita P. Como zeolita P será especialmente preferente la zeolita MAP® (producto comercial de la firma Crosfield). Sin embargo, también es adecuada la zeolita X, así como las mezclas de las zeolitas A, X y/o P. Un producto que puede obtenerse comercialmente y utilizarse preferentemente en el ámbito de la presente invención, es también, por ejemplo, un producto cocrystalizado constituido por zeolita X y por zeolita A (aproximadamente 80% en peso de zeolita X), comercializado por la firma CONDEA Augusta S.p.A. bajo el nombre comercial VEGOBOND AX®, y que puede describirse por medio de la fórmula

65



La zeolita puede emplearse, en este caso, tanto a modo de producto estructurante en una mixtura en estado granulado así como, también a modo de un “empolvado” de toda la mezcla a ser prensada, utilizándose, por regla general, ambas vías para la incorporación de la zeolita en la mezcla previa. Las zeolitas adecuadas presentan un tamaño medio de partícula menor que $10\ \mu\text{m}$ (distribución de volumen; método de medición: Coulter Counter) y contienen preferentemente entre un 18 y un 22% en peso, especialmente entre un 20 y un 22% en peso de agua enlazada.

En caso deseado, puede incorporarse en la mezcla previa una cantidad adicional de zeolita, más allá de la cantidad de zeolita del tipo P y/o de zeolita del tipo X, aplicada a través del granulado de tensioactivos, añadiéndose zeolita a título de componente para la elaboración. La zeolita empleada, finamente cristalina, sintética y que contiene agua enlazada es, de manera preferente, una zeolita del tipo A, P, X o Y. Sin embargo, también son adecuadas la zeolita X así como las mezclas formadas por la zeolita A, X y/o P. Las zeolitas adecuadas presentan un tamaño medio de las partículas menor que $10\ \mu\text{m}$ (distribución en volumen; método de medición; Coulter Counter) y contienen, de manera preferente entre un 18 y un 22% en peso, de manera especial entre un 20 y un 22% en peso de agua enlazada.

Evidentemente, es posible también el empleo de los fosfatos conocidos en general como sustancias adyuvantes, en tanto en cuanto un empleo de este tipo no deba ser evitado por motivos ecológicos. Esto es válido, de manera especial, para el empleo del agente, de conformidad con la invención, a título de agente para el fregado a máquina de la vajilla, que es especialmente preferente en el ámbito de la presente solicitud. Entre la pluralidad de fosfatos adquiribles en el comercio han adquirido un gran significado los fosfatos de los metales alcalinos y han adquirido un significado especialmente preferente los trifosfatos de pentasodio y respectivamente de pentapotasio (tripolifosfato de sodio y respectivamente tripolifosfato de potasio) en la industria para los agentes de lavado y de limpieza.

El concepto de fosfatos de metales alcalinos abarca, en este caso, las sales de los metales alcalinos (especialmente de sodio y de potasio) de los diversos ácidos fosfóricos, entre los cuáles se puede distinguir entre el ácido metafosfórico $(\text{HPO}_3)_n$ y el ácido ortofosfórico H_3PO_4 además de representantes de mayor peso molecular. Los fosfatos reúnen en este caso varias ventajas en sí mismos: actúan como portadores de álcali, impiden los depósitos de cal sobre las partes de las máquinas o bien las incrustaciones de cal en los tejidos y contribuyen, además, a la potencia de limpieza.

El hidrógenofosfato de sodio, NaH_2PO_4 , existe en forma de dihidrato (densidad $1,91\ \text{gcm}^{-3}$, punto de fusión 60°C) y a modo de monohidrato (densidad $2,04\ \text{gcm}^{-3}$). Ambas sales son blancas, polvos muy fácilmente solubles en agua, que pierden el agua de cristalización por calentamiento y que se transforman a 200°C en el difosfato débilmente ácido (hidrógenodifosfato disódico, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), a temperaturas más elevadas en el trimetafosfato de sodio ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) y en la sal de Maddrell (véase más adelante). El NaH_2PO_4 tiene reacción ácida; se forma cuando se ajusta ácido fosfórico con lejía de hidróxido de sodio a un valor del pH de 4,5 y se pulveriza el caldo. El dihidrógenofosfato de potasio (fosfato de potasio primario o monobásico, bifosfato de potasio, KDP), KH_2PO_4 , es una sal blanca con una densidad de $2,33\ \text{gcm}^{-3}$, tiene un punto de fusión de 253°C [descomposición con formación de polifosfato de potasio $(\text{KPO}_3)_x$] y es fácilmente soluble en agua.

El hidrógenofosfato disódico (fosfato sódico secundario), Na_2HPO_4 , es una sal incolora, cristalina, muy fácilmente soluble en agua. Existe en estado anhidro y con 2 moléculas de agua (densidad $2,066\ \text{gcm}^{-3}$, pérdida de agua a 95°C), con 7 moléculas de agua (densidad $1,68\ \text{gcm}^{-3}$, punto de fusión 48°C con pérdida de 5 H_2O) y con 12 moléculas de agua (densidad $1,52\ \text{gcm}^{-3}$, punto de fusión 35°C con pérdida de 5 H_2O), a 100°C se vuelve anhidro y se transforma, por calentamiento más pronunciado, en el difosfato $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. El hidrógenofosfato disódico se prepara por neutralización de ácido fosfórico con solución de carbonato de sodio con empleo de fenolftaleína como indicador. El hidrógenofosfato dipotásico (fosfato de potasio secundario o dibásico), K_2HPO_4 , es una sal blanca, amorfa, que es fácilmente soluble en agua.

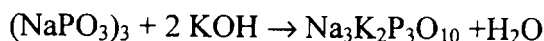
El fosfato trisódico, fosfato de sodio terciario, Na_3PO_4 , está constituido por cristales incoloros, que presentan, en forma de dodecahidrato, una densidad de $1,62\ \text{gcm}^{-3}$ y un punto de fusión de $73\text{--}76^\circ\text{C}$ (descomposición), a modo de decahidrato (lo que corresponde a un 19-20% de P_2O_5) un punto de fusión de 100°C y en forma anhidra (lo que corresponde a un 39-40% de P_2O_5), presenta una densidad de $2,536\ \text{gcm}^{-3}$. El fosfato trisódico es fácilmente soluble en agua con reacción alcalina y se prepara por concentración por evaporación de una solución formada exactamente por 1 mol de fosfato disódico y 1 mol de NaOH. El fosfato tripotásico (fosfato de potasio terciario o tribásico) K_3PO_4 , es un polvo blanco, granular, esparcible, con una densidad de $2,56\ \text{gcm}^{-3}$, tiene un punto de fusión de 1.340°C y es fácilmente soluble en agua con reacción alcalina. De manera ejemplificativa se forma por calentamiento de escoria de Thomas con carbón y sulfato de potasio. A pesar del precio mayor son preferentes muchas veces en la industria de los agentes de limpieza los fosfatos de potasio más fácilmente solubles, por lo tanto más activos, frente a los compuestos de sodio correspondientes.

El difosfato tetrasódico (pirofosfato de sodio), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existe en forma anhidra (densidad $2,534\ \text{gcm}^{-3}$, punto de fusión 988°C , también se ha dado con 880°C) y a modo de decahidrato (densidad $1,815\text{--}1,836\ \text{gcm}^{-3}$, punto de fusión 94°C con pérdida de agua). Ambas sustancias son cristales incoloros, solubles en agua con reacción alcalina. El $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ se forma por calentamiento de fosfato disódico a temperaturas de $> 200^\circ\text{C}$ o por reacción de ácido fosfórico con carbonato de sodio en proporción estequiométrica y eliminación del agua de la solución mediante pulverización. El decahidrato forma sales complejas con los metales pesados y con los formadores de la dureza y reduce, por lo tanto, la dureza del agua. El difosfato de potasio (pirofosfato de potasio), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existe en forma de trihidrato y representa un polvo incoloro, higroscópico, con una densidad de $2,33\ \text{gcm}^{-3}$, que es soluble en agua, siendo el pH de la solución al 1%, a 25°C , de 10,4.

Mediante condensación del NaH_2PO_4 o bien del KH_2PO_4 se forman fosfatos de sodio y de potasio de elevado peso molecular, entre los cuales pueden distinguirse representantes cíclicos, los metafosfatos de sodio o bien de potasio y tipos en forma de cadenas, los polifosfatos de sodio o bien de potasio. Especialmente se utiliza una gran cantidad de denominaciones para estos últimos: fosfato por fusión o por calcinación, sal de Graham, sal de Kurrol y de Maddrell.

Todos los fosfatos de sodio y de potasio superiores se denominan, en conjunto, fosfatos condensados.

El trifosfato pentasódico, industrialmente importante, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato de sodio), es una sal anhidra o que cristaliza con 6 H_2O , no higroscópica, blanca, soluble en agua de la fórmula general $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{O}]_n\text{Na}$ con $n=3$. A temperatura ambiente se disuelven, en 100 g de agua, aproximadamente 17 g, a 60°C , aproximadamente 20 g, a 100°C aproximadamente 32 g de la sal exenta de agua de cristalización; al cabo de un calentamiento de dos horas de la solución a 100°C se forma, por hidrólisis, aproximadamente un 8% de ortofosfato y un 15% de difosfato. En la fabricación del trifosfato pentasódico se hace reaccionar ácido fosfórico con solución de carbonato de sodio o con lejía de hidróxido de sodio en proporción estequiométrica y se libera la solución del agua, mediante pulverización. De manera similar a lo que ocurre en el caso de la sal de Graham y del difosfato de sodio, el trifosfato pentasódico disuelve muchos compuestos metálicos insolubles (también jabones de cal, etc.). El trifosfato pentapotásico, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato de potasio), se comercializa por ejemplo en forma de una solución al 50% en peso ($> 23\%$ de P_2O_5 , 25% de K_2O). Los polifosfatos de potasio encuentran una amplia aplicación en la industria de los agentes de lavado y de limpieza. De igual modo existen también tripolifosfatos de sodio y de potasio que igualmente pueden emplearse en el ámbito de la presente invención. Éstos se forman, por ejemplo, cuando se hidroliza con KOH el trimetafosfato de sodio:



Estos fosfatos pueden emplearse, de conformidad con la invención, exactamente igual que el tripolifosfato de sodio, el tripolifosfato de potasio o las mezclas de ambos, también pueden emplearse, de conformidad con la invención, mezclas de tripolifosfato de sodio y tripolifosfato de sodio y de potasio o mezclas constituidas por tripolifosfato de potasio y tripolifosfato de sodio y de potasio o mezclas constituidas por tripolifosfato de sodio y tripolifosfato de potasio y tripolifosfato de sodio y de potasio.

Los agentes, preferentes en el ámbito de la presente invención, se caracterizan porque contienen a este o a estos fosfatos, de manera preferente al o a los fosfatos de metales alcalinos, de manera especialmente preferente al trifosfato pentasódico o bien pentapotásico (tripolifosfato de sodio o bien de potasio), en cantidades comprendidas entre un 5 y un 80% en peso, de manera preferente comprendida entre un 15 y un 75% en peso y, de manera especial, comprendida entre un 20 y un 70% en peso, respectivamente referido al peso del agente de lavado o de limpieza.

En particular, son especialmente preferentes aquellos agentes, de conformidad con la invención, en los que la relación en peso entre el tripolifosfato de potasio, contenido en el agente, y el tripolifosfato de sodio sea mayor que 1 : 1, de manera preferente mayor que 2 : 1, con preferencia mayor que 5 : 1, de manera especialmente preferente mayor que 10 : 1 y, en particular, mayor que 20 : 1. En particular, serán especialmente preferentes aquellos agentes, de conformidad con la invención, que contengan, de manera exclusiva, tripolifosfato de potasio.

Otros productos estructurantes son los portadores de álcali. Como portadores de álcali se consideran, a título de ejemplo, los hidróxidos de los metales alcalinos, los carbonatos de los metales alcalinos, los bicarbonatos de los metales alcalinos, los sesquicarbonatos de los metales alcalinos, los silicatos alcalinos citados, los metasilicatos alcalinos y las mezclas de los productos precedentemente citados, empleándose preferentemente, en el sentido de esta invención, los carbonatos alcalinos, de manera especial el carbonato de sodio, el bicarbonato de sodio o el sesquicarbonato de sodio. Es especialmente preferente un sistema adyuvante que contenga una mezcla formada por tripolifosfato y por carbonato de sodio. De igual modo es especialmente preferente un sistema adyuvante que contenga una mezcla formada por tripolifosfato y por carbonato de sodio y por disilicato de sodio.

Los agentes de lavado y de limpieza especialmente preferentes contienen el o los carbonatos y/o el o los bicarbonatos, preferentemente los carbonatos alcalinos, de manera especialmente preferente el carbonato de sodio, en cantidades comprendidas entre un 2 y un 50% en peso, de manera preferente comprendida entre un 5 y un 40% en peso y, de manera especial, comprendida entre un 7,5 y un 30% en peso, respectivamente referido al peso del agente de lavado o de limpieza.

Como coadyuvantes orgánicos pueden utilizarse en los agentes de lavado y de limpieza, de conformidad con la invención, especialmente policarboxilatos/ácidos policarboxílicos, policarboxilatos polímeros, ácido asparagínico, poliactales, dextrinas, otros coadyuvantes orgánicos (véase lo expuesto posteriormente), así como fosfonatos. Estas clases de sustancias se describen a continuación.

Las sustancias estructurantes orgánicas empleables son, por ejemplo, los ácidos policarboxílicos que pueden utilizarse en forma de sus sales de sodio, entendiéndose por ácidos policarboxílicos aquellos ácidos carboxílicos que llevan más de una función ácida. Éstos son, por ejemplo, el ácido cítrico, el ácido adípico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido málico, el ácido tartárico, el ácido maleico, el ácido fumárico, los ácidos sacáricos, los ácidos aminocarboxílicos, el ácido nitrilotriacético (NTA), siempre que este tipo de uso no pueda rechazarse por motivos

ecológicos, así como mezclas de los mismos. Las sales preferidas son las sales de los ácidos policarboxílicos, tales como el ácido cítrico, el ácido adípico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido tartárico, los ácidos sacáricos y de mezclas de los mismos.

También pueden utilizarse los ácidos como tales. Además de su efecto de adyuvante, los ácidos tienen también típicamente la propiedad de un componente de acidificación y, con ello, sirven también para el ajuste de un valor de pH bajo y suave de los agentes de lavado y de los agentes de limpieza. En este caso deben citarse especialmente el ácido cítrico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido glucónico y mezclas arbitrarias de los mismos.

De igual modo, como adyuvante son adecuados los policarboxilatos polímeros, éstos son, por ejemplo, las sales de los metales alcalinos del ácido poliacrílico o del ácido polimetacrílico, por ejemplo aquellas con un peso molecular relativo de 500 a 70.000 g/mol.

En cuanto a los pesos moleculares indicados para los policarboxilatos polímeros se trata, en el sentido de este documento, de pesos moleculares M_w promedio en peso de la forma respectiva del ácido, que se determinaron básicamente mediante la cromatografía de permeación en gel (GPC), para lo cual se utilizó un detector de rayos UV. A este respecto, la medición se realizó frente a un patrón externo de ácido poliacrílico, que proporciona valores de peso molecular similares a los reales debido a su afinidad estructural con los polímeros analizados. Estos datos difieren marcadamente de los datos de pesos moleculares para los cuales se utiliza un patrón de ácidos poliestirenosulfónicos. Los pesos moleculares medidos frente a los ácidos poliestirenosulfónicos son en general marcadamente más altos que los pesos moleculares indicados en este documento.

Los polímeros adecuados son, especialmente, poliacrilatos, que presentan preferentemente un peso molecular de 2.000 a 20.000 g/mol. Debido a su mayor solubilidad, pueden ser preferentes, dentro de este grupo, a su vez los poliacrilatos de cadena corta, que presentan pesos moleculares desde 2.000 a 10.000 g/mol, y de forma especialmente preferente, desde 3.000 hasta 5.000 g/mol.

De igual modo, son adecuados los policarboxilatos copolímeros, de manera especial aquellos del ácido acrílico con el ácido metacrílico y del ácido acrílico o del ácido metacrílico con el ácido maleico. Se han acreditado, como especialmente adecuados, aquellos copolímeros del ácido acrílico con el ácido maleico que contengan desde un 50 hasta un 90% en peso de ácido acrílico y desde un 50 hasta un 10% en peso de ácido maleico. Su peso molecular relativo, con relación a los ácidos libres, está comprendido, en general, entre 2.000 y 70.000 g/mol, de manera preferente está comprendido entre 20.000 y 50.000 g/mol y, de manera especial, comprendido entre 30.000 y 40.000 g/mol.

Los poliacrilatos son, por ejemplo, adquiridos en el comercio, por ejemplo, bajo las denominaciones Versicol® E5, Versicol® E7 y Versicol® E9 (marcas registradas de la firma Allied Colloids), Narlex® LD 30 y Narlex® LD 34 (marcas registradas de la firma National Adhesives), Acrysol® LMW-10, Acrysol® LMW-20, Acrysol® LMW-45 y Acrysol® A1-N (marcas registradas de la firma Rohm & Haas) así como Sokalan® PA-20, Sokalan® PA-40, Sokalan® PA-70 y Sokalan® PA-110 (marcas registradas de la firma BASF). Los copolímeros de etileno/ácido maleico son comercializados con el nombre EMA® (marca registrada de la firma Monsanto), los copolímeros de metilviniléter/ácido maleico pueden ser adquiridos con el nombre Gantrez® AN 119 (marca registrada de la firma GAF Corp.) y los copolímeros de ácido acrílico/ácido maleico pueden ser adquiridos con el nombre Sokalan® CP5 y Sokalan® CP7 (marcas registradas de la firma BASF). Los fosfinatos de acrílo pueden ser adquiridos como DKW® (marca registrada de la firma National Adhesives) o bien tipos de Belperse® (marca registrada de la firma Ciba-Geigy). En combinación con los polímeros citados o a título de único inhibidor del agrisado pueden emplearse, de igual modo, copolímeros de injerto, que se obtienen por medio del injerto de los óxidos de polialquilenos, con pesos moleculares comprendidos entre 2.000 y 100.000, con acetato de vinilo. En caso dado, los grupos acetato pueden estar saponificados en una proporción de hasta un 15%. Los polímeros de este tipo se encuentran en el comercio con el nombre Sokalan® HP22 (marca registrada de la firma BASF).

Los policarboxilatos (co)polímeros pueden utilizarse bien como polvo o bien como solución acuosa. El contenido de policarboxilatos (co)polímeros en los agentes es preferentemente desde un 0,5 hasta un 20% en peso, especialmente desde un 3 hasta un 10% en peso.

Para mejorar la solubilidad, los polímeros pueden contener también ácidos alilsulfónicos como monómeros, como por ejemplo ácido aliloxibencenosulfónico y ácido metalilsulfónico.

También son especialmente preferentes los polímeros biodegradables constituidos por más de dos unidades de monómeros diferentes, por ejemplo aquellos que contienen como monómeros, sales del ácido acrílico y del ácido maleico, así como alcohol vinílico o bien derivados del alcohol vinílico, o contienen como monómeros, sales del ácido acrílico y del ácido 2-alquilalilsulfónico, así como derivados del azúcar.

Otros copolímeros preferentes son aquellos que presentan como monómeros preferentemente acroleína y ácido acrílico/sales del ácido acrílico o acroleína y acetato de vinilo.

También deben citarse como otras sustancias adyuvantes preferentes los ácidos aminodicarboxílicos polímeros, sus sales o sus sustancias precursoras. Son especialmente preferentes los ácidos poliasparagínicos o bien sus sales.

Otras sustancias adyuvantes adecuadas son los poliacetales, que pueden obtenerse por reacción de dialdehídos con ácidos poliolkarboxílicos, que presentan de 5 hasta 7 átomos de carbono y, al menos, 3 grupos hidroxilo. Los poliacetales preferentes se obtienen a partir de dialdehídos, tales como glioxal, glutaraldehído, tereftaldehído, así como sus mezclas, y a partir de ácidos poliolkarboxílicos, tales como ácido glucónico y/o ácido glucoheptónico.

Otras sustancias adyuvantes orgánicas adecuadas son dextrinas, por ejemplo oligómeros o bien polímeros de hidratos de carbono, que pueden obtenerse por hidrólisis parcial de almidones. La hidrólisis puede realizarse según procedimientos usuales, por ejemplo catalizados por ácidos o por enzimas. Preferentemente se trata de productos de hidrólisis con pesos moleculares promedio en el intervalo de 400 a 500.000 g/mol. En este caso, es preferente un polisacárido con un equivalente de dextrosa (ED) en el intervalo de 0,5 a 40, especialmente de 2 a 30, siendo ED una medida usual para el efecto reductor de un polisacárido en comparación con la dextrosa, que tiene un ED de 100. Pueden emplearse tanto las maltodextrinas con un ED comprendido entre 3 y 20 y los jarabes de glucosa seca con un ED comprendido entre 20 y 37, así como también las denominadas dextrinas amarillas y dextrinas blancas con mayores pesos moleculares, en el intervalo desde 2.000 hasta 30.000 g/mol.

En cuanto a los derivados oxidados de este tipo de dextrinas se trata de sus productos de reacción con agentes oxidantes, que son capaces de oxidar al menos una función de alcohol del anillo del sacárido para dar una función de ácido carboxílico.

Otros coadyuvantes adecuados son también los oxidisuccinatos y otros derivados de los disuccinatos, preferentemente etilendiaminodisuccinato. En este caso se empleará el etilendiamino-N,N'-disuccinato (EDDS) preferentemente en forma de sus sales de sodio o magnesio. En este contexto son preferentes, además, los disuccinatos de glicerina y los trisuccinatos de glicerina. Las cantidades utilizadas, adecuadas, se encuentran desde un 3 hasta un 15% en peso, en las formulaciones que contienen zeolita y/o silicato.

Otros adyuvantes orgánicos, que pueden ser empleados, son, por ejemplo, los ácidos hidroxicarboxílicos acetilados o bien sus sales, que, en caso dado, también pueden estar presentes en forma de lactona y que contienen, al menos, 4 átomos de carbono y, al menos, un grupo hidroxilo, así como un máximo de dos grupos ácidos.

Otra clase de sustancias con propiedades de coadyuvante son los fosfonatos. En este caso se trata especialmente de fosfonatos de hidroxialcanos o de aminoalcanos. Entre los fosfonatos de hidroxialcanos tiene una especial importancia, como coadyuvante, el 1,1-difosfonato de 1-hidroxietano (HEDP). Se utiliza preferentemente como sal de sodio, teniendo la sal disódica una reacción neutra y la sal tetrasódica una reacción alcalina (pH 9). Como fosfonatos de aminoalcano entran en consideración, preferentemente, el fosfonato de etilendiaminotetrametileno (EDTMP), el fosfonato de dietilentriaminopentametileno (DTPMP), así como sus homólogos superiores. Preferentemente se utilizarán en forma de las sales de sodio de reacción neutra, por ejemplo como la sal hexasódica del EDTMP o como sal heptasódica y octasódica del DTPMP. En este caso, se empleará como adyuvante de la clase de los fosfonatos, preferentemente, el HEDP. De igual modo, los fosfonatos de aminoalcano tienen un marcado poder de enlace para con los metales pesados. De manera correspondiente puede ser preferente, en particular cuando los agentes contengan también agentes de blanqueo, el uso de fosfonatos de aminoalcano, especialmente del DTPMP, o de mezclas de los fosfonatos citados.

De igual modo, pueden utilizarse como coadyuvantes todos los compuestos capaces de formar complejos con iones alcalinotérreos.

Los agentes de lavado y de limpieza, de conformidad con la invención, pueden contener, de igual modo, polímeros con actividad de lavado o de limpieza. Al grupo de estos polímeros pertenecen, por ejemplo, los polímeros para el aclarado por enjuagado y/o los polímeros con actividad desendurecedora. Los agentes de lavado y de limpieza preferentes, de conformidad con la invención, se caracterizan en este caso porque contienen, con relación al peso total, desde un 0,1 hasta un 50% en peso, de manera preferente entre un 0,2 y un 40% en peso, de manera especialmente preferente, entre un 0,4 y un 35% en peso y, en particular, entre un 0,6 y un 31% en peso de un polímero, de manera preferente de, al menos, un polímero del grupo de los polímeros catiónicos, aniónicos o anfóteros.

Los polímeros con actividad desendurecedora son, por ejemplo, los polímeros que contienen grupos sulfónicos, que se emplean en los agentes de conformidad con la invención de una forma especialmente preferente.

Los copolímeros, que pueden ser empleados de manera especialmente preferente a título de polímeros, que contienen grupos sulfónicos, son aquellos que están constituidos por ácidos carboxílicos insaturados, monómeros que contienen grupos sulfónicos y, en caso dado, otros monómeros iónicos o no iónicos.

En el ámbito de la presente invención son preferentes, como monómeros, los ácidos carboxílicos insaturados de la fórmula XI



en la que R^1 hasta R^3 significan, independientemente entre sí, -H, -CH₃, un resto alquilo de cadena lineal o de cadena ramificada saturado con 2 hasta 12 átomos de carbono, un resto alqueno de cadena lineal o de cadena ramificada,

monoinsaturado o poliinsaturado, con 2 hasta 12 átomos de carbono, restos alquilo o restos alqueno como los que se han definido precedentemente, substituidos por $-\text{NH}_2$, por $-\text{OH}$ o por $-\text{COOH}$ o significan $-\text{COOH}$ o $-\text{COOR}^4$, donde R^4 significa un resto hidrocarbonado saturado o insaturado, de cadena lineal o de cadena ramificada, con 1 hasta 12 átomos de carbono.

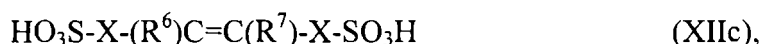
Entre los ácidos carboxílicos insaturados, que pueden describirse por medio de la fórmula XI, son especialmente preferentes el ácido acrílico ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$), el ácido metacrílico ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$; $\text{R}^3 = \text{CH}_3$) y/o el ácido maleico ($\text{R}^1 = \text{COOH}$; $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$).

Entre los monómeros que contienen grupos sulfónicos son preferentes aquellos de la fórmula XII,



en la que R^5 hasta R^7 significan, independientemente entre sí, $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, un resto alquilo de cadena lineal o de cadena ramificada, saturado, con 2 hasta 12 átomos de carbono, un resto alqueno de cadena lineal o de cadena ramificada, monoinsaturado o poliinsaturado, con 2 hasta 12 átomos de carbono, restos alquilo o restos alqueno como los que se han definido precedentemente, substituidos por $-\text{NH}_2$, por $-\text{OH}$ o por $-\text{COOH}$ o significan $-\text{COOH}$ o $-\text{COOR}^4$, donde R^4 significa un resto hidrocarbonado saturado o insaturado, de cadena lineal o de cadena ramificada, con 1 hasta 12 átomos de carbono, y X significa un grupo espaciador, opcionalmente presente, que se elige entre $-(\text{CH}_2)_n$ - con $n = 0$ hasta 4, $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_k$ - con $k = 1$ hasta 6, $-\text{C}(\text{O})\text{-NH-C}(\text{CH}_3)_2$ - y $-\text{C}(\text{O})\text{-NH-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{-}$.

Entre estos monómeros son preferentes aquellos de las fórmulas XIIa, XIIb y/o XIIc,



en los que R^6 y R^7 se eligen, independientemente entre sí, entre $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ y X significa un grupo espaciador, opcionalmente presente, que se elige entre $-(\text{CH}_2)_n$ - con $n = 0$ hasta 4, $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_k$ - con $k = 1$ hasta 6, $-\text{C}(\text{O})\text{-NH-C}(\text{CH}_3)_2$ - y $-\text{C}(\text{O})\text{-NH-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{-}$.

Los monómeros que contienen grupos sulfónicos especialmente preferentes son, en este caso, el ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico ($\text{X} = -\text{C}(\text{O})\text{NH-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{-}$ en la fórmula XIIa), el ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico ($\text{X} = -\text{C}(\text{O})\text{NH-C}(\text{CH}_3)_2$ en la fórmula XIIa), el ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico ($\text{X} = -\text{C}(\text{O})\text{NH-CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ - en la fórmula XIIa), el ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico ($\text{X} = -\text{C}(\text{O})\text{NH-CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ - en la fórmula XIIb), el ácido 3-metacrilamido-2-hidroxipropanosulfónico ($\text{X} = -\text{C}(\text{O})\text{NH-CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ - en la fórmula XIIb), el ácido alilsulfónico ($\text{X} = \text{CH}_2$ en la fórmula XIIa), el ácido metalilsulfónico ($\text{X} = \text{CH}_2$ en la fórmula XIIb), el ácido aliloxibencenosulfónico ($\text{X} = -\text{CH}_2\text{-O-C}_6\text{H}_4$ - en la fórmula XIIa), el ácido metaliloxibencenosulfónico ($\text{X} = -\text{CH}_2\text{-O-C}_6\text{H}_4$ - en la fórmula XIIb), el ácido 2-hidrox-3-(2-propeniloxy)propanosulfónico, el ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico ($\text{X} = \text{CH}_2$ en la fórmula XIIb), el ácido estirenosulfónico ($\text{X} = \text{C}_6\text{H}_4$ en la fórmula XIIa), el ácido vinilsulfónico (X no está presente en la fórmula XIIa), el acrilato de 3-sulfopropilo ($\text{X} = -\text{C}(\text{O})\text{NH-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ - en la fórmula XIIa), el metacrilato de 3-sulfopropilo ($\text{X} = -\text{C}(\text{O})\text{NH-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ - en la fórmula XIIb), la sulfometacrilamida ($\text{X} = -\text{C}(\text{O})\text{NH-}$ en la fórmula XIIb), la sulfometilmetacrilamida ($\text{X} = -\text{C}(\text{O})\text{NH-CH}_2$ - en la fórmula XIIb) así como las sales solubles en agua de los ácidos citados.

Como otros monómeros iónicos o no ionógenos entran en consideración especialmente los compuestos etilénicamente insaturados. Preferentemente el contenido de los polímeros empleados de conformidad con la invención en monómeros del grupo iii) es menor que el 20% en peso, referido al polímero. Los polímeros a ser empleados de forma especialmente preferente están constituidos únicamente por monómeros de los grupos i) y ii).

En resumen, los copolímeros constituidos por

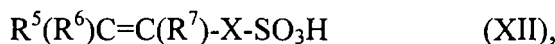
i) ácidos carboxílicos insaturados de la fórmula XI,



en la que R^1 hasta R^3 significan, independientemente entre sí, $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, un resto alquilo de cadena lineal o de cadena ramificada saturado con 2 hasta 12 átomos de carbono, un resto alqueno de cadena lineal o de cadena ramificada, monoinsaturado o poliinsaturado, con 2 hasta 12 átomos de carbono, restos alquilo

o restos alqueniolo como los que se han definido precedentemente, substituidos por -NH₂, por -OH o por -COOH o significan -COOH o -COOR⁴, donde R⁴ significa un resto hidrocarbonado saturado o insaturado, de cadena lineal o de cadena ramificada, con 1 hasta 12 átomos de carbono,

- ii) monómeros que contienen grupos sulfónicos de la fórmula XII,

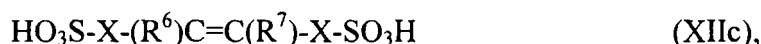


en la que R⁵ hasta R⁷ significan, independientemente entre sí, -H, -CH₃, un resto alquilo de cadena lineal o de cadena ramificada, saturado, con 2 hasta 12 átomos de carbono, un resto alqueniolo de cadena lineal o de cadena ramificada, monoinsaturado o poliinsaturado, con 2 hasta 12 átomos de carbono, restos alquilo o restos alqueniolo como los que se han definido precedentemente, substituidos por -NH₂, por -OH o por -COOH o significan -COOH o -COOR⁴, donde R⁴ significa un resto hidrocarbonado saturado o insaturado, de cadena lineal o de cadena ramificada, con 1 hasta 12 átomos de carbono, y X significa un grupo espaciador, opcionalmente presente, que se elige entre -(CH₂)_n- con n = 0 hasta 4, -COO-(CH₂)_k- con k = 1 hasta 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- y -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-,

- iii) en caso dado otros monómeros iónicos o no ionógenos, son los componentes especialmente preferentes de las composiciones de los agentes de lavado o de limpieza de conformidad con la invención.

Los copolímeros especialmente preferentes están constituidos por

- i) uno o varios ácidos carboxílicos insaturados del grupo del ácido acrílico, del ácido metacrílico y/o del ácido maleico,
- ii) uno o varios monómeros que contienen grupos sulfónicos de las fórmulas XIIa, XIIb y/o XIIc:

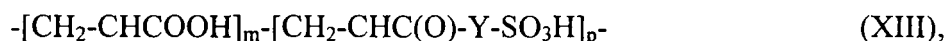


en los que R⁶ y R⁷ se eligen, independientemente entre sí, entre -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂ y X significa un grupo espaciador, opcionalmente presente, que se elige entre -(CH₂)_n- con n = 0 hasta 4, -COO-(CH₂)_k- con k = 1 hasta 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- y -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-.

- iii) en caso dado otros monómeros iónicos o no ionógenos.

Los copolímeros pueden contener los monómeros de los grupos i) y ii) así como en caso dado iii) en cantidades variables, pudiéndose combinar todos los representantes del grupo i) con todos los representantes del grupo ii) y con todos los representantes del grupo iii). Los polímeros especialmente preferentes presentan determinadas unidades estructurales, que se describen a continuación.

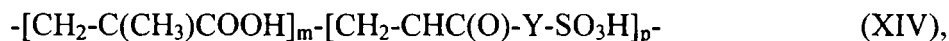
De este modo, son preferentes, por ejemplo, las composiciones de los agentes de lavado o de limpieza, de conformidad con la invención, caracterizadas porque contienen uno o varios copolímeros, que contienen las unidades estructurales de la fórmula XIII,



en la que m y p significan, respectivamente, un número entero natural comprendido entre 1 y 2.000 así como Y significa un grupo espaciador, que se elige entre los restos hidrocarbonados substituidos o no substituidos, alifáticos, aromáticos o aralifáticos con 1 hasta 24 átomos de carbono, siendo preferentes los grupos espaciadores en los que Y significa -O-(CH₂)_n- con n = 0 hasta 4, significa -O-(C₆H₄)-, significa -NH-C(CH₃)₂- o -NH-CH(CH₂CH₃)-.

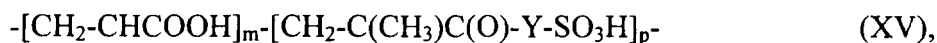
Estos polímeros se preparan mediante copolimerización del ácido acrílico con un derivado del ácido acrílico que contenga grupos sulfónicos. Si se copolimerizan derivados del ácido acrílico que contengan grupos sulfónicos con ácido metacrílico, se llegará a otro polímero cuyo empleo es igualmente preferente en las composiciones de los agentes

de lavado o de limpieza, de conformidad con la invención, y que se caracteriza porque las composiciones de los agentes de lavado o de limpieza preferentes contienen uno o varios copolímeros, que contienen unidades estructurales de la fórmula XIV

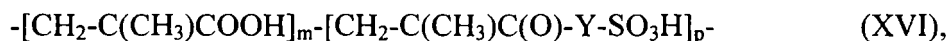


en la que m y p significan, respectivamente, un número entero natural comprendido entre 1 y 2.000 así como Y significa un grupo espaciador, que se elige entre los restos hidrocarbonados substituidos o no substituidos, alifáticos, aromáticos o aralifáticos con 1 hasta 24 átomos de carbono, siendo preferentes los grupos espaciadores en los cuales Y significa $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ con n = 0 hasta 4, significa $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, significa $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ o $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$.

De manera completamente análoga, pueden copolimerizarse el ácido acrílico y/o el ácido metacrílico también con derivados del ácido metacrílico que contengan grupos sulfónicos, con lo cual se modificarán las unidades estructurales en la molécula. De este modo, aquellas composiciones preferentes de los agentes de lavado o de limpieza, de conformidad con la invención, que contienen uno o varios copolímeros que contienen unidades estructurales de la fórmula XV

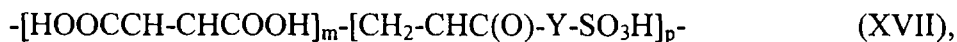


en la que m y p significan, respectivamente, un número entero natural comprendido entre 1 y 2.000 así como Y significa un grupo espaciador, que se elige entre los restos hidrocarbonados substituidos o no substituidos, alifáticos, aromáticos o aralifáticos con 1 hasta 24 átomos de carbono, siendo preferentes los grupos espaciadores en los que Y significa $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ con n = 0 hasta 4, significa $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, significa $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ o $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$, son, de igual modo una forma de realización preferente de la presente invención, de igual modo que son preferentes, también, las composiciones de los agentes de lavado o de limpieza, que se caracterizan porque contienen uno o varios copolímeros, que contienen unidades estructurales de la fórmula XVI

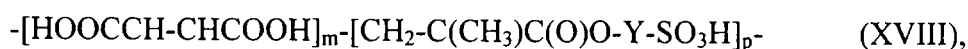


en la que m y p significan, respectivamente, un número entero natural comprendido entre 1 y 2.000 así como Y significa un grupo espaciador, que se elige entre los restos hidrocarbonados substituidos o no substituidos, alifáticos, aromáticos o aralifáticos con 1 hasta 24 átomos de carbono, siendo preferentes los grupos espaciadores en los cuales Y significa $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ con n = 0 hasta 4, significa $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, significa $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ o $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$.

En lugar del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico o bien como complemento a los mismos puede emplearse también ácido maleico como monómero especialmente preferente del grupo i). De este modo, se llega a composiciones de los agentes de lavado o de limpieza preferentes, de conformidad con la invención, caracterizadas porque contienen uno o varios copolímeros que contienen unidades estructurales de la fórmula XVII



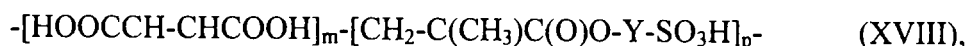
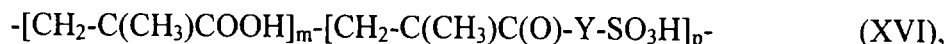
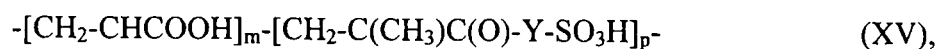
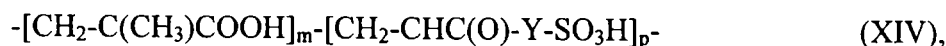
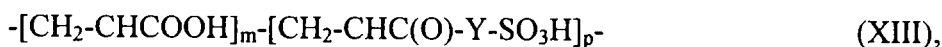
en la que m y p significan, respectivamente, un número entero natural comprendido entre 1 y 2.000 así como Y significa un grupo espaciador, que se elige entre los restos hidrocarbonados substituidos o no substituidos, alifáticos, aromáticos o aralifáticos con 1 hasta 24 átomos de carbono, siendo preferentes los grupos espaciadores en los cuales Y significa $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ con n = 0 hasta 4, significa $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, significa $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ o $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ y a composiciones de los agentes de lavado o de limpieza, que se caracterizan porque contienen uno o varios copolímeros, que contienen unidades estructurales de la fórmula XVIII



en la que m y p significan, respectivamente, un número entero natural comprendido entre 1 y 2.000 así como Y significa un grupo espaciador, que se elige entre los restos hidrocarbonados substituidos o no substituidos, alifáticos, aromáticos o aralifáticos con 1 hasta 24 átomos de carbono, siendo preferentes los grupos espaciadores en los cuales Y significa $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ con n = 0 hasta 4, significa $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, significa $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ o $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$.

ES 2 295 912 T3

En resumen, son especialmente preferentes las composiciones de los agentes de lavado o de limpieza, de conformidad con la invención, que contengan uno o varios copolímeros, que contengan unidades estructurales de las fórmulas XIII y/o XIV y/o XV y/o XVI y/o XVII y/o XVIII



en las cuales m y p significan, respectivamente, un número entero natural comprendido entre 1 y 2.000 así como Y significa un grupo espaciador, que se elige entre los restos hidrocarbonados substituidos o no substituidos, alifáticos, aromáticos o aralifáticos con 1 hasta 24 átomos de carbono, siendo preferentes los grupos espaciadores en los que Y significa $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ con n = 0 hasta 4, significa $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, significa $-\text{NH-C}(\text{CH}_3)_2-$ o $-\text{NH-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$.

Los grupos sulfónicos pueden presentarse en los polímeros en forma total o parcialmente neutralizada, es decir que los átomos de hidrógeno ácidos de los grupos sulfónicos pueden intercambiarse en algunos o en todos los grupos sulfónicos por iones metálicos, preferentemente por iones de metales alcalinos y, especialmente, por iones de sodio. Son preferentes de conformidad con la invención las composiciones de los agentes de lavado o de limpieza, correspondientes que se caracterizan porque los grupos sulfónicos están presentes en el copolímero parcial o completamente neutralizados.

La distribución de los monómeros en los copolímeros empleados en las composiciones de los agentes de lavado o de limpieza, de conformidad con la invención, supone en el caso de los copolímeros que únicamente contienen monómeros de los grupos i) y ii), preferentemente, en cada caso, desde un 5 hasta un 95% en peso de i) o bien de ii), de forma especialmente preferente desde un 50 hasta un 90% en peso de monómeros de los grupos i) y desde un 10% hasta un 50% en peso de monómeros del grupo ii), referido, respectivamente, al polímero.

En el caso de los terpolímeros son especialmente preferentes aquellos que contengan desde un 20 hasta un 85% en peso de monómeros del grupo i), desde un 10 hasta un 60% en peso de monómeros del grupo ii) así como desde un 5 hasta un 30% en peso de monómeros del grupo iii).

El peso molecular de los sulfo-copolímeros, precedentemente descritos, empleados en las composiciones de los agentes de lavado o de limpieza, de conformidad con la invención, puede modificarse para adaptar las propiedades de los polímeros a las finalidades de aplicación deseadas. Las composiciones de los agentes de lavado o de limpieza preferentes, se caracterizan porque los copolímeros presentan pesos moleculares desde 2.000 hasta 200.000 g mol^{-1} , preferentemente desde 4.000 hasta 25.000 g mol^{-1} y, especialmente, desde 5.000 hasta 15.000 g mol^{-1} .

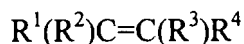
Los agentes de lavado o de limpieza especialmente preferentes, de conformidad con la invención, se caracterizan porque contienen, al menos, un polímero que contenga grupos sulfónicos, preferentemente un copolímero constituido por

- i) ácidos carboxílicos insaturados,
- ii) monómeros que contengan grupos sulfónicos,
- iii) en caso dado otros monómeros iónicos o no ionógenos.

Los agentes preferentes, de conformidad con la invención, que se emplean a título de agentes para el fregado a máquina de la vajilla, pueden contener, además, polímeros anfóteros o catiónicos para mejorar el resultado del aclarado por enjuagado. Estos polímeros, que son especialmente preferentes, se caracterizan porque presentan, al menos, una carga positiva. Tales polímeros son, de manera preferente, solubles en agua o dispersables en agua, es decir que presentan en agua, a 25°C, una solubilidad por encima de 10 mg/ml. En el ámbito de la presente solicitud, los agentes de lavado o de limpieza especialmente preferentes se caracterizan porque contienen, al menos, un polímero con un peso molecular por encima de 2.000, que presenta, al menos, una carga positiva.

ES 2 295 912 T3

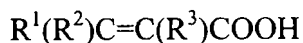
Los polímeros catiónicos o anfóteros especialmente preferentes contienen, al menos, una unidad monómera etilénicamente insaturada de la fórmula general



en la que R^1 hasta R^4 significan, de manera independiente entre sí -H, -CH₃, un resto alquilo saturado, de cadena lineal o de cadena ramificada, con 2 hasta 12 átomos de carbono, un resto alqueno monoinsaturado o poliinsaturado, de cadena lineal o de cadena ramificada, con 2 hasta 12 átomos de carbono con restos alquilo o con restos alqueno substituidos por -NH₂, por -OH o por -COOH, como se han definido precedentemente, un grupo heteroatómico con, al menos, un grupo cargado positivamente, con un átomo de nitrógeno cuaternario o, al menos, con un grupo amino con una carga positiva en el intervalo de pH comprendido entre 2 y 11 o significan -COOH o -COOR⁵, donde R⁵ significa un resto hidrocarbonado saturado o insaturado, de cadena lineal o de cadena ramificada con 1 hasta 12 átomos de carbono.

Ejemplos de las unidades monómeras precedentemente citadas (no polimerizadas) son la dialilamina, la metildialilamina, las sales de dimetildimetilamonio, las sales de acrilamidopropil(trimetil)amonio (R^1 , R^2 , y R^3 , = H, R^4 = C(O)NH(CH₂)₂N⁺(CH₃)₃ X), las sales de metacrilamidopropil(trimetil)amonio (R^1 y R^2 = H, R^3 = CH₃ H, R^4 = C(O)NH(CH₂)₂N⁺(CH₃)₃ X).

Como componentes especialmente preferentes de los polímeros anfóteros se emplearán ácidos carboxílicos insaturados de la fórmula general



en la que R^1 hasta R^3 significan, de manera independiente entre sí -H, -CH₃, un resto alquilo saturado, de cadena lineal o de cadena ramificada, con 2 hasta 12 átomos de carbono, un resto alqueno monoinsaturado o poliinsaturado de cadena lineal o de cadena ramificada, con 2 hasta 12 átomos de carbono, con restos alquilo o con restos alqueno substituidos por -NH₂, por -OH o por -COOH como se han definido precedentemente o significan -COOH o -COOR⁴, donde R⁴ significa un resto hidrocarbonado saturado o insaturado, de cadena lineal o de cadena ramificada, con 1 hasta 12 átomos de carbono.

Los polímeros anfóteros, especialmente preferentes, contienen a título de unidades monómeras derivados de la dialilamina, especialmente la sal de dimetildialilamonio y/o la sal de metacrilamidopropil(trimetil)-amonio, de manera preferente en forma del cloruro, del bromuro, del yoduro, del hidróxido, del fosfato, del sulfato, del hidrosulfato, del etilsulfato, del metilsulfato, del mesilato, del tosilato, del formiato o del acetato en combinación con unidades monómeras del grupo de los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados.

Antes de la compactación de la mezcla previa en forma de partículas para dar cuerpos moldeados de los agentes de lavado y de limpieza, la mezcla previa puede “empolvarse” con agentes de tratamiento de la superficie en partículas finas. Esto puede ser ventajoso para la consistencia y las propiedades físicas, tanto de la mezcla previa (almacenamiento, compactación) como también de los cuerpos moldeados de los agentes de lavado y de limpieza listos. Los agentes de espolvoreo en partículas finas se conocen desde hace mucho tiempo en el estado de la técnica, utilizándose la mayoría de las veces zeolitas, silicatos u otras sales inorgánicas. Sin embargo, la mezcla previa se “empolva” preferentemente con zeolita en partículas finas, siendo preferentes las zeolitas del tipo faujasita. En el ámbito de la presente invención, el concepto “zeolita del tipo faujasita” denomina las tres zeolitas, que forman el subgrupo faujasita del grupo 4 estructural de zeolitas (véase Donald W. Breck: “Zeolite Molecular Sieves” (Cribas moleculares de zeolita), John Wiley & Sons, Nueva York, Londres, Sydney, Toronto, 1974, página 92). Es decir que, además de la zeolita X, pueden utilizarse, también, la zeolita Y así como la faujasita y, de igual modo, las mezclas de estos compuestos, siendo preferente la zeolita X pura.

De igual modo, pueden emplearse a título de agentes de espolvoreo las mezclas o los cocrystalizados de zeolitas del tipo faujasita con otras zeolitas, que no deben pertenecer, obligatoriamente, al grupo estructural 4 de las zeolitas, siendo ventajoso que, al menos, el 50% en peso del agente de espolvoreo esté constituido por una zeolita del tipo faujasita.

En el ámbito de la presente invención son preferentes los cuerpos moldeados de los agentes de lavado y de limpieza que están compuestos por una mezcla previa en forma de partículas, que contiene componentes granulares y materiales en forma de polvo añadidos posteriormente, con lo que el o bien uno de los componentes en forma de polvo añadido posteriormente es una zeolita del tipo faujasita, con tamaños de partícula inferiores a 100 μm, preferentemente inferiores a 10 μm y especialmente inferiores a 5 μm y representando, al menos, el 0,2% en peso, preferentemente, al menos, el 0,5% en peso y especialmente más del 1% en peso de la mezcla previa a ser compactada.

De conformidad con la invención, son preferentes aquellos cuerpos moldeados de los agentes de lavado y de limpieza, que contengan, de manera adicional, un agente auxiliar de la desintegración. De igual modo, son preferentes aquellos procedimientos, de conformidad con la invención, en los que la mezcla previa contenga, de manera adicional,

un agente auxiliar de la desintegración, de manera preferente un agente auxiliar de la desintegración a base de celulosa, de manera preferente en forma granulada, cogramulada o compactada, en cantidades comprendidas entre un 0,5 y un 10% en peso, de manera preferente comprendidas entre un 3 y un 7% en peso y, en particular, comprendidas entre un 4 y un 6% en peso, respectivamente referido al peso de la mezcla previa. Además de los componentes citados, constituidos por los tensioactivos, los adyuvantes y los agentes auxiliares de la desintegración, o en su lugar, las mezclas previas, en forma de partículas, que deben ser prensadas en el procedimiento de conformidad con la invención, pueden contener, de manera adicional, uno o varios productos del grupo formado por los agentes de blanqueo, los activadores de blanqueo, los enzimas, los agentes para ajustar el pH, los productos odorizantes, los portadores de perfumes, los agentes de fluorescencia, los colorantes, los inhibidores de la espuma, los aceites de silicona, los agentes para impedir la redeposición, los abrillantadores ópticos, los inhibidores del agrisado, los inhibidores del corrido de los colores y los inhibidores de la corrosión.

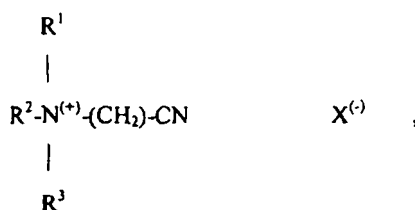
Entre los compuestos que sirven como agentes de blanqueo, que proporciona H_2O_2 en agua, tiene un significado especial el percarbonato de sodio, el tetrahidrato de perborato de sodio y el monohidrato de perborato de sodio. Otros agentes de blanqueo, que pueden ser empleados, son, por ejemplo los peroxipirofosfatos, los citratoperhidratatos así como las sales perácidas o los perácidos suministradores de H_2O_2 , tales como los perbenzoatos, los peroxtalatos, el ácido diperazelaico, el ácido ftaloiminoperoico o el ácido diperdodecanodioico. Los agentes de limpieza, de conformidad con la invención, pueden contener también agentes de blanqueo del grupo de los agentes de blanqueo orgánicos. Los agentes de blanqueo, orgánicos, típicos, son los peróxidos de diácilo; como por ejemplo el peróxido de dibenzoilo. Otros agentes de blanqueo orgánicos típicos son los peroxiácidos, citándose como ejemplos especialmente los alquilperoxiácidos y los arilperoxiácidos. Los representantes preferentes son (a) el ácido peroxibenzoico y sus derivados substituidos en el anillo, como los ácidos alquilperoxibenzoicos, pero también el ácido peroxi- α -naftoico y el monoperftalato de magnesio, (b) los peroxiácidos alifáticos o alifáticos substituidos, como el ácido peroxiláurico, el ácido peroxiesteárico, el ácido ε -ftalimidoperoxicaiprónico [ácido ftaloiminoperoxihexanoico (PAP)], el ácido o-carboxibenzamidoperoxicaiprónico, el ácido N-nonenilamidoperoxicaiprónico y el N-nonenilamidopersuccinato, y (c) ácidos peroxidicarboxílicos alifáticos y aralifáticos, como ácido el 1,12-diperoxicarboxílico, el ácido 1,9-diperoxiazelaico, el ácido diperoxisebáico, el ácido diperoxibrasílico, los ácidos diperoxiftálicos, el 1,4-diácido 2-decildiperoxibutanoico, el N,N-tereftaloil-di(ácido 6-aminopercaptrónico).

Como agentes de blanqueo en las dispersiones de conformidad con la invención pueden utilizarse también sustancias que liberen cloro o bromo. Entre los materiales adecuados, que liberan cloro o bromo, entran en consideración, por ejemplo, N-bromoamidas y N-cloroamidas heterocíclicas, por ejemplo el ácido tricloroisocianúrico, el ácido tribromoisocianúrico, el ácido dibromoisocianúrico y/o el ácido dicloroisocianúrico (DICA) y/o sus sales con cationes, tales como potasio y sodio. También son adecuados los compuestos de hidantoína, tales como 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína.

Las dispersiones preferentes, de conformidad con la invención, contienen a los agentes de blanqueo en cantidades comprendidas entre un 1 y un 40% en peso, de manera preferente comprendidas entre un 2,5 y un 30% en peso y, en particular, comprendidas entre un 5 y un 20% en peso, respectivamente referido al conjunto de la dispersión.

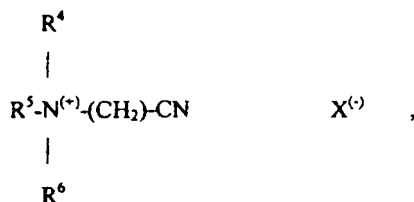
Cuando se utilicen los agentes de conformidad con la invención como agentes para el fregado a máquina de la vajilla, éstos podrán contener, además, activadores de blanqueo a título de productos dispersantes, para conseguir un efecto blanqueante mejorado, en el momento del limpiado, a temperaturas de 60°C y por debajo de la misma. Como activadores de blanqueo pueden emplearse compuestos que proporcionen, bajo condiciones de perhidrólisis, ácidos peroxocarboxílicos alifáticos con, preferentemente, 1 hasta 10 átomos de carbono, especialmente con 2 hasta 4 átomos de carbono, y/o ácido perbenzoico, en caso dado substituido. Son adecuadas las sustancias que portan grupos O-acilo y/o N-acilo con el citado número de átomos de carbono y/o grupos benzoilo, en caso dado substituidos. Son preferentes las alquilendiaminas poliaciladas, especialmente la tetraacetiletilendiamina (TAED), los derivados acilados de triazina, especialmente la 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), los glicolurilos acilados, especialmente el tetraacetilglicolurilo (TAGU), las N-acilimidias, especialmente la N-nonanoilsuccinimida (NOSI), los fenolsulfonatos acilados, especialmente el sulfonato de n-nonanoiloxibencenosulfonato o de isononanoiloxibenceno (n- o bien iso-NOBS), los anhídridos de los ácidos carboxílicos, especialmente el anhídrido de ácido ftálico, los alcoholes polivalentes acilados, especialmente la triacetina, el diacetato de etilenglicol y el 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano.

Otros activadores de blanqueo, empleados preferentemente en el ámbito de la presente solicitud, son los compuestos del grupo de los nitrilos catiónicos, especialmente nitrilos catiónicos de la fórmula



en la que R^1 significa -H, -CH₃, un resto alquilo o alqueno con 2 hasta 24 átomos de carbono, un resto alquilo o alqueno con 2 hasta 24 átomos de carbono substituido con al menos un substituyente elegido del grupo formado por -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN, un resto alquilarilo o alquenilarilo con un grupo alquilo con 1 a 24 átomos de carbono, o significa un resto alquilarilo o alquenilarilo substituido con un grupo alquilo con 1 a 24 átomos de carbono y al menos otro substituyente se encuentra sobre el anillo aromático, R^2 y R^3 se eligen, independientemente entre sí, entre -CH₂-CN, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, -(CH₂CH₂-O)_nH con n = 1, 2, 3, 4, 5 o 6 y X es un anión.

En los agentes especialmente preferentes, de conformidad con la invención, está contenido un nitrilo catiónico de la fórmula,



en la que R^4 , R^5 y R^6 se eligen, independientemente entre sí, entre -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, pudiendo ser además R^4 , también, -H y X es un anión, cumpliéndose, preferentemente, que $R^5 = R^6 = -CH_3$ y, especialmente, que $R^4 = R^5 = R^6 = -CH_3$, siendo especialmente preferentes los compuestos de las fórmulas (CH₃)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, (CH₃CH₂)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, (CH₃CH₂CH₂)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, (CH₃CH(CH₃))₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, o (HO-CH₂-CH₂)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, siendo especialmente preferente, entre el grupo de estas sustancias, a su vez, el nitrilo catiónico de la fórmula (CH₃)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, en la que X⁻ significa un anión elegido entre el grupo formado por cloruro, bromuro, yoduro, hidrógenosulfato, metosulfato, p-toluenosulfonato (tosilato) o xilenosulfonato.

Como activadores de blanqueo pueden emplearse, además, compuestos que formen ácidos peroxocarbónicos alifáticos bajo las condiciones de perhidrólisis con, preferentemente, 1 hasta 10 átomos de carbono, especialmente con 2 hasta 4 átomos de carbono, y/o ácidos perbenzoicos en caso dado substituidos. Son adecuadas sustancias que porten grupos O- y/o N-acilo, con el número de átomos de carbono citado y/o grupos benzoilo en caso dado substituidos. Son preferentes las alquilendiaminas poliaciladas, especialmente la tetraacetiletildiamina (TAED), los derivados acilados de triazina, especialmente la 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), los glicolurilos acilados, especialmente el tetraacetilglicolurilo (TAGU), las N-acilimidaz, especialmente la N-nonanoilsuccinimida (NOSI), los fenolsulfonatos acilados, especialmente el n-nonanoil- o el isononanoilbencenosulfonato (n- o bien iso-NOBS), los anhídridos de los ácidos carboxílicos, especialmente el anhídrido del ácido ftálico, los alcoholes polivalentes acilados, especialmente la triacetina, el diacetato de etilenglicol, el 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano, el metilsulfato de n-metil-morfolinio-acetonitrilo (MMA) así como el sorbitol y el manitol acetilados o bien sus mezclas (SORMAN), los derivados sacáricos acilados, especialmente la pentaacetilglucosa (PAG), la pentaacetilfructosa, la tetraacetilxilosa y la octaacetilactosa así como la glucamina acetilada, en caso dado N-alquilada y la gluconolactona, y/o las lactamas N-aciladas, por ejemplo la N-benzoilcaprolactama. Los acilacetales substituidos hidrófilos y las acilactamas se emplearán también de manera preferente. También pueden emplearse las combinaciones de los activadores de blanqueo convencionales. Los activadores de blanqueo se emplearán en los agentes para el fregado a máquina de la vajilla usualmente en cantidades comprendidas entre 0,1 y un 20% en peso, preferentemente en cantidades comprendidas entre un 0,25 y un 15% en peso, y de manera especial comprendidas entre un 1% y un 10% en peso, respectivamente referido al agente.

Además de los activadores de blanqueo convencionales, o en su lugar, pueden estar contenidos, también, los denominados catalizadores de blanqueo. Estos productos están constituidos por sales de metales de transición, o bien complejos de metales de transición, que refuerzan el blanqueo, tales como, por ejemplo, complejos de sales o complejos de carbonilo de Mn, de Fe, de Co, de Ru o de Mo. También pueden emplearse como catalizadores de blanqueo los complejos de Mn, de Fe, de Co, de Ru, de Mo, de Ti, de V y de Cu, con ligandos trípede, nitrogenados, así como complejos amínicos de Co, de Fe, de Cu y de Ru.

En tanto en cuanto se utilicen otros activadores de blanqueo, además de los nitrilquats, se emplearán, de manera preferente, los activadores de blanqueo del grupo de las alquilendiaminas poliaciladas, especialmente la tetraacetiletildiamina (TAED), las N-acilimidaz, especialmente la N-nonanoilsuccinimida (NOSI), los fenolsulfonatos acilados, especialmente el sulfonato de n-nonanoiloxibenceno o de isononanoiloxibenceno (n- o bien iso-NOBS), el metilsulfato de n-metil-morfolinio-acetonitrilo (MMA), preferentemente en cantidades de hasta un 10% en peso, de manera preferente desde un 0,1% en peso hasta un 8% en peso, en particular desde un 2 hasta un 8% en peso y de forma especialmente preferente desde un 2 hasta un 6% en peso, referido al peso total de la dispersión.

Los complejos de los metales de transición, reforzadores del blanqueo, especialmente con los átomos centrales Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti y/o Ru, preferentemente elegidos entre el grupo de las sales y/o los complejos de manganeso y/o de cobalto, de forma especialmente preferente entre los complejos de cobalto(amina), de los complejos de cobalto (acetato), de los complejos de cobalto(carbonilo), de los cloruros del cobalto o del manganeso, del sulfato de man-

ES 2 295 912 T3

ganeso, se emplearán en cantidades usuales, preferentemente en una cantidad de hasta un 5% en peso, especialmente desde un 0,0025% en peso hasta un 1% en peso y, de forma especialmente preferente, desde un 0,01% en peso hasta un 0,25% en peso, referido, respectivamente, al conjunto del agente. No obstante, en casos especiales puede emplearse también una cantidad mayor de activador de blanqueo.

Otro criterio importante para la evaluación de un agente para el fregado a máquina de la vajilla consiste, además de su rendimiento de limpieza, en el cuadro de aspecto óptico de la vajilla una vez seca tras haberse verificado la limpieza. Los depósitos de carbonato de calcio, que se presentan de manera eventual, sobre la vajilla o en el recinto interno de la máquina pueden influenciar negativamente, por ejemplo, la satisfacción del cliente y por lo tanto tienen un efecto nocivo sobre el éxito económico de un agente de limpieza de este tipo. Otro problema existente desde hace mucho tiempo en el caso del fregado a máquina de la vajilla consiste en la corrosión de los objetos de vidrio sometidos al fregado, que se pone de manifiesto, por regla general, mediante la aparición de turbideces, de veladuras y de arañazos así como también mediante la irisación de las superficies de vidrio. Los efectos observados se basan, en este caso, esencialmente, en dos procesos que consisten en la migración de los iones alcalinos y de los iones alcalinotérreos desde el vidrio en combinación con una hidrólisis de la red del silicato, por otro lado en un depósito de compuestos de tipo silicato sobre la superficie del vidrio.

Los problemas citados pueden resolverse con las dispersiones de conformidad con la invención si se incorporan en el agente determinados inhibidores de la corrosión del vidrio además de los componentes obligatorios precedentemente citados y opcionales, en caso dado. Los agentes preferentes, de conformidad con la invención, contienen, por lo tanto, otros agentes protectores contra la corrosión del vidrio, preferentemente del grupo constituido por las sales de magnesio y/o de cinc y/o por los complejos de magnesio y/o de cinc.

Una clase preferente de compuestos, que pueden añadirse a los agentes, de conformidad con la invención, para impedir la corrosión del vidrio, está constituida por las sales insolubles de cinc. Éstas pueden depositarse sobre la superficie del vidrio durante el proceso del fregado de la vajilla e impiden que se produzca sobre la misma la disolución de los iones metálicos procedentes de la red cristalina del vidrio así como la hidrólisis de los silicatos. De manera adicional, estas sales insolubles de cinc impiden también la formación de depósitos de silicato sobre la superficie del vidrio de tal manera, que el vidrio queda protegido contra las consecuencias que han sido citadas precedentemente.

Las sales insolubles de cinc, en el sentido de esta forma preferente de realización, son las sales de cinc que tengan una solubilidad máxima de 10 gramos de sal de cinc por litro de agua a 20°C. Ejemplos de las sales de cinc insolubles, especialmente preferentes de conformidad con la invención, son el silicato de cinc, el carbonato de cinc, el óxido de cinc, el carbonato básico de cinc ($\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$), el hidróxido de cinc, el oxalato de cinc, el monofosfato de cinc ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$), y el pirofosfato de cinc ($\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$).

Los citados compuestos de cinc se emplean en los agentes, de conformidad con la invención, de manera preferente en cantidades tales que provoquen un contenido de los iones de cinc en el agente comprendido entre un 0,02 y un 10% en peso, de manera preferente comprendido entre un 0,1 y un 5,0% en peso y, de manera especial, comprendido entre un 0,2 y un 1,0% en peso, respectivamente referido al agente. El contenido exacto de la sal de cinc o bien de las sales de cinc en el agente depende, de manera natural, del tipo de la sal de cinc - cuanto menor sea la solubilidad de la sal de cinc empleada, tanto mayor deberá ser su concentración en los agentes de conformidad con la invención.

Puesto que las sales insolubles de cinc permanecen invariables en su mayor parte durante el proceso del fregado de la vajilla, constituye un criterio a ser respetado el tamaño de las partículas de las sales con el fin de que las sales no se adhieran superficialmente sobre los objetos de vidrio ni sobre las piezas de la máquina. En este caso son preferentes los agentes para el fregado a máquina de la vajilla líquidos, acuosos, cuyas sales insolubles de cinc presenten un tamaño de las partículas situado por debajo de 1,7 milímetros.

Cuando el tamaño máximo de las partículas de las sales insolubles de cinc se encuentre por debajo de 1,7 mm, no hay que temer residuos insolubles en la máquina para el fregado de la vajilla. De manera preferente la sal insoluble de cinc tiene un tamaño medio de las partículas que se encuentra claramente por debajo de este valor con el fin de minimizar todavía más el peligro de la formación de residuos insolubles, por ejemplo tienen un tamaño medio de las partículas menor que 250 μm . Esto es válido, a su vez, tanto más cuanto menor sea la solubilidad de la sal de cinc. De igual modo, la efectividad inhibidora de la corrosión del vidrio aumenta a medida que disminuye el tamaño de las partículas. En el caso de las sales de cinc muy difícilmente solubles, el tamaño medio de las partículas se encuentra, de manera preferente, por debajo de 100 μm . Para las sales con una solubilidad todavía peor puede tomar, además, valores más bajos, por ejemplo son preferentes tamaños medios de las partículas por debajo de 100 μm para el óxido de cinc que es muy difícilmente soluble.

Otra clase preferente de los compuestos son una o varias sales de magnesio y/o de cinc con al menos un ácido orgánico monómeros y/o polímero. Éstos hacen que en el caso de una utilización repetida, no se modifiquen por corrosión las superficies de los objetos fregados de vidrio, especialmente no provocan turbideces, veladuras o arañazos así como tampoco irisaciones sobre las superficies de vidrio.

Aún cuando, de conformidad con la invención, puedan estar contenidas todas las sales de magnesio y/o de cinc de los ácidos orgánicos monómeros y/o polímeros, en los agentes reivindicados, serán preferentes sin embargo, tal

como se ha descrito precedentemente, las sales de magnesio y/o de cinc de los ácidos orgánicos monómeros y/o polímeros procedentes del grupo de los ácidos monocarboxílicos no ramificados, saturados o insaturados, de los ácidos monocarboxílicos ramificados, saturados o insaturados, de los ácidos dicarboxílicos saturados o insaturados, de los ácidos mono-, di- y tricarboxílicos aromáticos, de los ácidos sacáricos, de los hidroxiaácidos, de los oxoácidos, de los aminoácidos y/o de los ácidos carboxílicos polímeros. Dentro de este grupo serán preferentes, en el ámbito de la presente invención, a su vez, los ácidos citados a continuación:

Del grupo de los ácidos monocarboxílicos insaturados, saturados o insaturados: el ácido metanoico (ácido fórmico), el ácido etanoico (ácido acético), el ácido propanoico (ácido propiónico), el ácido pentanoico (ácido valeriánico), el ácido hexanoico (ácido caprónico), el ácido heptanoico (ácido enantoico), el ácido octanoico (ácido caprílico), el ácido nonanoico (ácido pelargónico), el ácido decanoico (ácido caprílico), el ácido undecanoico, el ácido dodecanoico (ácido láurico), el ácido tridecanoico, el ácido tetradecanoico (ácido mirístico), el ácido pentadecanoico, el ácido hexadecanoico (ácido palmítico), el ácido heptadecanoico (ácido margarínico), el ácido octadecanoico (ácido esteárico), el ácido eicosanoico (ácido araquínico), el ácido docosanoico (ácido behénico), el ácido tetracosanoico (ácido lignocerínico), el ácido hexacosanoico (ácido cerotínico), el ácido triacotanoico (ácido melisínico), el ácido 9c-hexadecenoico (ácido palmitoleico), el ácido 6c-octadecenoico (ácido petroselínico), el ácido 6t-octadecenoico (ácido petroselaidínico), el ácido 9c-octadecenoico (ácido oleico), el ácido 9t-octadecenoico (ácido elaidínico), el ácido 9c,12c-octadecadienoico (ácido linoleico), el ácido 9t,12t-octadecadienoico (ácido linolaidínico) y el ácido 9c,12c,15c-octadecatreínico (ácido linolénico).

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

Del grupo de los ácidos dicarboxílicos o tricarboxílicos no ramificados, saturados o insaturados: el ácido propanodioico (ácido malónico), el ácido butanodioico (ácido succínico), el ácido pentanodioico (ácido glutárico), el ácido hexanodioico (ácido adípico), el ácido heptanodioico (ácido pimelínico), el ácido octanodioico (ácido subérico), el ácido nonanodioico (ácido azelaico), el ácido decanodioico (ácido sebáico), el ácido 2c-butenodioico (ácido maleico), el ácido 2t-butenodioico (ácido fumárico), el ácido 2-butindicarboxílico (ácido acetilendicarboxílico).

Del grupo de los ácidos monocarboxílicos, dicarboxílicos y tricarboxílicos, aromáticos: el ácido benzoico, el ácido 2-carboxibenzoico (ácido ftálico), el ácido 3-carboxibenzoico (ácido isoftálico), el ácido 4-carboxibenzoico (ácido tereftálico), el ácido 3,4-dicarboxibenzoico (ácido trimelítico), el ácido 3,5-dicarboxibenzoico (ácido trimesiónico).

Del grupo de los ácidos sacáricos: el ácido galactónico, el ácido manónico, el ácido fructónico, el ácido arabinónico, el ácido xilónico, el ácido ribónico, el ácido 2-desoxi-ribónico, el ácido algínico.

Del grupo de los hidroxiaácidos: el ácido hidroxifenilacético (ácido mandélico), el ácido 2-hidroxi propiónico (ácido láctico), el ácido hidroxisuccínico (ácido málico), el ácido 2,3-dihidroxi butanodioico (ácido tartárico), el ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico (ácido cítrico), el ácido ascórbico, el ácido 2-hidroxibenzoico (ácido salicílico), el ácido 3,4,5-trihidroxibenzoico (ácido gálico).

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

Del grupo de los aminoácidos: alanina, valina, leucina, isoleucina, prolina, triptofano, fenilalanina, metionina, glicina, serina, tirosina, treonina, cisteína, asparagina, glutamina, ácido asparagínico, ácido glutamínico, lisina, arginina, histidina.

Del grupo de los ácidos carboxílicos polímeros: el ácido poliacrílico, el ácido polimetacrílico, los copolímeros de alquilacrilamida/ácido acrílico, los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico, los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metilmetacrílico, los copolímeros constituidos por ácidos carboxílicos insaturados, los copolímeros constituidos por acetato de vinilo/ácido crotónico, los copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato de vinilo.

El espectro de las sales de cinc de los ácidos orgánicos, preferentes, de conformidad con la invención, preferentemente de los ácidos carboxílicos orgánicos, va desde las sales que son difícilmente solubles en agua o que no se disuelven en agua, es decir que presentan una solubilidad por debajo de 100 mg/l, preferentemente por debajo de 10 mg/l, de forma especialmente preferente que no tienen solubilidad en agua, hasta aquellas sales que presentan en agua una solubilidad por encima de 100 mg/l, preferentemente por encima de 500 mg/l, de forma especialmente preferente por encima de 1 g/l y, especialmente, por encima de 5 g/l (todas las solubilidades a una temperatura del agua de 20°C). Al primer grupo de las sales de cinc pertenecen, por ejemplo, el citrato de cinc, el oleato de cinc y el estearato de cinc, al grupo de las sales de cinc solubles pertenecen, por ejemplo, el formiato de cinc, el acetato de cinc, el lactato de cinc y el gluconato de cinc.

En otra forma preferente de realización de la presente invención, las dispersiones, de conformidad con la invención, contienen al menos una sal de cinc pero, sin embargo, no contienen ninguna sal de magnesio de un ácido orgánico, tratándose preferentemente de al menos una sal de cinc de un ácido carboxílico orgánico, de forma especialmente preferente de una sal de cinc del grupo formado por el estearato de cinc, el oleato de cinc, el gluconato de cinc, el acetato de cinc, el lactato de cinc y/o el citrato de cinc. De igual modo pueden emplearse también el ricinoleato de cinc, el abietato de cinc y el oxalato de cinc.

El agente, preferente en el ámbito de la presente invención, contiene a la sal de cinc en cantidades comprendidas entre un 0,1 y un 5% en peso, de manera preferente comprendida entre un 0,2 y un 4% en peso y, en particular, comprendida entre un 0,4 y un 3% en peso o bien cinc en forma oxidada (calculado como Zn^{2+}) en cantidades comprendidas entre un 0,01 y un 1% en peso, de manera preferente comprendidas entre un 0,02 y un 0,5% en peso y, en particular, comprendidas entre un 0,04 y un 0,2% en peso, respectivamente referido al peso total de la dispersión.

Cuando las tabletas, de conformidad con la invención, sean utilizadas como agentes para el fregado de la vajilla, estos agentes de limpieza pueden contener inhibidores de la corrosión para la protección de los objetos fregados o de la máquina, teniendo un significado especial los agentes especiales para la protección de la plata en el sector del fregado a máquina de la vajilla. Pueden emplearse las sustancias conocidas del estado de la técnica. En general, pueden emplearse, ante todo, agentes protectores de la plata elegidos entre el grupo de los triazoles, de los benzotriazoles, de los bisbenzotriazoles, de los aminotriazoles, de los alquilaminotriazoles y de las sales o complejos de los metales de transición. Se emplearán de forma especialmente preferente el benzotriazol y/o el alquilaminotriazol. A título de ejemplo de los 3-amino-5-alquil-1,2,4-triazoles, a ser empleados de manera preferente, de conformidad con la invención, pueden citarse: el 5,- -propil-, -butil-, -pentil-, -heptil-, -octil-, -nonil-, -decil-, -undecil-, -dodecil-, -isononil-, -versatato de 10-alquil-, -fenilil-, -p-tolil-, -(4-terc.-butilfenil)-, -(4-metoxifenil)-, -(2-, -3-, -4-piridil)-, -(2-tienil)-, -(5-metil-2-furil)-, -(5-oxo-2-pirrolidinil)-, -3-amino-1,2,4-triazol. Los alquilamino-1,2,4-triazoles o bien sus sales fisiológicamente compatibles se emplearán en los agentes para el fregado de la vajilla en una concentración comprendida entre un 0,001 y un 10% en peso, de manera preferente comprendida entre un 0,0025 y un 2% en peso, de manera especialmente preferente comprendida entre un 0,01 y un 0,04% en peso. Los ácidos preferentes para la formación de las sales son el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico, el ácido carbónico, el ácido sulfuroso, los ácidos carboxílicos orgánicos tales como el ácido acético, el ácido glicólico, el ácido cítrico, el ácido succínico. Son especialmente activos el 5-pentil-, 5-heptil-, 5-nonil-, 5-undecil-, 5-isononil-, 5-versatato de 10-alquil-3-amino-1,2,4-triazol así como las mezclas de estas sustancias.

En las formulaciones de limpieza se encuentran, además, frecuentemente, agentes con cloro activo, que pueden reducir claramente la corrosión de las superficies de plata. En los agentes limpiadores, exentos de cloro, son especialmente preferentes los compuestos, con actividad Redox, que contienen oxígeno y nitrógeno, tales como los fenoles divalentes y trivalentes, por ejemplo la hidroquinona, la pirocatequina, la hidroxihidroquinona, el ácido gálico, la floroglucina, el pirogalol o bien los derivados de estas clases de compuestos. También encuentran frecuente aplicación los compuestos inorgánicos tipo salino y de tipo complejo, tales como las sales de los metales Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co y Ce. En este caso son preferentes las sales de los metales de transición, que se eligen del grupo de las sales y/o de los complejos del manganeso y/o del cobalto, de forma especialmente preferente de los complejos de cobalto(amina), de los complejos de cobalto(acetato), de los complejos de cobalto(carbonilo), de los cloruros del cobalto o del manganeso y del sulfato de manganeso. Del mismo modo pueden emplearse compuestos de cinc para impedir la corrosión de los objetos fregados.

En lugar de los agentes protectores de la plata, precedentemente descritos, por ejemplo los benzotriazoles, o junto a los mismos, pueden emplearse sustancias con actividad redox en los agentes de conformidad con la invención. Estas sustancias son, de manera preferente, sustancias inorgánicas, con actividad redox, del grupo constituido por las sales y/o los complejos de manganeso, de titanio, de circonio, de hafnio, de vanadio, de cobalto o de cerio, en los cuales están presentes los metales, de manera preferente, en uno de los niveles de oxidación II, III, IV, V o VI.

Las sales metálicas o bien los complejos metálicos empleados deben ser solubles en agua, al menos de manera parcial. Los contraiones, adecuados para la formación de sales, comprenden todos los aniones inorgánicos usuales, con una carga, con dos cargas o con tres cargas negativas, por ejemplo el óxido, el sulfato, el nitrato, el fluoruro, así como también, los aniones orgánicos tal como, por ejemplo, el estearato.

Los complejos metálicos en el sentido de la invención son aquellos compuestos que están constituidos por un átomo central y por uno o varios ligandos así como, en caso dado, de manera adicional por uno o varios de los aniones precedentemente citados. El átomo central es uno de los metales precedentemente citados en uno de los niveles de oxidación precedentemente citados. Los ligandos son moléculas neutras o aniones, que presentan uno o varios dientes; el concepto de "ligandos" en el sentido de la invención ha sido explicado con mayor detalle por ejemplo en la publicación "Römpf Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York, 9ª edición, 1990, página 2507". Cuando no se complementen a cero en un complejo metálico la carga del átomo central y la carga del/de los ligandos, entonces se encargará de compensar las cargas bien uno o varios de los aniones precedentemente citados o uno o varios cationes, por ejemplo los iones sodio, potasio o amonio en función de que esté presente un exceso de carga catiónica o un exceso de carga aniónica. Los formadores de complejos adecuados son, por ejemplo, el citrato, el acetilacetato o el 1-hidroxietan-1,1-difosfonato.

La definición de “nivel de oxidación” que es usual en la química ha sido descrita, por ejemplo, en la publicación “Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York, 9ª edición, 1991, página 3168”.

Las sales metálicas y/o los complejos metálicos especialmente preferentes se eligen entre el grupo formado por el MnSO₄, el citrato de Mn(II), el estearato de Mn(II), el acetilacetato de Mn(II), el [1-hidroxietan-1,1-difosfonato] de Mn(II), el V₂O₅, el V₂O₄, el VO₂, el TiOSO₄, el K₂TiF₆, el K₂ZrF₆, el CoSO₄, el Co(NO₃)₂, el Ce(NO₃)₃ así como sus mezclas de tal manera que los agentes para el fregado a máquina de la vajilla preferentes, de conformidad con la invención, se caracterizan porque las sales metálicas y/o los complejos metálicos se eligen entre el grupo formado por el MnSO₄, el citrato de Mn(II), el estearato de Mn(II), el acetilacetato de Mn(II), el [1-hidroxietan-1,1-difosfonato] de Mn(II), el V₂O₅, el V₂O₄, el VO₂, el TiOSO₄, el K₂TiF₆, el K₂ZrF₆, el CoSO₄, el Co(NO₃)₂, el Ce(NO₃)₃.

Estas sales metálicas o bien estos complejos metálicos están constituidos por sustancias generales, usuales en el comercio, que pueden ser empleadas con el fin de proteger a la plata contra su corrosión sin una limpieza previa en los agentes de conformidad con la invención. De este modo es adecuada, por ejemplo, la mezcla conocida procedente de la fabricación de SO₃ (procedimiento de contacto) formada por vanadio pentavalente y por vanadio tetravalente (V₂O₅, VO₂, V₂O₄) así como el sulfato de titanilo, TiOSO₄, que se forma mediante dilución de una solución de Ti(SO₄)₂.

De manera preferente, las sustancias inorgánicas, con actividad redox, están revestidas, especialmente las sales metálicas o bien los complejos metálicos, es decir que están recubiertas por completo por medio de un material impermeable al agua, pero fácilmente soluble a las temperaturas a las que se lleva a cabo la limpieza con el fin de impedir su descomposición prematura o su oxidación durante el almacenamiento. Los materiales preferentes para el revestimiento, que se aplican según procedimientos conocidos, por ejemplo mediante procedimientos de revestimiento en fusión según Sandvik como se conoce en la industria de los artículos comestibles, son las parafinas, las microceras, las ceras de origen natural tales como la cera de carnauba, la cera de candelilla, la cera de abejas, los alcoholes con elevado punto de fusión tal como, por ejemplo, el hexadecanol, los jabones o los ácidos grasos. En este caso se aplicará el material de revestimiento, que es sólido a temperatura ambiente, en estado fundido sobre el material que debe ser revestido, por ejemplo centrifugándose el material finamente dividido, que debe ser revestido, en corriente continua a través de una zona de niebla de pulverización del material de revestimiento fundido, generada igualmente de manera continua. El punto de fusión debe elegirse de tal manera que el material de revestimiento pueda disolverse o bien fundirse rápidamente durante el tratamiento de la plata. El punto de fusión debería encontrarse, en el caso ideal, en el intervalo comprendido entre 45°C y 65°C y, de manera preferente, en el intervalo comprendido entre 50°C y 60°C.

Las sales metálicas y/o los complejos metálicos citados están contenidos en los agentes, de conformidad con la invención, especialmente en el caso de los agentes para el fregado a máquina de la vajilla, de manera preferente en una cantidad comprendida entre un 0,05 y un 6% en peso, de manera preferente comprendida entre un 0,2 y un 2,5% en peso, referido al peso total del agente.

Los agentes, de conformidad con la invención, pueden contener enzimas para aumentar la potencia de lavado o bien de limpieza, pudiéndose emplear en principio todos los enzimas establecidos para esta finalidad en el estado de la técnica. A éstos pertenecen, especialmente, las proteasas, las amilasas, las lipasas, las hemicelulasas, las celulasas o las óxidorreductasas así como, preferentemente sus mezclas. Estos enzimas son, en principio, de origen natural; a partir de las moléculas naturales se dispone de variantes mejoradas para el empleo en los agentes de lavado y de limpieza, que se emplearán preferentemente, de manera correspondiente. Los agentes de conformidad con la invención contienen enzimas preferentemente en cantidades totales desde un 1 x 10⁻⁶ hasta un 5 por ciento en peso referido a la proteína activa. La concentración en proteína puede determinarse con ayuda de métodos conocidos, por ejemplo según el procedimiento BCA según o el procedimiento al biuret.

Entre las proteasas son preferentes las del tipo subtilisina. Ejemplos a este respecto son las subtilisinas BPN[®] y Carlsberg, la proteasa PB92, las subtilisinas 147 y 309, las proteasas alcalinas procedentes de *Bacillus lentus*, la subtilisina DY y los enzimas asociables a las subtilasas, pero no ya a las subtilisinas, en sentido estricto, constituidos por la termitasa, la proteinasa K y por las proteasas TW3 y TW7. La subtilisina Carlsberg puede ser adquirida en forma desarrollada bajo el nombre comercial de Alcalase[®] de la firma Novozymes A/S, Bagsveard, Dinamarca. Las subtilisinas 147 y 309 son comercializadas bajo los nombres comerciales Esperase[®], o bien Savinase[®] de la firma Novozymes. Se derivan de la proteasa procedente de *Bacillus lentus* DSM 5483 las variantes comercializadas bajo la denominación BLAP[®].

Otras proteasas, que pueden ser empleadas son, por ejemplo, los enzimas que pueden ser adquiridos, por ejemplo, bajo los nombres comerciales Durazym[®], Relase[®], Everlase[®], Nafizym, Natalase[®], Kannase[®] y Ovozymes[®] de la firma Novozymes, los enzimas que pueden ser adquiridos bajo los nombres comerciales, Purafect[®], Purafect[®] OxP y Properase[®] de la firma Genencor, el enzima adquirible bajo el nombre comercial Protosol[®] de la firma Advanced Biochemicals Ltd., Thane, India, el enzima adquirible bajo el nombre comercial Wuxi[®] de la firma Wuxi Snyder Bio-products Ltd., China, los enzimas que pueden ser adquiridos bajo los nombres comerciales Proleather[®] y Protease P[®] de la firma Amano Pharmaceuticals Ltd., Nagoya, Japón, y el enzima adquirible bajo el nombre comercial Proteinase K-16 de la firma Kao Corp., Tokyo, Japón.

Ejemplos de amilasas, empleables de conformidad con la invención, son las α -amilasas procedentes de *Bacillus licheniformis*, de *B. amyloliquefaciens* o de *B. stearothermophilus* así como sus desarrollos mejorados para el empleo en los agentes de lavado y de limpieza. El enzima procedente de *B. licheniformis* puede ser adquirido en la firma

Novozymes bajo el nombre de Termamyl® y en la firma Genencor bajo el nombre de Purastar® ST. Productos más desarrollados de estas α -amilasas puede ser adquiridos en la firma Novozymes bajo los nombres comerciales de Duramyl® y de Termamyl® ultra, en la firma Genencor bajo el nombre Purastar® OxAm y en la firma Daiwa Seiko Inc., Tokyo, Japón, como Keistase®. La α -amilasa de *B. amyloliquefaciens* es comercializada por la firma Novozymes bajo el nombre BAN®, y las variantes de α -amilasa procedente de *B. stearrowthermophilus* bajo los nombres BSG® y Novamyl®, también de la firma Novozymes.

De igual modo, deben reseñarse para esta finalidad las α -amilasa procedente de *Bacillus sp.* A 7-7 (DSM 12368) y la ciclodextrina-glucotransferasa (CGTase) procedente de *B. agaradherens* (DSM 9948).

De igual modo, son adecuados los desarrollos de la α -amilasa, que pueden ser adquiridos bajo los nombres comerciales de Fungamyl® de la firma Novozymes, procedentes de *Aspergillus niger* y *A. oryzae*. Otro producto comercial es, por ejemplo, la amilasa-LT®.

Los agentes de conformidad con la invención pueden contener lipasas o cutinasas, especialmente debido a sus actividades disociadoras de los triglicéridos, así como también, para generar in situ perácidos a partir de precursores adecuados. A estas pertenecen, por ejemplo, las lipasas obtenibles originalmente a partir de *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*), o bien lipasas más desarrolladas, especialmente aquellas con intercambio de aminoácidos D96L. Éstas son comercializadas, por ejemplo, por la firma Novozymes bajo los nombres comerciales Lipolase®, Lipolase® Ultra, LipoPrime®, Lipozyme® y Lipex®. De igual modo, pueden emplearse, por ejemplo las cutinasas, que han sido aisladas originalmente a partir de *Fusarium solani pisi* y de *Humicola insolens*. Del mismo modo, pueden emplearse lipasas de la firma Amano bajo las denominaciones Lipase CE®, Lipase P®, Lipase B®, o bien Lipase CES®, Lipase AKG®, Bacillis sp. Lipase®, Lipase AP®, Lipase M-AP® y Lipase AML®. De manera ejemplificativa pueden adquirirse en la firma Genencor las lipasas, o bien las cutinasas, cuyos enzimas de partida han sido aislados originalmente de *Pseudomonas mendocina* y de *Fusarium solanii*. Como otros productos comerciales importantes deben citarse las preparaciones M1 Lipase® y Lipomax® comercializadas originalmente por la firma Gist-Brocades y los enzimas comercializados por la firma Meito Sangyo KK, Japón, bajo los nombres Lipase MY-30®, Lipase OF® y Lipase PL®, además, el producto Lumafast® de la firma Genencor.

Los agentes, de conformidad con la invención, pueden contener otros enzimas, que quedan abarcados en conjunto bajo la denominación de hemicelulasas. A estas pertenecen, por ejemplo la mannanasas, las xantanliasas, las pectinliasas (= pectinasas), las pectinesterasas, las pectatliasas, las xiloglucanasas (= xilanasas), las pululanastas y las β -glucanasas. Las mannanasas adecuadas pueden ser adquiridas, por ejemplo, bajo los nombres Gamanase® y Pektinex AR® de la firma Novozymes, bajo el nombre Rohapec® B1 L de la firma AB Enzymes y bajo el nombre Pyrolase® de la firma Diversa Corp., San Diego, CA, USA. La β -glucanasa, obtenida a partir de *B. subtilis*, puede ser adquirida bajo el nombre Cereflo® de la firma Novozymes.

Para aumentar el efecto de blanqueo, las composiciones de los agentes de lavado y de limpieza, de conformidad con la invención, pueden contener óxidorreductasas, por ejemplo oxidasas, oxigenasas, catalasas, peroxidasas, tales como halo-, cloro-, bromo-, lignina-, glucosa- o manganeso-peroxidasas, dioxigenasas o laccasas (fenoloxidasas, polifenoloxidasas). Como productos comerciales, adecuados, deben citarse Denilite® 1 y 2 de la firma Novozymes. Ventajosamente se añadirán, además, preferentemente compuestos orgánicos, de forma especialmente preferente aromáticos, que interaccionen con los enzimas, para reforzar la actividad de las óxidorreductasas correspondientes (reforzantes "Enhancer") o para garantizar el flujo electrónico entre los enzimas oxidantes y las suciedades, en caso de que los potenciales Redox sean muy diferentes (mediadores).

Los enzimas, empleados en los agentes de conformidad con la invención, proceden bien originalmente de microorganismos, por ejemplo de los géneros *Bacillus*, *Streptomyces*, *Humicola*, o *Pseudomonas*, y/o se producen por medio de microorganismos adecuados según procedimientos biotecnológicos, en sí conocidos, por ejemplo mediante huéspedes transgénicos de la expresión de los géneros *Bacillus* u hongos filamentosos.

La purificación de los enzimas correspondientes se lleva a cabo de manera conveniente a través de procedimientos en sí conocidos, por ejemplo mediante precipitación, sedimentación, concentración, filtración de las fases líquidas, microfiltración, ultrafiltración, acción de productos químicos, desodorización o combinaciones adecuadas de estas etapas. Los enzimas pueden añadirse a los agentes de conformidad con la invención en cualquier forma establecida según el estado de la técnica. A éstas pertenecen, por ejemplo, las preparaciones sólidas obtenidas mediante granulación, extrusión o liofilización o, especialmente en el caso de agentes líquidos o en forma de gel, soluciones de los enzimas, ventajosamente tan concentrados como sea posible, pobres en agua y/o combinadas con estabilizantes.

De manera alternativa, los enzimas pueden encapsularse tanto para la forma de administración sólida como también para la forma de administración líquida, por ejemplo mediante secado por pulverización o extrusión de la solución enzimática junto con un polímero, preferentemente natural o en forma de cápsulas, por ejemplo aquellas en las que estén ocluidos los enzimas como en un gel solidificado o en aquellas del tipo de núcleo-vaina, en el que un núcleo que contiene los enzimas está rodeado por una capa protectora impermeable al agua, al aire y/o a los productos químicos. De igual modo, pueden aplicarse en capas superpuestas otros productos activos adicionales, por ejemplo: estabilizantes, emulsionantes, pigmentos, agentes de blanqueo o colorantes. Tales cápsulas se aplican según los métodos en sí conocidos, por ejemplo mediante procedimientos de granulación por vibración o por rotación o en procesos de lecho fluido. Ventajosamente tales granulados son pobres en formación de polvo, por ejemplo mediante la

aplicación de aglutinantes polímeros en forma de película, y son estables al almacenamiento como consecuencia del recubrimiento.

De igual modo, es posible confeccionar conjuntamente dos o varios enzimas, de tal manera que un solo granulado presente varias actividades enzimáticas.

Una proteína y/o enzima, contenidos en un agente de conformidad con la invención puede protegerse especialmente durante el almacenamiento frente a los deterioros tales como, por ejemplo, la inactivación, la desnaturalización o la descomposición provocada por ejemplo por efectos físicos, la oxidación o la disgregación proteolítica. En el caso de las proteínas y/o de los enzimas obtenidos por vía microbiana es especialmente preferente una inhibición de la proteólisis, especialmente cuando los agentes contengan, también, proteasas. Los agentes, de conformidad con la invención, pueden contener estabilizantes con esta finalidad; la puesta a disposición de tales agentes representa una forma preferente de realización de la presente invención.

Un grupo de estabilizantes está constituido por los inhibidores reversibles de las proteasas. Frecuentemente se emplean hidrocloreuro de benzamidina, borax, ácidos bóricos, ácidos borónicos o sus sales o ésteres, entre los cuales se encuentran, ante todo, los derivados con grupos aromáticos, por ejemplo ácidos fenilborónicos substituidos en orto, en meta o en para, o bien sus sales o ésteres. Como inhibidores peptídicos de las proteasas deben citarse, entre otros, el ovomucoide y la leupeptina; una opción adicional es la formación de proteínas de fusión a partir de proteasas y de inhibidores de péptidos.

Otros estabilizantes enzimáticos usuales son los aminoalcoholes tales como la mono-, di-, trietanol- y -propanolamina, los ácidos carboxílicos alifáticos tales como por ejemplo los ácidos dicarboxílicos con 12 átomos de carbono, tal como el ácido succínico, otros ácidos dicarboxílicos o sales de los ácidos citados. También son adecuados los amidoalcoxilatos de ácidos grasos cerrados en los grupos extremos. Determinados ácidos orgánicos, empleados a título de adyuvantes, son capaces, además, de estabilizar a un enzima, que se encuentre incorporado.

Los alcoholes alifáticos inferiores, ante todo sin embargo los polioles, tales como por ejemplo la glicerina, el etilenglicol, el propilenglicol o la sorbita son otros estabilizantes de los enzimas empleados frecuentemente. De igual modo se emplean las sales de calcio, tales como, por ejemplo, el acetato de calcio o el formiato de calcio y las sales de magnesio.

Los oligómeros de poliamida o los compuestos polímeros, tales como la lignina, copolímeros vinílicos solubles en agua o, tales como los éteres de la celulosa, los polímeros acrílicos y/o las poliamidas, estabilizan la preparación enzimática entre otras cosas frente a los influjos físicos o contra las oscilaciones del valor del pH. Los polímeros, que contienen óxido de N-poliamida, actúan, simultáneamente, como estabilizantes de los enzimas. Otros estabilizantes polímeros son los polioxialquilenos lineales con 8 hasta 18 átomos de carbono. Los alquilpoliglicósidos pueden estabilizar e incluso acrecentar sus prestaciones según los componentes enzimáticos del agente de conformidad con la invención. Los compuestos reticulados, que contienen N, actúan, de igual modo, como estabilizantes de los enzimas.

Los agentes reductores y los antioxidantes aumentan la estabilidad de los enzimas frente a la descomposición por oxidación. Un agente reductor que contiene azufre es, por ejemplo, el sulfito de sodio.

Preferentemente se emplearán combinaciones de estabilizantes, por ejemplo constituidas por polioles, ácido bórico y/o borax, la combinación de ácido bórico o de borax, sales reductoras y ácido succínico u otros ácidos dicarboxílicos o la combinación de ácido bórico o de borato con polioles o con compuestos de poliamina y con sales reductoras. El efecto de los estabilizantes péptido-aldehídicos puede acrecentarse mediante la combinación con ácido bórico y/o con derivados del ácido bórico y polioles y se refuerza todavía más mediante el empleo adicional de cationes divalentes, tales como, por ejemplo, iones de calcio.

Las tabletas preferentes, de conformidad con la invención, se caracterizan porque contienen, de manera adicional, uno o varios enzimas y/o una o varias preparaciones enzimáticas, de manera preferente en forma de preparaciones sólidas de proteasas y/o de preparaciones sólidas de amilasa, en cantidades comprendidas entre un 0,1 y un 5% en peso, de manera preferente comprendidas entre un 0,2 y un 4,5% en peso y, de manera especial, comprendidas entre un 0,4 y un 4% en peso, respectivamente referido al conjunto del agente.

Los agentes preferentes, de conformidad con la invención se caracterizan porque contienen, con relación a su peso total, al menos un 20% en peso, de manera preferente contienen, al menos, un 30% en peso, de manera especialmente preferente contienen, al menos, un 40% en peso y, en particular contienen, al menos, un 50% en peso de productos estructurantes y/o de agentes de blanqueo y/o de activadores de blanqueo y/o de polímeros con actividad de lavado o de limpieza y/o de agentes para protectores de la plata y/o de enzimas. Los agentes, especialmente preferentes de conformidad con la invención, están constituidos por, al menos, un 90% en peso, de manera preferente por, al menos, un 92% en peso, con preferencia por, al menos, un 94% en peso, de forma especialmente preferente por, al menos, un 96% en peso, en particular por, al menos, un 98% en peso y en el caso mas preferente por, al menos, un 99,5% en peso exclusivamente de productos estructurantes y/o de agentes de blanqueo y/o de activadores de blanqueo y/o de polímeros con actividad de lavado o de limpieza y/o de agentes para la protección de la corrosión del vidrio y/o de agentes para la protección de la plata.

Son especialmente preferentes, de conformidad con la invención, aquellos agentes de lavado y de limpieza que contengan, con relación a su peso total, entre un 0,4 y un 18% en peso, de manera preferente entre un 0,08 y un 16% en peso y, en particular, entre un 0,2 y un 14% en peso de una o de varias sustancias del grupo formado por los agentes para la protección de la plata, de los agentes para la protección del vidrio o de los enzimas.

De manera adicional, los cuerpos moldeados de los agentes de lavado y de limpieza pueden contener también componentes, que influyen sobre la aptitud para eliminación por lavado de aceites y grasas a partir de materiales textiles (los denominados soil repellents). Este efecto es especialmente evidente si se ensucia un material textil que ya se ha lavado previamente varias veces con un agente de lavado obtenido de conformidad con la invención, que contienen estos componentes disolventes de aceites y grasas. Entre los componentes disolventes de aceites y grasas preferentes cuentan, a modo de ejemplo, éteres de celulosa no iónicos, como metilcelulosa y metilhidroxipropilcelulosa con una fracción de grupos metoxilo de un 15 a un 30% en peso, y de grupos hidroxipropoxilo de un 1 a un 15% en peso, referido respectivamente al éter de celulosa no iónico, así como los polímeros de ácido ftálico y/o de ácido tereftálico conocidos por el estado de la técnica, o bien de sus derivados, en especial polímeros constituidos por tereftalatos de etileno y/o tereftalatos de polietilenglicol, o derivados de los mismos modificados por vía aniónica y/o no iónica. De éstos son especialmente preferentes los derivados sulfonados de polímeros de ácido ftálico y de ácido tereftálico.

Los cuerpos moldeados pueden contener abrillantadores ópticos del tipo de los derivados de ácido diaminoestilbenodisulfónico, o bien sus sales metálicas alcalinas. Son apropiadas, por ejemplo, las sales de ácido 4,4'-bis(2-anilino-4-morfolino-1,3,5-triazinil-6-amino)estilbeno-2,2'-disulfónico, o compuestos de estructura similar. Por ejemplo son apropiadas sales de ácido 4,4'-bis(2-anilino-4-morfolino-1,3,5-triazinil-6-amino)estilben-2,2'-disulfónico, o compuestos de estructura similar, que portan un grupo dietanolamino, un grupo metilamino, un grupo anilino o un grupo 2-metoxietilamino, en lugar del grupo morfolino. De igual modo pueden estar presentes abrillantadores del tipo de difenilestireno substituidos, por ejemplo las sales alcalinas de 4,4'-bis(2-sulfoestiril)-difenilo, de 4,4'-bis(4-cloro-3-sulfoestiril)-difenilo, o de 4-(4-cloroestiril)-4'-(2-sulfoestiril)-difenilo. También se pueden emplear mezclas de los abrillantadores citados precedentemente.

A los cuerpos moldeados de los agentes de lavado y de limpieza, de conformidad con la invención, se les añaden colorantes y productos odorizantes para mejorar la impresión estética de los productos, y para poner a disposición del consumidor, además del rendimiento de plasticidad, un producto "típico e inconfundible" visual y sensorialmente. Como esencias perfumantes o bien como productos odorizantes pueden emplearse compuestos odorizantes individuales, por ejemplo los productos sintéticos del tipo de ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos. Los compuestos odorizantes del tipo de los ésteres son, por ejemplo, acetato de bencilo, isobutirato de fenoxietilo, acetato de p-terc.-butil-ciclohexilo, acetato de linalilo, acetato de dimetilbencilcarbinilo, acetato de feniletilo, benzoato de linalilo, formiato de bencilo, glicinato de etilmetilfenilo, propionato de alilciclohexilo, propionato de estiralilo y salicilato de bencilo. Entre los éteres cuentan, a modo de ejemplo, éteres bencilefílicos, entre los aldehídos, por ejemplo, los alcanes lineales con 8 a 18 átomos de carbono, citral, citronelal, citroneliloxiacetaldehído, ciclamenaldehído, hidroxicitronelal, lialil y bourgeonal, entre las cetonas, por ejemplo, las yononas, la α -isometilyonona y la metilcedrilcetona, entre los alcoholes el anetol, el citronelol, el eugenol, el geraniol, el linalool, el alcohol feniletílico y el terpineol, a los hidrocarburos pertenecen principalmente los terpenos, como limoneno y pineno. No obstante, preferentemente se emplean mezclas de diversas sustancias odorizantes, que generen una nota de olor agradable en conjunto. Tales esencias perfumantes pueden contener también mezclas de sustancias odorizantes naturales, como las que se pueden obtener a partir de fuentes vegetales, por ejemplo esencia de pino, limón, jazmín, patchouly, rosas o Ylang-Ylang. Del mismo modo son apropiadas esencia de nuez moscada, esencia de salvia, esencia de manzanilla, esencia de clavel, esencia de melisa, esencia de menta, esencia de hojas de canela, esencia de flores de tila, esencia de enebrina, esencia de vetiver, esencia de olíbano, esencia de galbano y esencia de labdano, así como esencia de brotes de naranja, neroliol, esencia de piel de naranja y esencia de madera de sándalo. Usualmente, el contenido en los cuerpos moldeados de los agentes de lavado y de limpieza preparados de conformidad con la invención, de los colorantes se encontrará por debajo del 0,01% en peso, mientras que el de los productos odorizantes es de hasta un 2% en peso del conjunto de la formulación.

Los productos odorizantes pueden incorporarse directamente en los agentes fabricados de conformidad con la invención, no obstante puede ser ventajoso también disponer las sustancias odorizantes sobre soportes, que refuercen la adherencia del perfume sobre la ropa lavada y que se encarguen de una liberación del olor más lenta para un perfumado sostenido de los textiles. A modo de tales materiales de soporte se han acreditado, por ejemplo, las ciclodextrinas, pudiéndose recubrir, además, el complejo de ciclodextrina-perfume con otros productos auxiliares.

Para mejorar la impresión estética de los agentes fabricados de conformidad con la invención, éstos pueden colorearse con colorantes adecuados. Los colorantes preferentes, cuya elección no ofrece dificultad para el técnico en la materia, tienen una elevada estabilidad al almacenamiento y son insensibles frente a los restantes componentes de los agentes y frente a la luz así como están exentos de substantividad marcada frente a las fibras textiles para no provocar su teñido.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Tableta constituida por agente de lavado o de limpieza en forma de partículas, prensado, **caracterizada** porque presenta en su lado superior al menos dos rehundidos de refuerzo, cuya extensión horizontal en el plano de la superficie de la tableta es mayor que su profundidad, partiendo los rehundidos de refuerzo, en forma de rayos, desde un punto central común.
- 10 2. Tableta según la reivindicación 1, **caracterizada** porque la extensión horizontal de los rehundidos de refuerzo en el plano de la superficie de la tableta está comprendida entre 1,01 veces y 5 veces, de manera preferente está comprendida entre 1,02 veces y 4 veces, de manera especialmente preferente está comprendida entre 1,04 veces y 3 veces y, de manera especial, está comprendida entre 1,05 veces y 2 veces la profundidad de los rehundidos de refuerzo.
- 15 3. Tableta según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada** porque la profundidad de los rehundidos de refuerzo está comprendida entre 0,05 veces y 0,5 veces, de manera preferente está comprendida entre 0,1 vez y 0,4 veces y, de manera especial, está comprendida entre 0,15 veces y 0,3 veces la altura de la tableta.
- 20 4. Tableta según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque presenta, al menos 3, de manera preferente, al menos 4, de manera especialmente preferente, al menos 5, de manera más preferente, al menos 6, de manera más preferente, al menos 7, de manera más preferente, al menos 8, de manera más preferente, al menos 9 y, de manera especial, al menos 10 rehundidos de refuerzo.
- 25 5. Tableta según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque la sección transversal de los rehundidos de refuerzo tiene forma de triángulo o de semicírculo.
6. Tableta según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque la altura de la tableta está comprendida entre 5 y 25 mm, de manera preferente está comprendida entre 7 y 22 mm y, de manera especial, está comprendida entre 10 y 20 mm.
- 30 7. Tableta según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada** porque la profundidad de los rehundidos de refuerzo está comprendida entre 0,5 y 10 mm, de manera preferente está comprendida entre 0,75 y 8 mm y, de manera especial, está comprendida entre 1 y 5 mm.
- 35 8. Procedimiento para la fabricación de tabletas a partir de agente de lavado o de limpieza en forma de partículas, prensado, **caracterizado** porque se emplea para el prensado un punzón superior, que presenta sobre su superficie prensora al menos dos realces para el prensado de los rehundidos de refuerzo, cuya extensión horizontal en el plano de la superficie prensora es mayor que su altura, partiendo los realces, en forma de rayos, desde un punto central común.