

G. HOLLMANN RESTREPO
ABOGADOS LTDA.

11104

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

E. S. D.

108
110

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 00058747 00000001 Folios: 175
Fecha (AND): 2000-08-18 11:35:54
Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRADO/ 329 COMPLETOS
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

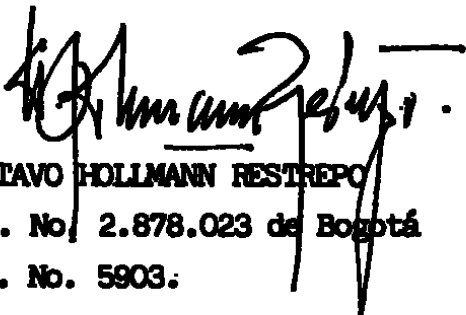
Re: Expediente No. 00058747

Solicitud de patente.

Solicitante: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN.

Yo, GUSTAVO HOLLMANN RESTREPO, vecino de Santafé de Bogotá, D.C., portador de la tarjeta profesional No. 5903, obrando como apoderado en este negocio, digo a usted que acompaño al presente memorial, para que sea agregada al expediente de la referencia, copia certificada de la solicitud de patente número 199.37.428.7, presentada en Alemania el 7 de agosto de 1999, con su correspondiente traducción al castellano, hasta del capítulo Reivindicatorio.

Señor Superintendente,



GUSTAVO HOLLMANN RESTREPO
C.C. No. 2.878.023 de Bogotá
T.P. No. 5903.
Código 267
mm.



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

199 37 428.7 ✓

Anmeldetag:

7. August 1999

Anmelder/Inhaber:

Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,
Düsseldorf/DE

Bezeichnung:

Reinigungs- und Waschmittelformkörper

IPC:

C 11 D 3/20

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Anmeldung.**

München, den 3. Juli 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Nistler.

Patentanmeldung

H 3918

"Reinigungs- und Waschmittelformkörper"

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Polyalkylenglykolen zur Verbesserung der Feuchtigkeitsstabilität von Reinigungs- und Waschmittelformkörpern sowie bestimmte Reinigungs- und Waschmittelformkörper mit verbesserter Feuchtigkeitsstabilität, enthaltend Polyalkylenglykole.

6 Solche Wasch- und Reinigungsmittelformkörper umfassen beispielsweise Waschmittelformkörper für das Waschen von Textilien, Reinigungsmittelformkörper für das maschinelle oder manuelle Geschirrspülen oder die Reinigung harter Oberflächen, Bleichmittelformkörper zum Einsatz in Wasch- oder Geschirrspülmaschinen, Wasserenthärtungsformkörper, Fleckensalztabletten oder Toilettenreinigungsformkörper.

10 Reinigungs- und Waschmittelformkörper der genannten Produktklassen sind im Stand der Technik breit beschrieben und erfreuen sich beim Verbraucher wegen der einfachen Dosierung zunehmender Beliebtheit. Tablettierte Wasch- und Reinigungsmittel haben gegenüber pulverförmigen oder flüssigen Produkten eine Reihe von Vorteilen: Sie sind einfacher zu dosieren und zu handhaben und haben aufgrund ihrer kompakten Struktur Vorteile bei der Lagerung und
15 beim Transport. Es existiert daher ein äußerst breiter Stand der Technik zu Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, der sich auch in einer umfangreichen Patentliteratur niederschlägt.

WC-Reiniger in Tablettenform, die Säuren und Tenside enthalten, sind hinreichend bekannt. Zur schnelleren Auflösung und Verteilung der Wirksubstanzen im WC enthalten diese Mittel bevorzugt Natriumcarbonat und/oder Natriumbicarbonat als Sprudelkomponente.

...

3
113
111

Bekanntermaßen sind derartige Formulierungen äußerst feuchtigkeitsempfindlich, so daß aufwendig, wasserdampfdichte Verpackungssysteme und/oder zusätzliche Trockenmittel zur Gewährleistung der Lagerbeständigkeit notwendig sind.

EP 0 522 766 A (*Unilever*) offenbart Tabletten aus einer kompaktierten teilchenförmigen Waschmittelzusammensetzung, enthaltend Tenside, Gerüststoffe sowie optional weitere Waschmittelbestandteile, die wenigstens in einem diskreten Bereich nur Teilchen mit einer Größe von mindestens 200 µm und einem nicht mehr als 700 µm umfassenden Größenbereich aufweisen sowie (i) mit einem Polyethylenglykol der Molmasse 1.500 beschichtete Tensid- und Builderteilchen enthalten.

DE 197 09 411 (*Henkel KGaA*) offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Waschmittelformkörpern, enthaltend Tenside, Gerüststoffe sowie optional weitere Waschmittelbestandteile, durch Verpressen einer teilchenförmigen Waschmittelzusammensetzung, bei dem zur Herstellung der Formkörper 0,5 bis 10 Gew.-% Polyethylenglykol sowie (ii) 5 bis 20 Gew.-% eines amorphen übertrockneten Sillkats und (iii) 1 bis 15 Gew.-% Wasser oder wäßrige Lösungen, jeweils bezogen auf das Gewicht des entstehenden Formkörpers, eingesetzt werden.

EP 0 711 828 A (*Unilever*) offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Waschmittelformkörpern, enthaltend Tenside, Gerüststoffe sowie optional weitere Waschmittelbestandteile, (iv) durch Kompaktierung einer partikulären Waschmittelzusammensetzung mit einem darin verteilten Bindemittel bei einer Temperatur von mindestens 28 °C, aber unterhalb des Schmelzpunktes des Bindemittels von 35 bis 90 °C hergestellt werden. Bei dem Bindemittel kann es sich u.a. um Polyethylenglykole, beispielsweise Polyethylenglykole mit einer Molmasse von 1.500, 4.000 oder 6.000.

Eine die Feuchtigkeitsstabilität von Reinigungs- und Waschmittelformkörpern verbessernde Wirkung von Polyethylenglykolen ist aus dem Stand der Technik jedoch nicht bekannt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, die Feuchtigkeitsstabilität von Reinigungs- und Waschmittelformkörpern zu verbessern.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines oder mehrerer Polyalkylenglykole zur Verbesserung der Feuchtigkeitsstabilität von Reinigungs- und Waschmittelformkörpern.

Zweiter Gegenstand der Erfindung ist ein Reinigungs- und Waschmittelformkörper, enthaltend ein oder mehrere Polyalkylenglykole, ausgenommen Formkörper, die

...

- (i) mit einem Polyethylenglykol der Molmasse 1.500 beschichtete Tensid- und Builderteilchen enthalten oder
- (ii) unter Einsatz von 5 bis 20 Gew.-% eines amorphen übertrockneten Silikats,
- (iii) unter Einsatz von 1 bis 15 Gew.-% Wasser oder wäßrigen Lösungen oder
- (iv) durch Kompaktierung einer partikulären Waschmittelzusammensetzung mit einem darin verteilten Bindemittel bei einer Temperatur von mindestens 28 °C, aber unterhalb des Schmelzpunktes des Bindemittels von 35 bis 90 °C hergestellt werden.

Dritter Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Reinigungs- und Waschmittelformkörpers durch Kompaktierung einer teilchenförmigen Reinigungs- bzw. Waschmittelzusammensetzung mit einem oder mehreren darin verteilten Polyalkylenglykolen unterhalb einer Temperatur von 28 °C.

Vierter Gegenstand der Erfindung ist eine Kombination aus einem oder mehreren Reinigungs- und Waschmittelformkörpern, enthaltend Polyalkylenglykol, und einem den oder die Reinigungs- und Waschmittelformkörper enthaltenden Verpackungssystem, wobei das Verpackungssystem eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,1 g/m²/Tag bis weniger als 20 g/m²/Tag aufweist, wenn das Verpackungssystem bei 23 °C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85 % gelagert wird.

Fünfter Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines oder mehrerer erfindungsgemäßer Reinigungs- und Waschmittelformkörper nach einem der vorstehenden Formkörperansprüche zum Toilettenreinigen, Entkalken, Reinigen harter Oberflächen, Handgeschirrspülen, Maschinengeschirrspülen, Bleichen, Fleckentfernen, Waschen und/oder Wasserenthärten. Bevorzugt ist die Verwendung zum Reinigen von Spültoiletten, insbesondere im Bereich des unten in der Toilette stehenden Wassers, zum Entkalken von Haushaltsgeräten, insbesondere Kaffeemaschinen oder Wasserkochern, zum Reinigen harter Oberflächen im Haushaltsbereich, insbesondere Fußböden sowie Oberflächen im Küchen- und Badezimmer- bzw. Toilettenbereich, zum Handgeschirrspülen, zum Maschinengeschirrspülen, zum Bleichen, Fleckentfernen bzw. Waschen von textilen Gegenständen und Oberflächen, insbesondere von Bekleidung, Tischwäsche, Bettwäsche, Polstermöbeln, Gardinen bzw. Vorhängen und Teppichen bzw. Teppichböden sowie im Autoinnenraum, und/oder zum Wasserenthärten in Waschmaschinen.

Ein besonderer Vorteil der Erfindung besteht darin, daß die Verbesserung der Feuchtigkeitsstabilität nicht auf Kosten anderer Eigenschaften der Reinigungs- und Waschmittelformkörper er-

...

114 116

Polyalkylenglykole

Polyalkylenglykole (Polyglykole, Polyglykoether, INCI Chemical Class: Polymeric Ethers) sind bekannte, überwiegend lineare, z.T. aber auch verzweigte Polyether, bei denen es sich um Polymere mit endständigen Hydroxy-Gruppen handelt. Die Polyalkylenglykole mit höheren Molmassen sind polymolekular, d.h. sie bestehen aus Kollektiven von Makromolekülen mit unterschiedlichen Molmassen.

Polyalkylenglykole werden erfindungsgemäß in einer Menge von üblicherweise 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 7 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Die im Reinigungs- und Waschmittelformkörper enthaltene Menge an Polyalkylenglykolen wird vorzugsweise so gewählt, daß sie in der den Reinigungs- und Waschmittelformkörper aufnehmenden Wassermenge – bei mehr als einem durch die Wassermenge aufzunehmenden Reinigungs- und Waschmittelformkörper in der entsprechenden Wasserteilmenge – vollständig löslich ist. Die maximal lösliche Menge wird dabei sowohl durch die Löslichkeit des Polyalkylenglykols in Wasser bestimmt als auch durch besagte Wassermenge bzw. Wasserteilmenge, die von der jeweiligen Anwendung des oder der Reinigungs- oder Waschmittelformkörper abhängt. Beide Größen sind entweder bekannt oder durch einfache Versuche zu ermitteln.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind lineare oder verzweigte, insbesondere lineare, Polyalkylenglykole der allgemeinen Formel



in der R für $(\text{CH}_2)_2$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ und/oder für $(\text{CH}_2)_4$ und n für Werte von 2 bis über 100.000 stehen und die durch ringöffnende Polymerisation von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Tetrahydrofuran herstellbar sind. Es sind dies im einzelnen die Polyethylenglykole mit $\text{R} = (\text{CH}_2)_2$, die Polypropylenglykole mit $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$, die Polytetrahydrofurane mit $\text{R} = (\text{CH}_2)_4$ und die Copolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Tetrahydrofuran.

Im Rahmen einer besonderen Ausführungsform der Erfindung bevorzugte Polyalkylenglykole haben einen Schmelzpunkt oberhalb der während der Herstellung des Reinigungs- und Waschmittelformkörpers vorherrschenden Temperatur, vorzugsweise oberhalb einer Raumtemperatur von etwa 21 °C, insbesondere oberhalb 23 °C und besonders bevorzugt von mindestens 28 °C. Der Schmelzpunkt homologer homopolymerer Polyalkylenglykole nimmt in der Regel mit wachsender Molmasse sowie enger werdender Molmassenverteilung zu. Zusätzlich

...

nimmt der Schmelzpunkt copolymerer Polyalkylenglykole in der Regel mit wachsendem Sauerstoffanteil zu, beispielsweise im Falle der Copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid in der Regel mit wachsendem Polyethylenglykol-Anteil. Schließlich nimmt der Schmelzpunkt der Polypropylenglykole in der Regel mit zunehmender Taktizität (Stereoregularität) zu.

Polyethylenglykole

- Erfindungsgemäß geeignet sind Polyethylenglykole (PEG) mit einer mittleren relativen Molmasse von 800 bis 100.000, üblicherweise 1.000 bis 80.000, vorzugsweise 1.500 bis 70.000 und insbesondere 2.000 bis 60.000.

Niedermolekulare PEG mit Molmassen unterhalb 800 sind klare, im wesentlichen farblose Flüssigkeiten und daher erfindungsgemäß weniger geeignet. Ab einer Molmasse von etwa 800 werden PEG teilweise kristalline Feststoffe. Mit weiter zunehmender Molmasse werden PEG über weiche Wachse bei Molmassen von etwa 1.000 bis 2.000 zu harten Wachsen bei Molmassen bis etwa 20.000 und darüber. Hochmolekulare PEG mit Molmassen über 100.000 sind schließlich harte Thermoplaste und daher erfindungsgemäß weniger geeignet.

- In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung werden ein oder mehrere Polyethylenglykole mit einer Molmasse von mindestens 3.000, vorzugsweise 4.000 bis 50.000, insbesondere 6.000 bis 40.000, besonders bevorzugt 8.000 bis 30.000 und äußerst bevorzugt 10.000 bis 20.000 eingesetzt. Reinigungs- und Waschmittelformkörper gemäß dieser Ausführungsform sind besonders feuchtigkeitsstabil, wobei die Feuchtigkeitsstabilität im Vergleich zu den Reinigungs- und Waschmittelformkörpern mit Polyethylenglykol einer Molmasse von weniger als 3.000 nochmals merklich verbessert ist.

Für Polyethylenglykole existieren verschiedene Nomenklaturen, die zu Verwirrungen führen können. Technisch gebräuchlich ist die Angabe des mittleren relativen Molgewichts im Anschluß an die Angabe "PEG", so daß "PEG 200" ein Polyethylenglykol mit einer relativen Molmasse von ca. 190 bis ca. 210 charakterisiert.

- Gemäß INCI-Nomenklatur wird das Kurzzeichen PEG mit einem Bindestrich versehen und folgt direkt auf den Bindestrich eine Zahl, die der Zahl n in der obigen allgemeinen Formel entspricht, wobei in Vielfachen von Tausend die drei Nullen "000" durch den Buchstaben "M" ersetzt werden, beispielsweise PEG-7M für einen PEG mit der Molmasse 7.000.

- Kommerziell erhältliche Polyethylenglykole mit einer Molmasse unterhalb von 3.000 sind beispielsweise PEG 800/PEG-18, PEG-20, PEG 1000, PEG 1200, PEG 1500/PEG-32, PEG-40,

...

PEG 2000, PEG-55 und PEG-60, wobei die Bezeichnungen gemäß den beiden Nomenklaturen für einander entsprechende Polyethylenglykole durch das Zeichen "/" getrennt nebeneinander gestellt sind.

Kommerziell erhältliche Polyethylenglykole mit einer Molmasse von 3.000 bis 88.000 sind beispielsweise PEG 3000, PEG 3350/PEG-75, PEG 4000/PEG-90, PEG 4500/PEG-100, PEG 4600, PEG 6000/PEG-135, PEG 7000, PEG-150, PEG 8000/PEG-180, PEG 9000/PEG-200, PEG 10000/PEG-240, PEG 12000, PEG 14000, PEG 15000/PEG-350, PEG-400, PEG 20000, PEG 35000, PEG 50000 und PEG-2M, wobei die Bezeichnungen gemäß den beiden Nomenklaturen für einander entsprechende Polyethylenglykole durch das Zeichen "/" getrennt nebeneinander gestellt sind.

Die kommerziell erhältlichen Polyethylenglykole sind beispielsweise unter den Handelsnamen Carbowax® 8000 (*Union Carbide*), Emkapol® 6000 und Renex® PEG 3350 (*ICI*), Lipoxol® (*DEA*), Polyglykol® E 4500 (*Dow*), Pluracol® E8000, Pluriol® E12000 und Lutrol® E4000 (*BASF*) verfügbar sowie den entsprechenden Handelsnamen mit anderen Zahlen, die jeweils die Molmasse des Polyethylenglykols angegeben. Bezugsquellen für die auch als kosmetische Inhaltsstoffe dienenden gemäß INCI bezeichneten Polyethylenglykole sind dem *International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook* zu entnehmen. Auch die Firma Clariant vertreibt Polyethylenglykole, z.B. PEG 10000 bis PEG 35000.

Polypropylenglykole

Polypropylenglykole (PPG) sind über einen breiten Molmassenbereich klare, nahezu farblose Flüssigkeiten oder amorphe bzw. kristalline Feststoffe, wobei erstere erfindungsgemäß weniger geeignet sind. Die zuvor beschriebene INCI-Nomenklatur wird analog auch zur Bezeichnung von Polypropylenglykolen verwendet.

Flüssige, viskose Polyalkylenglykole weisen gewöhnlich Molmassen von 250 (PEG-4) bis 4.000 (PEG-69) auf, deren niedermolekulare Vertreter mit Wasser mischbar sind, während die höhermolekularen PPG weniger wasserlöslich sind. Die Polypropylenglykole entstehen durch Ringöffnungspolymerisation von Propylenoxid. Sie sind als amorphe oder stereoreguläre Polymere herstellbar, wobei Taktizität (Stereoregularität) zu den bevorzugten kristallinen PPG führt.

Die Molmassen der Polypropylenglykole liegen erfindungsgemäß üblicherweise im Bereich von ca. 2.000 bis 100.000, vorzugsweise im Bereich von 4.000 bis 50.000, insbesondere von 6.000

...

bis 40.000, besonders bevorzugt von 8.000 bis 30.000 und äußerst bevorzugt von 10.000 bis 20.000.

Polypropylenglykole sind gewöhnlich als Di- und Trihydroxy-PEG in einem breiten Molmassenbereich erhältlich. Die dritte Hydroxygruppe stammt dabei vom Polymerisationsinitiator, wenn beispielsweise Glycerin als Initiator für Polypropylenglykole eingesetzt wird, dessen drei Hydroxygruppen bei der Polymerisation reagieren und so zu verzweigten Trihydroxy-PEG führen.

Polytetrahydrofurane

Die Polytetrahydrofurane (PTHF) werden auch als Tetramethylenglykole, Polytetramethylenglykolether oder Polytetramethylenoxide bezeichnet und sind durch kationische Polymerisation (Ringöffnungspolymerisation) von Tetrahydrofuran bei Temperaturen unterhalb 83 °C zugängliche Polyalkylenether.

PTHF sind streng lineare Polyetherdirole, die in technischen Verfahren unter Verwendung von rauchender Schwefelsäure oder Fluorochwefelsäure als Katalysatoren hergestellt werden. Die Molmassen der PTHF, die Werte bis zu mehreren Millionen erreichen können, liegen erfindungsgemäß üblicherweise im Bereich von ca. 650 bis 100.000, vorzugsweise im Bereich von 1.000 bis 50.000, insbesondere von 1.400 bis 30.000, besonders bevorzugt von 2.900 bis 20.000 und äußerst bevorzugt von 4.500 bis 10.000.

PTHF sind bei Raumtemperatur Flüssigkeiten oder niedrigschmelzende Feststoffe von gewöhnlich kristalliner Natur. Die Konsistenz der PTHF nimmt mit steigender Molmasse von ölig über wachsartig bis fest zu. Amorphe PTHF mit Molmassen über 100.000 sind Kautschuk-artige Produkte. Teilkristalline PTHF schmelzen bei ca. 43 °C. Niedermolekulare PTHF sind in Wasser löslich.

Kommerziell erhältlich sind beispielsweise Polytetrahydrofurane mit Molmassen von 650, 1.000, 1.400, 2.000, 2.900 und 4.500. Die kommerziell erhältlichen Polytetrahydrofurane sind beispielsweise unter den Handelsnamen Polytetrahydrofuran 650 oder PolyTHF® 4500 (BASF), Terathane® 2900 oder Teracol® 1000 (Du Pont) und Polymeg® 2000 (Quaker Oats) verfügbar sowie den entsprechenden Handelsnamen mit anderen Zahlen, die jeweils die Molmasse des Polyethylenglykols angeben.

118/20

Copolymere

Bei den Copolymeren handelt es sich vorzugsweise um statistische Copolymere und insbesondere um Blockcopolymere aus Ethylen- und Propylenoxid, Ethylenoxid und Tetrahydrofuran, Propylenoxid und Tetrahydrofuran oder Ethylenoxid, Propylenoxid und Tetrahydrofuran, bevorzugt aus Ethylen- und Propylenoxid, besonders bevorzugt um Blockcopolymere aus Ethylen- und Propylenoxid. Die Molmassen der Copolymere liegen erfindungsgemäß üblicherweise im Bereich von ca. 2.000 bis 100.000, vorzugsweise im Bereich von 3.000 bis 50.000, insbesondere von 4.000 bis 40.000, besonders bevorzugt von 6.000 bis 30.000 und äußerst bevorzugt von 8.000 bis 20.000.

Erfindungsgemäß bevorzugte statistische Copolymere aus *a* Ethylen- und *b* Propylenoxid-einheiten sind beispielsweise folgende gemäß *International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook* als PEG/PPG-*a/b* bezeichnete Copolymere (Molmasse), wobei *a* und *b* Mittelwerte darstellen: PEG/PPG-125/30 Copolymer (7300), PEG/PPG-150/30 Copolymer (8400) und PEG/PPG-300/55 Copolymer (16400).

Erfindungsgemäß bevorzugte Blockcopolymere aus Ethylen- und Propylenoxid genügen der Formel $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_y(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{H}$, in der *x* und *x'* für Mittelwerte von 2 bis 130 und *z* für Mittelwerte von 15 bis 67 stehen, und werden mit dem internationalen Freinamen *Poloxamer* bezeichnet, der auch im *International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook* verwendet wird. Jedes Poloxamer ist durch eine dreistellige Nummer gekennzeichnet. Die ersten beiden Ziffern geben multipliziert mit 100 die durchschnittliche Molmasse des Polypropylen glykol-Anteils und die letzte Ziffer multipliziert mit 10 den Polyethylenglykol-Anteil in Gew.-% an, der 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 30 Gew.-%, insbesondere mindestens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, äußerst bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, beispielsweise 70 oder 80 Gew.-%, beträgt. Die Herstellung der Poloxamere erfolgt zweistufig, wobei zunächst Propylenoxid kontrolliert an Propylenglykol addiert und der erhaltene Polypropylenglykolblock durch anschließende Addition von Ethylenoxid von zwei Polyethylenglykolblöcken eingefasst wird.

Besonders bevorzugte Blockcopolymere sind beispielsweise folgende Poloxamer-Typen (*x*, *y*, *x'*; Molmasse; z.T. Schmelzpunkt): Poloxamer 185 (19, 30, 19; 3500; 27), Poloxamer 215 (24, 35, 24; 4150; 34), Poloxamer 234 (22, 39, 22; 4200), Poloxamer 284 (21, 47, 21; 4600), Poloxamer 235 (27, 39, 27; 4650; 29), Poloxamer 333 (20, 54, 20; 4900; 30), Poloxamer 108 (46, 16, 46; 4950; 48), Poloxamer 402 (13, 67, 13; 5000; 20), Poloxamer 403 (21, 67, 21; 5750; 31),

...

119 ⁴
121

Poloxamer 334 (31, 54, 31; 5900; 32), Poloxamer 335 (38, 54, 38; 6500; 30), Poloxamer 217 (52, 35, 52; 6600; 48), Poloxamer 237 (62, 39, 62; 7700; 49), Poloxamer 188 (75, 30, 75; 8350; 52), Poloxamer 238 (97, 39, 97; 11400; 54), Poloxamer 407 (98, 67, 98; 12600; 56), Poloxamer 288 (122, 47, 122; 13000; 58) und Poloxamer 338 (128, 54, 128; 14600; 57).

6 Kommerziell sind die Poloxamere unter den Handelsnamen Pluronic® und Synperonic® PE erhältlich, den ein Buchstabe aus der Gruppe L, P und F sowie eine zwei- oder dreistellige Zahl nachgestellt ist. Dabei ist die letzte Ziffer mit der letzten Ziffer der Poloxamernomenklatur identisch und ergeben die davorstehenden ein- oder zweistelligen Zahlen multipliziert mit 300 die ungefähre Molmasse des Polypropylynglykol-Anteils bzw. mit 3 multipliziert in etwa die aus den
10 ersten beiden Ziffern der Poloxamernomenklatur-Nummer gebildeten Zahl, d.h. entsprechen 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10 und 12 in dieser Reihenfolge den zweistelligen Zahlen 10, 12, 18, 21, 23, 28, 33 und 40 am Anfang der Nummer gemäß der Poloxamernomenklatur. Die Buchstaben unterscheiden flüssige (L), pastöse (P) und feste (F) Poloxamere. So ist beispielsweise das Poloxamer 238 als Pluronic® F 88 und Synperonic® PE F 88 erhältlich.

15 Eine weitere Klasse geeigneter Blockcopolymere aus Ethylen- und Propylenoxid genügen der Formel $\text{HO}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_x(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_z\text{H}$. Hier wird ein Polyethylenglykolblock von zwei Polypropylynglykolblöcken eingerahmt, während bei den Poloxameren ein Polypropylynglykolblock von zwei Polyethylenglykolblöcken eingefaßt wird. Die Herstellung erfolgt wiederum zweistufig, wobei zunächst Ethylenoxid kontrolliert an Ethylenglykol addiert und der erhaltene
20 Polyethylenglykolblock durch anschließende Addition von Propylenoxid von zwei Polypropylynglykolblöcken eingefaßt wird.

Kommerziell erhältlich sind diese Blockcopolymere wie die Poloxamere unter dem Handelsnamen Pluronic® (BASF), dem jeweils ein alphanumerischer Code aus drei Ziffern und dem zwischen die zweite und dritte Ziffer geschobenen Buchstaben R folgt. Die Bedeutung der Ziffern
25 ist mit der Bedeutung im Rahmen der Poloxamernomenklatur identisch. Der eingeschobene Buchstabe R (für engl. reverse) deutet auf die im Vergleich zu den Poloxameren invertierte Struktur hin. Bevorzugte Vertreter dieser Klasse sind die folgenden Pluronic®-Typen (Molmasse; Schmelzpunkt): Pluronic® 17R4 (2650; 18), Pluronic® 22R4 (3350; 24), Pluronic® 25R4 (3600; 25), Pluronic® 31R4 (4150; 24), Pluronic® 25R5 (4250; 30), Pluronic® 10R8 (4550; 46),
30 Pluronic® 17R8 (7000; 53), Pluronic® 25R8 (8550; 54).

...

120
122

Weitere Inhaltsstoffe

Neben den erfindungswesentlichen Polyalkylenglykolen enthalten die Reinigungs- und Waschmittelformkörper einen oder mehrere in Reinigungs- und Waschmitteln bzw. Reinigungs- und Waschmittelformkörpern übliche weitere Inhaltsstoffe. Art und Menge des oder der weiteren Inhaltsstoffe richten sich dabei in üblicher Weise nach der Zweckbestimmung des Reinigungs- und Waschmittelformkörpers.

Die weiteren Inhaltsstoffe erfüllen eine oder mehrere Primärfunktionen und/oder eine oder mehrere Sekundärfunktionen. Die Primärfunktionen dienen der eigentlichen Reinigungs- bzw. Waschwirkung des Reinigungs- und Waschmittelformkörpers sowie dessen anwendungsseitiger Handhabbarkeit, beispielsweise den Desintegrationseigenschaften. Die Sekundärfunktionen dienen der Herstellung des Reinigungs- und Waschmittelformkörpers sowie dessen bereitstellungsseitiger Handhabbarkeit, beispielsweise der Bruchfestigkeit. Weitere Inhaltsstoffe mit Sekundärfunktion werden auch als Tablettierungshilfsmittel oder Tablettenhilfsstoffe bezeichnet. Eine klare Trennung in weitere Inhaltsstoffe mit reiner Primärfunktion und solche mit reiner Sekundärfunktion ist dabei nicht immer möglich, da oft Primär- und Sekundärfunktionen zugleich erfüllt werden. Insbesondere die weiteren Inhaltsstoffe mit Sekundärfunktion können ggf. mehrere Eigenschaften in sich vereinigen.

Aufgrund ihrer Primärfunktion wichtige weitere Inhaltsstoffe sind Desintegrationshilfsmittel, Tenside, Bleichmittel und Gerüststoffe sowie Korrosionsinhibitoren, Soil Release-Verbindungen, Enzyme, soil repellents, optische Aufheller, Farb- und Duftstoffe sowie antimikrobiellen Wirkstoffe. Wegen ihrer Sekundärfunktion bedeutsame weitere Inhaltsstoffe sind Füllstoffe, Trenn- bzw. Gleitmittel, Bindemittel und Abpudermittel. Diese weiteren Inhaltsstoffe werden nachfolgend beschrieben.

Dem Fachmann wird es hierbei keine Schwierigkeiten bereiten, die einzelnen Komponenten und ihre Mengengehalte abhängig vom Verwendungszweck der Reinigungs- und Waschmittelformkörper auszuwählen. So wird beispielsweise eine Universalwaschmitteltablette höhere Mengen an Tensid(en) enthalten, während bei einer Bleichmitteltablette auf deren Einsatz eventuell sogar ganz verzichtet werden kann.

Desintegrationshilfsmittel

Um den Zerfall hochverdichteter Reinigungs- und Waschmittelformkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tablettensprengmittel, in diese einzuarbeiten,

...

um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tablettensprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden gemäß Römpf (9. Auflage, Bd. 6, S. 4440) und Voigt *"Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie"* (6. Auflage, 1987, S. 182-184) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen.

Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkungs als "Spreng"mittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen läßt. Als desintegrationsfördernde Systeme werden in Reinigungs- und Waschmittelformkörpern oft auch sogenannte "Brausesysteme" eingesetzt. Ein altbekanntes Brausesystem sind Carbonat/Citronensäure-Systeme. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginat oder Casein-Derivate.

Brausesysteme

Ein Brausesystem besteht aus einer Kombination von zwei oder mehr Stoffen, die bei Wasserkontakt ein Gas wie Kohlendioxid oder Sauerstoff freisetzen. Bevorzugte Brausesysteme bestehen aus einer oder mehreren sauren Komponenten und einer oder mehreren Kohlendioxidquellen.

Geeignete saure Komponenten sind beispielsweise organische Säuren, insbesondere – ggf. Hydroxygruppen tragende – Oligocarbonsäuren wie die Di- und Tricarbonsäuren, beispielsweise Bernsteinsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Weinsäure und insbesondere Citronensäure, sowie saure Salze mehrwertiger anorganischer oder organischer Säuren, z.B. Kaliumdihydrogenphosphat oder Natriumhydrogensulfat, und Amidoschwefelsäure ($\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{OH}$; veraltet: Amidosulfonsäure, Sulfamin- oder Sulfamidsäure). Als CO_2 -freisetzende Komponenten eignen sich insbesondere die Salze der Kohlensäure, d.h. Carbonate und Hydrogencarbonate sowie deren Mischungen, die vor allem als Alkali- und Erdalkalimetallsalze eingesetzt werden.

Besonders bevorzugte saure Komponenten sind Amidoschwefelsäure, Citronensäure und Natriumhydrogensulfat sowie deren Mischungen. Bevorzugte Mischungen bestehen aus Amidoschwefelsäure und Citronensäure, vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis Amidoschwefelsäure zu Citronensäure von 100 zu 1 bis 1 zu 100, insbesondere von 50 zu 1 bis 1 zu 20, besonders bevorzugt von 20 zu 1 bis 1 zu 10, äußerst bevorzugt von 13 zu 1 bis 10 zu 1 oder

...

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält der Reinigungs- oder Waschmittelformkörper ein Brausesystem in einer Menge von mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise von mindestens 60 Gew.-%, insbesondere von 70 bis 97 Gew.-%, besonders bevorzugt von 80 bis 96 Gew.-%, äußerst bevorzugt von 85 bis 95 Gew.-%. Reinigungs- oder Waschmittelformkörper gemäß dieser bevorzugten Ausführungsform enthalten hohe Mengen an Säure- und CO₂-Komponente und/oder einen Überschuß an Säure- oder CO₂-Komponente und eignen sich daher für Anwendungen, bei denen starkes Sprudeln bzw. Schäumen und/oder hohe Acidität bzw. Alkalinität erforderlich ist, insbesondere als Spültoilettenreinigungsformkörper (WC-Reiniger-Tabletten) für das saure Reinigen von Spültoiletten und als Entkalkungsformkörper (Entkalkertabletten) für das saure Entkalken.

Ein als manuelles Geschirrspülmittel geeigneter Reinigungs- und Waschmittelformkörper kann beispielsweise Brausesystem in einer Menge von 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 60 Gew.-%, insbesondere 28 bis 55 Gew.-%, enthalten.

In insbesondere als Waschmittel und/oder Maschinengeschirrspülmittel geeigneten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist der Reinigungs- und Waschmittelformkörper allerdings keine "Brausetablette", d.h. sind frei von Säure- oder CO₂-Komponenten, vorzugsweise frei von Säuren, insbesondere frei von oligomeren Oligocarbonsäuren, besonders bevorzugt frei von Citronensäure.

Quellende Desintegrationshilfsmittel

Anstelle von oder zusätzlich zu einem Brausesystem können die Reinigungs- und Waschmittelformkörper ein oder mehrere quellende Desintegrationshilfsmittel enthalten, üblicherweise in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-%.

Als bevorzugte quellende Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so daß bevorzugte Reinigungs- und Waschmittelformkörper ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% enthalten. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulo-

...

124
126

se-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen.

Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist.

Die als Desintegrationshilfsmittel eingesetzte Cellulose wird vorzugsweise nicht in feinteiliger Form eingesetzt, sondern vor dem Zumischen zu den zu verpressenden Vorgemischen in eine gröbere Form überführt, beispielsweise granuliert oder kompaktiert. Reinigungs- und Waschmittelformkörper, die Sprengmittel in granularer oder gegebenenfalls cogramulierter Form enthalten, werden in den deutschen Patentanmeldungen DE 197 09 991 (Stefan Herzog) und DE 197 10 254 (Henkel) sowie der internationalen Patentanmeldung WO 98/40463 (Henkel) beschrieben. Diesen Schriften sind auch nähere Angaben zur Herstellung granulierter, kompaktierter oder cogramulierter Cellulosesprengmittel zu entnehmen. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumelst oberhalb 200 µm, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600 µm und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200 µm. Die vorstehend genannten und in den zitierten Schriften näher beschriebenen gröberen Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt als Desintegrationshilfsmittel einzusetzen und im Handel beispielsweise unter der Bezeichnung Arbocel® TF-30-HG von der Firma Rettenmaier erhältlich.

Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30 % der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70 %) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristalli-

...

125 127 16

nen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5 µm aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200 µm kompaktierbar sind.

Im Rahmen einer besonderen, insbesondere als Waschmittel und/oder Maschinengeschirrspülmittel geeigneten, Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bevorzugte Reinigungs- und Waschmittelformkörper enthalten ein oder mehrere Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein quellendes Desintegrationshilfsmittel, insbesondere auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, cogramulierter oder kompaktierter Form, in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht.

Tenside

Bevorzugte Reinigungs- und Waschmittelformkörper enthalten weiterhin ein oder mehrere Tenside.

Zur Entfaltung der Waschleistung können die erfindungsgemäßen Reinigungs- und Waschmittelformkörper grenzflächenaktive Substanzen aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, zwitterionischen oder kationischen Tenside enthalten, wobei anionische Tenside aus ökonomischen Gründen und aufgrund ihres Leistungsspektrums deutlich bevorzugt sind.

Üblicherweise liegt der Tensidgehalt von Waschmitteltabletten und Reinigungsmitteltabletten für das manuelle Geschirrspülen zwischen 10 und 40 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 12,5 und 30 Gew.-% und insbesondere zwischen 15 und 25 Gew.-%, während Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 7,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 1 und 5 Gew.-% Tenside enthalten. Formkörper zur Reinigung harter Oberflächen (Allzweckreinigertabletten) können je nach Ausgestaltung die vorgenannten Tensidgehalte bis bzw. über 10 Gew.-% aufweisen. WC-Reiniger-Tabletten enthalten gewöhnlich bis zu 5 Gew.-% Tenside, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,3 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 1 Gew.-%. Bleichmitteltabletten und Wasserenthärtertabletten sind üblicherweise frei von Tensiden.

Anionische Tenside

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung

...

127-129

sondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C_{8-18} -Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum

5 Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure,

10 hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

15

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Waschmittel- oder Handgeschirrspülmitteltablette ausgeführte Reinigungs- und Waschmittelformkörper enthalten bevorzugt anionische Tenside in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 7,5 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt

20 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht.

Bei der Auswahl der anionischen Tenside, die in den erfindungsgemäßen Reinigungs- und Waschmittelformkörpern zum Einsatz kommen, stehen der Formulierungsfreiheit keine einzuhaltenden Rahmenbedingungen im Weg. Bevorzugt einzusetzende anionische Tenside sind dabei die Alkylbenzolsulfonate, Alkylsulfate und Fettalkoholsulfate, wobei bevorzugte, als

25 Waschmitteltablette ausgeführte, Reinigungs- und Waschmittelformkörper 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% Fettalkoholsulfat(e), jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, enthalten.

Nichtionische Tenside

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis

30 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevor-

...

Reinigungs- und Waschmittelformkörper enthalten APG in Mengen von 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder Propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre

...

der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Reinigungs- und Waschmittelformkörper bevorzugt, die anionische(s) und nichtionische(s) Tensid(e) enthalten, wobei anwendungstechnische Vorteile aus bestimmten Mengenverhältnissen, in denen die einzelnen Tensidklassen eingesetzt werden, resultieren können.

So sind beispielsweise Reinigungs- und Waschmittelformkörper besonders bevorzugt, bei denen das Verhältnis von Aniontensid(en) zu Nichtionid(en) zwischen 10:1 und 1:10, vorzugsweise zwischen 7,5:1 und 1:5 und insbesondere zwischen 5:1 und 1:2 beträgt.

Es kann aus anwendungstechnischer Sicht Vorteile haben, wenn bestimmte Tensidklassen in einigen Phasen der Reinigungs- und Waschmittelformkörper oder im gesamten Reinigungs- und Waschmittelformkörper, d.h. in allen Phasen, nicht enthalten sind. Eine weitere wichtige Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht daher vor, daß mindestens eine Phase der Reinigungs- und Waschmittelformkörper frei von nichtionischen Tensiden ist.

Umgekehrt kann aber auch durch den Gehalt einzelner Phasen oder des gesamten Reinigungs- und Waschmittelformkörpers, d.h. aller Phasen, an bestimmten Tensiden ein positiver Effekt erzielt werden. Das Einbringen der oben beschriebenen Alkylpolyglycoside hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen, so daß Reinigungs- und Waschmittelformkörper bevorzugt sind, in denen mindestens eine Phase der Reinigungs- und Waschmittelformkörper Alkylpolyglycoside enthält.

Ähnlich wie bei den nichtionischen Tensiden können auch aus dem Weglassen von anionischen Tensiden aus einzelnen oder allen Phasen Reinigungs- und Waschmittelformkörper resultieren, die sich für bestimmte Anwendungsgebiete besser eignen. Es sind daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Reinigungs- und Waschmittelformkörper denkbar, bei denen mindestens eine Phase der Reinigungs- und Waschmittelformkörper frei von anionischen Tensiden ist.

Gerüststoffe

Neben den waschaktiven Substanzen sind Gerüststoffe (Builder) wichtige Inhaltsstoffe von Reinigungs- und Waschmitteln, insbesondere von Allzweckreinigern, Maschinengeschirrspülmitteln und Waschmitteln. In den erfindungsgemäßen Reinigungs- und Waschmittelformkörper können dabei alle üblicherweise in Reinigungs- und Waschmitteln eingesetzten Gerüststoffe enthalten

...

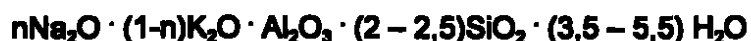
sein, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate bzw. Hydrogencarbonate, organische Co-
builder und – wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen – auch die Phos-
phate sowie Phosphonate. Die genannten Gerüststoffe können auch in tensidfreien Reinigungs-
und Waschmittelformkörpern eingesetzt werden, so daß es erfindungsgemäß möglich ist, Reini-
gungs- und Waschmittelformkörper herzustellen, die zur Wasserenthärtung oder als Bleichmit-
teltabletten eingesetzt werden können.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate wer-
den beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Be-
vorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium
steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -
Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem
Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171
beschrieben ist.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflä-
chenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von meh-
reren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu be-
sonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpre-
tieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufwei-
sen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige
sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den
herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentan-
meldung DE-A-44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte
amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

...

Der einsetzbare feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Der Zeolith kann dabei sowohl als Gerüststoff in einem granularen Compound eingesetzt, als auch zu einer Art "Abpuderung" der gesamten zu verpressenden Mischung verwendet werden, wobei üblicherweise beide Wege zur Inkorporation des Zeoliths in das Vorgemisch genutzt werden. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist – wie bereits weiter oben erwähnt – auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate, insbesondere das als Natriumtripolyphosphat geläufige Pentanatriumtriphosphat.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Benzolhexacarbonsäure, Zuckersäuren, z.B. Gluconsäure, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Die Menge an Gerüststoff beträgt – insbesondere in Abwesenheit eines Brausesystems – üblicherweise zwischen 10 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 60 Gew.-% und insbesondere zwischen 20 und 50 Gew.-%. Wiederum ist die Menge an eingesetzten Buildern abhängig vom Verwendungszweck, so daß Bleichmitteltabletten höhere Mengen an Gerüststoffen aufweisen können (beispielsweise zwischen 20 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 25 und 65 Gew.-% und insbesondere zwischen 30 und 55 Gew.-%), als beispielsweise Waschmittelt-

...

abletten (üblicherweise 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 12,5 bis 45 Gew.-% und insbesondere zwischen 17,5 und 37,5 Gew.-%).

Da Gerüststoffe wie die Carbonate und Hydrogencarbonate sowie eine Reihe von Carbonsäuren zugleich als Komponenten eines Brausesystems fungieren können, sind die vorgenannten Mengen in Anwesenheit eines Brausesystems nicht kumulativ zu verstehen. Enthält der Reinigungs- und Waschmittelformkörper also ein Brausesystem, so beträgt die Menge an zusätzlich enthaltenen Gerüststoffen gewöhnlich nur bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 10 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,3 bis 8 Gew.-%, beispielsweise 6 Gew.-%, oder ist gar kein zusätzlicher Gerüststoff enthalten.

Bleichmittel

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser Wasserstoffperoxid (H_2O_2) liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperozelainsäure, Phthaliminopersäure oder Diperdodecandisäure. Auch beim Einsatz der Bleichmittel ist es möglich, auf den Einsatz von Tensiden und/oder Gerüststoffen zu verzichten, so daß reine Bleichmitteltabletten herstellbar sind. Sollen solche Bleichmitteltabletten zur Textilwäsche eingesetzt werden, ist eine Kombination von Natriumpercarbonat mit Natriumsesquicarbonat bevorzugt, unabhängig davon, welche weiteren Inhaltsstoffe in den Reinigungs- und Waschmittelformkörpern enthalten sind. Werden Reinigungs- oder Bleichmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen hergestellt, so können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- α -Naphthoesäure und Magnesium-monoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimidoperoxycapronsäure [Phthaliminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycapronsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxydicarbonsäure, 1,9-Diperoxyzelainsäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassyl-

...

säure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

Hierbei sind erfindungsgemäße Reinigungs- und Waschmittelformkörper bevorzugt, die mindestens ein Sauerstoffbleichmittel aus der Gruppe, umfassend Alkaliperborate, Alkalipercarbonate, organische Persäuren und Wasserstoffperoxid, insbesondere aus der Gruppe, umfassend Alkaliperborate und Alkalipercarbonate, besonders bevorzugt Natriumperborat und/oder Natriumpercarbonat, enthalten.

Der erfindungsgemäße Reinigungs- und Waschmittelformkörper enthält je nach Anwendung eine oder mehrere Bleichmittel in einer Menge von üblicherweise 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 1 bis 15 Gew.-%. Bleichformkörper wie Fleckensalztabletten enthalten dabei natürlich große Bleichmittelmengen, während Waschmittel- und Maschinen-
geschirrspülmitteltabletten mittlere Bleichmittelmengen und Reinigungsmitteltabletten wie WC-Reiniger-Tabletten meist nur geringe Bleichmittelmengen von bis zu 5 Gew.-%, beispielsweise 1 oder 2 Gew.-%, oder gar kein Bleichmittel aufweisen.

Als Bleichmittel, insbesondere in Reinigungs- und Waschmittelformkörpern für das maschinelle Geschirrspülen sowie Reinigungsmittelformkörpern, können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin, sind ebenso geeignet wie Hypochlorite und andere übliche chlorhaltige Bleichmittel.

Um beim Reinigen oder Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylethyldiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate,

...

insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Reinigungs- und Waschmittelformkörper eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Selenkomplexe oder -Carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Vorzugsweise wird die Bleichleistung von Bleichmittel-haltigen Reinigungs- und Waschmittelformkörpern wie Waschmitteltabletten, Reinigungsmitteltabletten oder Bleichmitteltabletten durch den Einsatz von Bleichaktivatoren gesteigert. So enthalten erfindungsgemäße Reinigungs- und Waschmittelformkörper in einer besonderen Ausführungsform mindestens einen Bleichaktivator, bevorzugt aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), der N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), der acylierten Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA) und/oder der bleichverstärkenden Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, bevorzugt aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(amin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder des Mangans und/oder des Mangansulfats, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Reinigungs- und Waschmittelformkörper können, jeweils bezogen auf den gesamten Formkörper, beispielsweise zwischen 0,5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 2 und 15 Gew.-% eines oder mehrerer Bleichaktivatoren oder Bleichkatalysatoren enthalten. Je nach Verwendungszweck der hergestellten Reinigungs- und Waschmittelformkörper können diese Mengen variieren. So sind in typischen Universalwaschmitteltabletten Bleichaktivator-Gehalte zwischen 0,5 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-% und insbesondere zwischen 4 und 6 Gew.-% üblich, während Bleichmitteltabletten durchaus höhere Gehalte, beispielsweise zwischen 5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 7,5 und 25 Gew.-% und insbesondere zwischen 10 und 20 Gew.-% aufweisen können. Der Fachmann ist dabei in seiner Formulierungsfreiheit nicht einge-

...

schränkt und kann auf diese Weise stärker oder schwächer bleichende Waschmitteltabletten, Reinigungsmitteltabletten oder Bleichmitteltabletten herstellen, indem er die Gehalte an Bleichaktivator und Bleichmittel variiert.

Ein besonders bevorzugt verwendeter Bleichaktivator ist das N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin, das in Reinigungs- und Waschmitteln breite Verwendung findet. Dementsprechend sind bevorzugte Reinigungs- und Waschmittelformkörper dadurch gekennzeichnet, daß als Bleichaktivator Tetraacetylethylendiamin in den oben genannten Mengen eingesetzt wird.

Korrosionsinhibitoren

Erfindungsgemäße Geschirrspülmittelformkörper können zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülers eine besondere Bedeutung haben. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüberhinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z.B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(amin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

Soil Release-Verbindungen

Besondere Inhaltsstoffe, die in erfindungsgemäßen Reinigungs- und Waschmittelformkörpern für das maschinelle Geschirrspülen oder die Reinigung harter Oberflächen genutzt werden können, sind Substanzen, die das Wiederanschmutzen von Oberflächen verhindern und/oder die Schmutzablösung nach einmaliger Anwendung erleichtern (sogenannte "Soil Release-Verbindungen").

...

Zu den verwendbaren Soil Release-Verbindungen zählen alle im Stand der Technik bekannten Verbindungen. Besonders geeignet sind kationische Polymere, wie beispielsweise Hydroxypropyltrimethylammonium-Guar, Copolymere von Aminoethylmethacrylat und Acrylamid sowie Copolymere von Dimethyldiallylammoniumchlorid und Acrylamid, Polymere mit Imino-Gruppen, kationische Cellulosederivate, kationische Homo- und/oder Copolymere (Monomereinheiten: quaternisierte Ammoniumalkylmethacrylatgruppen).

Besonders bevorzugt sind die kationischen Polymeren ausgewählt aus kationischen Polymerisaten von Copolymeren von Monomeren wie Trialkylammoniumalkyl(meth)acrylat bzw. -acrylamid; Dialkyldiallyldiammoniumsalze; polymeranalogen Umsetzungsprodukten von Ethern oder Estern von Polysacchariden mit Ammoniumseitengruppen, insbesondere Guar-, Cellulose- und Stärkederivate; Polyaddukte von Ethylenoxid mit Ammoniumgruppen; quaternäre Ethyleniminpolymere und Polyester und Polyamide mit quaternären Seitengruppen als Soil Release-Verbindungen. Außergewöhnlich bevorzugt im Rahmen dieser Anmeldung sind auch natürliche Polyuronsäuren und verwandte Substanzen, sowie Polyampholyte und hydrophobierte Polyampholyte, bzw. Gemische dieser Substanzen.

Enzyme

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate in den erfindungsgemäßen Reinigungs- und Waschmittelformkörpern, insbesondere in Waschmittel- und Geschirrspülmittelformkörpern, kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-%, betragen.

Zu den am häufigsten verwendeten Enzymen gehören Lipasen, Amylasen, Cellulasen und Proteasen. Bevorzugte Proteasen sind z.B. BLAP®140 der Fa. Biozym, Optimase®-M-440 und

...

Opticlean®-M-250 der Fa. Solvay Enzymes; Maxacal®CX und Maxapem® oder Esperase® der Fa. Gist Brocades oder auch Savinase® der Fa. Novo. Besonders geeignete Cellulasen und Lipasen sind Celluzym® 0,7 T und Lipolase® 30 T der Fa. Novo Nordisk. Besondere Verwendung als Amylasen finden Duramyl® und Termamyl® 60 T, und Termamyl® 90 T der Fa. Novo, Amylase-LT® der Fa. Solvay Enzymes oder Maxamyl® P5000 der Fa. Gist Brocades. Auch andere Enzyme können verwendet werden.

soil repellents

Zusätzlich können die Reinigungs- und Waschmittelformkörper, insbesondere Waschmittel- und Fleckentfernerformkörper, auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen (sogenannte soil repellents). Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese Öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten Öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxy-propylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Optische Aufheller

Die Reinigungs- und Waschmittelformkörper, insbesondere Waschmittelformkörper, können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Die optischen Aufheller werden in den erfindungsgemäßen Reinigungs- und Waschmittelformkörpern, insbesondere Waschmittelformkörpern, in Konzentrationen zwischen 0,01 und 1

...

Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,1 und 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf den gesamten Formkörper, eingesetzt.

Farb- und Duftstoffe

Farb- und Duftstoffe werden den erfindungsgemäßen Reinigungs- und Waschmittelformkörpern zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzyl-carbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Üblicherweise liegt der Gehalt an Farbstoffen unter 0,1 Gew.-%, insbesondere unter 0,05 Gew.-%, während Duftstoffe bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 0,5 Gew.-%, der gesamten Formulierung ausmachen können.

Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

...

Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Mittel zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Reinigungs- und Waschmittelformkörper zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

Bevorzugt für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Reinigungs- und Waschmittelformkörpern sind alle Färbemittel, die im Waschprozeß oxidativ zerstört werden können sowie Mischungen derselben mit geeigneten blauen Farbstoffen, sog. Blautönern. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen Färbemittel einzusetzen, die in Wasser oder bei Raumtemperatur in flüssigen organischen Substanzen löslich sind. Geeignet sind beispielsweise anionische Färbemittel, z.B. anionische Nitrosofarbstoffe. Ein mögliches Färbemittel ist beispielsweise Naphtholgrün (Colour Index (CI) Teil 1: Acid Green 1; Teil 2: 10020), das als Handelsprodukt beispielsweise als Basacid Grün 970 von der Fa. BASF, Ludwigshafen, erhältlich ist, sowie Mischungen dieser mit geeigneten blauen Farbstoffen. Als weitere Färbemittel kommen Pigmosol® Blau 6900 (CI 74160), Pigmosol® Grün 8730 (CI 74260), Basonyl® Rot 545 FL (CI 45170), Sandolan® Rhodamin EB400 (CI 45100), Basacid® Gelb 094 (CI 47005), Sicovit® Patentblau 85 E 131 (CI 42051), Acid Blue 183 (CAS 12217-22-0, CI Acidblue 183), Pigment Blue 15 (CI 74160), Supranol® Blau GLW (CAS 12219-32-8, CI Acidblue 221), Nylosan® Gelb N-7GL SGR (CAS 61814-57-1, CI Acidyellow 218) und/oder Sandolan® Blau (CI Acid Blue 182, CAS 12219-26-0) zum Einsatz.

Bei Reinigungs- und Waschmittelformkörpern zur Behandlung textiler Oberflächen, insbesondere bei Waschmittel- und Fleckentfernerformkörpern, muß bei der Wahl des Färbemittels beachtet werden, daß die Färbemittel keine zu starke Affinität gegenüber den textilen Oberflächen und hier insbesondere gegenüber Kunstfasern aufweisen. Gleichzeitig ist auch bei der Wahl geeigneter Färbemittel zu berücksichtigen, daß Färbemittel unterschiedliche Stabilitäten gegenüber der Oxidation aufweisen. Im allgemeinen gilt, daß wasserunlösliche Färbemittel gegen Oxidation stabiler sind als wasserlösliche Färbemittel. Abhängig von der Löslichkeit und damit auch von der Oxidationsempfindlichkeit variiert die Konzentration des Färbemittels in den Reinigungs- oder Waschmitteln. Bei gut wasserlöslichen Färbemitteln, z.B. dem oben genannten Basacid

...

Grün oder dem gleichfalls oben genannten Sandolan Blau, werden typischerweise Färbemittel-Konzentrationen im Bereich von einigen 10^{-2} bis 10^{-3} Gew.-% gewählt. Bei den auf Grund ihrer Brillanz insbesondere bevorzugten, allerdings weniger gut wasserlöslichen Pigmentfarbstoffen, z.B. den oben genannten Pigmosol®-Farbstoffen, liegt die geeignete Konzentration des Färbemittels in Reinigungs- oder Waschmitteln dagegen typischerweise bei einigen 10^{-3} bis 10^{-4} Gew.-%.

Antimikrobielle Wirkstoffe

Um den erfindungsgemäßen Reinigungs- und Waschmittelformkörper mit einer antimikrobiellen Wirkung auszuführen oder lediglich zu seiner Konservierung können ein oder mehrere antimikrobielle Wirkstoffe enthalten sein, vorzugsweise ausgewählt aus den Gruppen der Alkohole, Aldehyde, antimikrobiellen Säuren, Carbonsäureester, Säureamide, Phenole, Phenolderivate, Diphenyle, Diphenylalkane, Harnstoffderivate, Sauerstoff-, Stickstoff-Acetale sowie -Formale, Benzamidine, substituierten Isothiazole und hydrierten Isothiazolderivate wie Isothiazolinen (Dihydroisothiazolen) und Isothiazolidinen, Phthalimiddervative, Pyridinderivate, antimikrobiellen oberflächenaktiven Verbindungen wie antimikrobiellen quaternären oberflächenaktiven Verbindungen, Guanidine, antimikrobiellen amphoteren Verbindungen, Chinoline, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Iodo-2-propynyl-butyl-carbamate, Iod, Iodophore und Peroxide, beispielsweise Phenoxyethanol, Undecylensäure, Salicylsäure, Benzoesäure, 2-Benzyl-4-chlorphenol, 2,2'-Methylen-bis-(6-brom-4-chlorphenol), 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether, N-(4-Chlorphenyl)-N-(3,4-dichlorphenyl)-harnstoff, N,N'-(1,10-decandiyl-1-pyridinyl-4-yliden)-bis-(1-octanamin)-dihydrochlorid und N,N'-Bis-(4-Chlorphenyl)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraaza-tetradecandiimidamid, wie sie beispielsweise K. H. Wallhäußer in „Praxis der Sterilisation, Desinfektion – Konservierung : Keimidentifizierung – Betriebshygiene“ (5. Aufl. – Stuttgart ; New York : Thieme, 1995) beschreibt.

Bevorzugte enthält der erfindungsgemäße Reinigungs- und Waschmittelformkörper als antimikrobielle Wirkstoffkomponente Salicylsäure und/oder Isothiazoline.

Der Gehalt an einer oder mehreren antimikrobiellen Wirkstoffen beträgt üblicherweise 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 1 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%.

...

Füllstoffe

Füllstoffe (Füllmittel, Streckungsmittel, Extender, INCI Bulking Agents) sind – meist relativ billige – oft chemisch inerte feste Stoffe, die man beimischt, um das Volumen und/oder Gewicht zu erhöhen bzw. die übrigen Feststoffe zu verdünnen, aber auch oft, um die technische Verwendbarkeit zu verbessern. Füllstoffe dienen auch zur Einstellung der Verkaufsform und/oder der Konzentration.

Geeignete Füllstoffe sind Carbonate, insbesondere Calciumcarbonat, aber auch Silicate (Talk, Ton, Glimmer), Kieselerde, Calcium- und Bariumsulfat, Aluminiumhydroxid sowie Cellulose-Pulver bzw. mikrokristalline Cellulose und Lactose, Saccharose, Mannit und Sorbit sowie Stärke und Dicalciumphosphat.

Ein besonders bevorzugter Füllstoff ist Natriumsulfat. Füllstoffe wie Natriumsulfat fungieren dabei auch als Stellmittel, d.h. als Hilfsstoff zur Verbesserung der produktionstechnischen Verarbeitbarkeit, der Rieselfähigkeit, zur Verhinderung des Klumpens und Staubens, als Trägersubstanz sowie zur Korrektur der Pulvereigenschaften.

Weiterhin geeignet sind beispielsweise die folgenden gemäß INCI bezeichneten Füllstoffe, die im *International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook* näher beschrieben sind: Alumina, Aluminum Silicate, Amylodextrin, Attapulgit, Barley (Hordeum Distichon) Flour, Barley (Hordeum Vulgare) Flour, Bentonite, Betaglucan, Biotite, Calcium Aluminum Borosilicate, Calcium Carbonate, Calcium Caseinate, Calcium Phosphate, Calcium Silicate, Calcium Sodium Borosilicate, Calcium Sulfate, Cellulose, Chalk, Chitin, Coconut (Cocos Nucifera) Shell Powder, Colloidal Oatmeal, Corn (Zea Mays) Cob Meal, Corn (Zea Mays) Flour, Corn (Zea Mays) Gluten Protein, Corn (Zea Mays) Meal, Croscarmellose, Dextran, Dextrin, Diatomaceous Earth, Fuller's Earth, Hectorite, Hydrated Silica, Hydroxyapatite, Hydroxypropyl Starch Phosphate, Isomalt, Kaolin, Lithium Magnesium Silicate, Lithium Magnesium Sodium Silicate, Loess, Magnesium Carbonate, Magnesium Carbonate Hydroxide, Magnesium Silicate, Magnesium Stearate, Magnesium Sulfate, Magnesium Tallowate, Magnesium Trisilicate, Microcrystalline Cellulose, Microcrystalline Wax, Montmorillonite, Moroccan Lava Clay, Nylon-6, Nylon-11, Nylon-12, Nylon-66, Oat (Avena Sativa) Bran, Oat (Avena Sativa) Flour, Oat (Avena Sativa) Meal, Peach (Prunus Persica) Pit Powder, Peanut (Arachis Hypogaea) Flour, Pecan (Carya Illinoensis) Shell Powder, Perlite, Polydextrose, Polyethylene, Polyoxymethylene Melamine Urea, Polyoxymethylene Urea, Polypropylene, Potato (Solanum Tuberosum) Starch, PTFE, Pumice, Rayon, Rice (Oryza Sativa) Bran, Rice (Oryza Sativa) Starch, Rye (Secale Cereale) Flour, Silica, Silica Di-

...

methyl Silylate, Silica Silylate, Silk, Silk Powder, Sodium Hydroxypropyl Starch Phosphate, Sodium Magnesium Silicate, Soybean Flour (Glycine Soja), Sweet Almond (Prunus Amygdalus Dulcis) Meal, Talc, Tin Oxide, Titanium Hydroxide, Trimagnesium Phosphate, Walnut (Juglans Mandshurica) Shell Powder, Walnut (Juglans Regia) Shell Powder, Wheat (Triticum Vulgare) Bran, Wheat (Triticum Vulgare) Flour, Wheat (Triticum Vulgare) Powder, Wheat (Triticum Vulgare) Starch, Wood Powder, Zinc Borosilicate und Zinc Oxide.

Bindemittel

Bindemittel (Trockenbindemittel, INCI Binders) vermitteln Hafteigenschaften während und nach der Verpressung eines teilchenförmigen Vorgemischs zu erfindungsgemäßen Reinigungs- und Waschmittelformkörpern. Viele Flüssigkeiten, Tenside und Polymere können als Bindemittel eingesetzt werden. Bei der Auswahl des Bindemittels ist darauf zu achten, daß die Wirkung der Desintegrationshilfsmittel nicht nachteilig beeinflußt wird.

Als Bindemittel eignen sich beispielsweise Lactose, Saccharose, Mannit, Sorbit, mikrokristalline Cellulose, Stärke, Dicalciumphosphat, Stärke, Alginate, Polyvinylpyrrolidon (PVP) und Carboxymethylcellulose. Für die Granulierung besonders geeignete Bindemittel sind Stärke, Alginate, Polyvinylpyrrolidon und insbesondere Carboxymethylcellulose.

Ein besonders bevorzugtes Bindemittel ist Polyvinylpyrrolidon (PVP).

Weiterhin geeignet sind beispielsweise die folgenden gemäß INCI bezeichneten Bindemittel, die im *International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook* näher beschrieben sind: Acrylamide/Ammonium Acrylate Copolymer, Acrylamide/Sodium Acrylate Copolymer, Acrylates/Acrylamide Copolymer, Acrylates/Ammonium Methacrylate Copolymer, Acrylates Copolymer, Acrylates/Dimethicone Copolymer, Acrylates/Dimethylaminoethyl Methacrylate Copolymer, Acrylates/PVP Copolymer, Acrylates/VA Copolymer, Acrylic Acid/Acrylonitrogens Copolymer, Agar, Algin, Alginic Acid, Ammonium Acrylates/Acrylonitrogens Copolymer, Ammonium Acrylates Copolymer, Ammonium Alginate, Ammonium VA/Acrylates Copolymer, Amylopectin, Beeswax, Behenyl Alcohol, Butylated PVP, Butyl Ester of Ethylene/MA Copolymer, Butyl Ester of PVM/MA Copolymer, Calcium Caseinate, C1-5 Alkyl Galactomannan, Carboxymethyl Hydroxyethylcellulose, Carboxymethyl Hydroxypropyl Guar, Cellulose Acetate Propionate Carboxylate, Cellulose Gum, Ceresin, Collodion, Corn (Zea Mays) Flour, Croscarmellose, Dextran, Dextran Sulfate, Dextrin, Dibutylhexyl IPDI, Didecyltetradecyl IPDI, Diglycereth-7 Malate, Dlinoleic Acid/Ethylenediamine Copolymer, Dioctyldecyl IPDI, Dioctyldodecyl IPDI, Dioctyl IPDI, Distarch Glyceryl Ether, Distarch Phosphate, Ethylcellulose, Ethylene/Acrylic Acid Copolymer,

...

Ethylene/Acrylic Acid/VA Copolymer, Ethylene/Calcium Acrylate Copolymer, Ethylene/MA Copolymer, Ethylene/Magnesium Acrylate Copolymer, Ethylene/Sodium Acrylate Copolymer, Ethylene/VA Copolymer, Ethyl Ester of PVM/MA Copolymer, Gelatin, Glyceryl Starch, Guar (Cyanopsis Tetragonoloba) Gum, Hydroabietyl Alcohol, Hydrogenated Japan Wax, Hydrogenated Jojoba Wax, Hydrogenated Microcrystalline Wax, Hydrogenated Rice Bran Wax, Hydrogenated Rosin, Hydroxybutyl Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxyethyl Ethylcellulose, Hydroxylated Lanolin, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropyl Guar, Hydroxypropyl Methylcellulose, Isopropyl Ester of PVM/MA Copolymer, Isopropylidenediphenol Bishydroxypropyl PEG-180, Isopropyl Isostearate, Isopropyl Lanolate, Isopropyl Laurate, Isopropyl Linoleate, Isopropyl Myristate, Isopropyl Oleate, Isopropyl Palmitate, Isopropyl Stearate, Isopropyl Tallowate, Isostearic Acid, Isostearyl Isostearate, Isostearyl Myristate, Isostearyl Neopentanoate, Isostearyl Palmitate, Japan (Rhus Succedanea) Wax, Karaya (Sterculia Urens) Gum, Lanolin Alcohol, Lanolin Wax, Lithium Magnesium Silicate, Lithium Stearate, Locust Bean (Ceratonia Siliqua) Gum, Maltodextrin, Mannitol, Methoxypolyoxymethylene Melamine, Methylcellulose, Methyl Ethylcellulose, Microcrystalline Wax, Montan Acid Wax, Montan Wax, Oleostearine, Ouricury Wax, Ozokerite, Pectin, PEG-5M, PEG-7M, PEG-9M, PEG-14M, PEG-20M, PEG-23M, PEG-25M, PEG-45M, PEG-90M, PEG-115M, PEG-160M, PEG-100/IPDI Copolymer, Pentaerythrityl Tetraabietate, Pentaerythrityl Tetrabehenate, Pentaerythrityl Tetrabenzoate, Pentaerythrityl Tetracocoate, Pentaerythrityl Tetraisostearate, Pentaerythrityl Tetralaurate, Pentaerythrityl Tetraoctanoate, Pentaerythrityl Tetraoleate, Pentaerythrityl Tetrapelargonate, Pentaerythrityl Tetrastearate, Pentaerythrityl Trioate, Piperylene/Butene/Pentene Copolymer, Polyacrylamide, Polyacrylic Acid, Polybutene, Polybutyl Acrylate, Polydipentene, Polyethylacrylate, Polyethylene, Polyisobutene, Polyurethane-1, Polyvinyl Acetate, Polyvinyl Alcohol, Polyvinyl Butyral, Polyvinyl Laurate, Polyvinyl Methyl Ether, Potassium Alginate, Potassium Aluminum Polyacrylate, Potassium Carrageenan, Potato (Solanum Tuberosum) Starch, PPG-6-Sorbeth-245, PPG-6-Sorbeth-500, Propylene Glycol Alginate, PVM/MA Copolymer, PVP, PVP/Decene Copolymer, PVP/Dimethylaminoethylmethacrylate Copolymer, PVP/Eicosene Copolymer, PVP/Hexadecene Copolymer, PVP/VA Copolymer, PVP/VA/Itaconic Acid Copolymer, Rosin, Shellac, Shellac Wax, Sodium Acrylate/Vinyl Alcohol Copolymer, Sodium Acrylates Copolymer, Sodium Acrylates/Acrolein Copolymer, Sodium Acrylates/Acrylonitrogens Copolymer, Sodium Carboxymethyl Betaglucan, Sodium Carboxymethyl Dextran, Sodium Carboxymethyl Starch, Sodium Carrageenan, Sodium Cellulose Sulfate, Sodium C4-12 Olefin/Maleic Acid Copolymer, Sodium Magnesium Silicate, Sodium Polyacrylate Starch, Sodium Polymethacrylate, Styrene/MA Copolymer, Synthetic Beeswax, Synthetic Candelilla Wax, Synthetic Carnauba, Synthetic Japan Wax, Synthetic Wax, Tragacanth (Astragalus Gummifer) Gum, Triethoxycaprylsilane, Trimethoxyc-

...

Bevorzugte Trennmittel sind die Metallseifen, Paraffinöle,

Anwendungsgebiete von Trennmitteln sind gegeben als Formtrennmittel in der pharmazeutischen Industrie bei der Herstellung von Tabletten und Dragées (die hier eingesetzten Stearate und Talk wirken auch als Schmiermittel).

- Trennmittel zeigen sich auch in speziellen Bezeichnungen wie Antihafmittel, Gleitmittel und Rieselhilfen.

Gleitmittel

Gleitmittel sind Zusatzstoffe für gefüllte plastische Massen (Preßmassen), um die Füllstoffe leichter gleitend und die Preßmassen damit leichter verformbar zu machen. Hierzu sind Metallseifen und Siloxan-Kombinationen geeignet. Als Gleitmittel werden Metallseifen, Wachs- und Paraffin-Dispersionen, sulfatierte Öle bzw. PE-Wachse, Siliconöle, Paraffinöle.

Geeignete Gleitmittel sind z.B. Stärke, Talkum und Siliciumdioxid.

Rieselhilfen

- Rieselhilfen sind alle Hilfsmittel, die pulverförmigen oder granulierten, insbesondere hygroskopischen Substanzen in geringen Mengen beigemischt werden, um deren Verdampfen oder Zusammenbacken zu verhindern und so dauernd freies Fließen zu gewährleisten; gelegentlich spricht man von Fließfähigmachen oder von Fluidifikation. Als solche auch Antikleber, Antibackmittel oder Fluidifianten genannte Rieselhilfen kommen wasserunlösliche, hydrophobierende oder Feuchtigkeit adsorbierende Pulver von Kieselgur, pyrogenen Kieselsäuren, Tricalciumphosphat, Calciumsilicaten, Al_2O_3 , MgO , $MgCO_3$, ZnO , Stearaten, Fettaminen und dergleichen in Frage.

Metallseifen

- Metallseifen sind die Salze der Metalle Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Sr, Zn (nicht Na und K) mit höheren Fett-, Harz- und Naphthensäuren (Stearate, Palmitate, Oleate, Linoleate, Resinate, Laurate, Octanoate, Ricinoleate, 12-Hydroxystearate, Naphthenate, Tallate und dergleichen). Die Metallseifen schmelzen zwischen 15 und 200 °C und zeigen meist kolloides Verhalten und Grenzflächenaktivität. Ihre Löslichkeit in Wasser ist gering; bei Einwirkung von Wasser erfolgt meist zunächst Quellung. Die Metallseifen, insbesondere die Ca-, Li-, Sr-, Ba-, Pb-, Mn- und Mg-Seifen, wirken zudem bei der maschinellen Reinigungs- und Waschmittelformkörperherstellung als Schmiermittel.

...

Eine besonders bevorzugte Metallseife ist Magnesiumstearat.

Der erfindungsgemäße Reinigungs- und Waschmittelformkörper enthält eine oder mehrere Metallseifen, insbesondere Magnesiumstearat, in einer Menge von üblicherweise 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 1 bis 3 Gew.-%.

Abpuderungsmittel

- 5 Vor der nachfolgend beschriebenen Verpressung des teilchenförmigen Vorgemischs zu Reinigungs- und Waschmittelformkörpern kann das Vorgemisch mit feinteiligen Oberflächenbehandlungsmitteln "abgepudert" werden. Dies kann für die Beschaffenheit und physikalischen Eigenschaften sowohl des Vorgemischs (Lagerung, Verpressung) als auch der fertigen Reinigungs- und Waschmittelformkörper von Vorteil sein. Feinteilige Abpuderungsmittel sind im Stand der Technik altbekannt, wobei zumeist Zeolithe, Silikate oder andere anorganische Salze eingesetzt werden. Bevorzugt wird das Vorgemisch jedoch mit feinteiligem Zeolith "abgepudert", wobei Zeolithe vom Faujasit-Typ bevorzugt sind. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kennzeichnet der Begriff "Zeolith vom Faujasit-Typ" alle drei Zeolithe, die die Faujasit-Untergruppe der Zeolith-Strukturgruppe 4 bilden (Vergleiche Donald W. Breck: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, Seite 92). Neben dem Zeolith X sind also auch Zeolith Y und Faujasit sowie Mischungen dieser Verbindungen einsetzbar, wobei der reine Zeolith X bevorzugt ist.

- 20 Auch Mischungen oder Cokristallisate von Zeolithen des Faujasit-Typs mit anderen Zeolithen, die nicht zwingend der Zeolith-Strukturgruppe 4 angehören müssen, sind als Abpuderungsmittel einsetzbar, wobei es von Vorteil ist, wenn mindestens 50 Gew.-% des Abpuderungsmittels aus einem Zeolithen vom Faujasit-Typ bestehen.

Herstellung

- Die Herstellung der erfindungsgemäßen Reinigungs- und Waschmittelformkörper erfolgt zunächst durch das trockene Vermischen der Bestandteile, die ganz oder teilweise vorgranuliert sein können, und anschließendes Informbringen, insbesondere Verpressen zu Tabletten, wobei auf herkömmliche Verfahren zurückgegriffen werden kann. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Reinigungs- und Waschmittelformkörper wird das Vorgemisch in einer sogenannten Matrize zwischen zwei Stempeln zu einem festen Komprimat verdichtet. Dieser Vorgang, der im folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen.

...

Im einfachsten Fall der Formkörperherstellung durch Anwendung von Druck auf ein sich im Hohlraum einer Presse befindendes zu verpressendes Gemisch – nachfolgend vereinfacht Direkttablettierung genannt – wird die zu tablettierende Mischung direkt, d.h. ohne vorhergehende Granulation verpreßt. Die Vorteile dieser sogenannten Direkttablettierung sind ihre einfache und kostengünstige Anwendung, da keine weiteren Verfahrensschritte und demzufolge auch keine weiteren Anlagen benötigt werden. Diesen Vorteilen stehen aber auch Nachteile gegenüber. So muß eine Pulvermischung, die direkt tablettiert werden soll, eine ausreichende plastische Verformbarkeit besitzen und gute Fließeigenschaften aufweisen, weiterhin darf sie während der Lagerung, des Transports und der Befüllung der Matrize keinerlei Entmischungstendenzen zeigen. Erfüllt eine Pulvermischung diese drei Voraussetzungen, so erfolgt die Formkörperherstellung bevorzugt durch Direkttablettierung. Sind diese drei Voraussetzungen bei einem Substanzgemischen dagegen nicht oder nur außerordentlich schwierig zu beherrschen, so wird die Direkttablettierung zur Herstellung erfindungsgemäßer Formkörper vorzugsweise nicht angewendet, sondern werden ausgehend von pulverförmigen Komponenten ("Primärteilchen") diese durch geeignete Verfahren zu Sekundärpartikeln mit höherem Teilchendurchmesser agglomeriert bzw. granuliert. Diese Granulate oder Gemische unterschiedlicher Granulate werden dann mit einzelnen pulverförmigen Zuschlagstoffen vermischt und der Tablettierung zugeführt. Im Rahmen einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bevorzugte werden Reinigungs- und Waschmittelformkörper durch Verpressen eines teilchenförmigen Vorgemischs aus mindestens einem tensidhaltigen Granulat und mindestens einer nachträglich zugemischten pulverförmigen Komponente erhalten. Die tensidhaltigen Granulate können dabei über übliche Granulierverfahren wie Mischer- und Tellergranulation, Wirbelschichtgranulation, Extrusion, Pelletierung oder Kompaktierung hergestellt werden. Es ist dabei für die späteren Reinigungs- und Waschmittelformkörper von Vorteil, wenn das zu verpressende Vorgemisch ein Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise mindestens 600 g/l und insbesondere oberhalb von 700 g/l, aufweist. Ein weiterer Vorteil kann aus einer engeren Teilchengrößenverteilung der eingesetzten Tensidgranulate resultieren. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Reinigungs- und Waschmittelformkörper bevorzugt, bei denen die Granulate Teilchengrößen zwischen 10 und 4000 µm, vorzugsweise zwischen 100 und 2000 µm und insbesondere zwischen 600 und 1400 µm aufweisen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Reinigungs- und Waschmittelformkörper bevorzugt, die aus einem teilchenförmigen Vorgemisch bestehen, das granulare Komponenten und nachträglich zugemischte pulverförmige Stoffe enthält, wobei die bzw. eine der nachträglich zugemischten pulverförmigen Komponenten ein Zeolith vom Faujasit-Typ mit Teilchengrößen unterhalb 100 µm, vorzugsweise unterhalb 10 µm und insbesondere unterhalb 5 µm ist und mindestens 0,2 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,5 Gew.-% und insbesondere

...

mehr als 1 Gew.-% des zu verpressenden Vorgemischs ausmacht. Die feinteiligen Aufbereitungskomponenten mit den obengenannten Teilchengrößen können dabei dem zu verpressenden Vorgemisch trocken zugemischt werden. Es ist aber auch möglich und bevorzugt, sie durch Zugabe geringer Mengen flüssiger Stoffe an die Oberfläche der größeren Teilchen "anzukleben". Diese Abpuderungsverfahren sind im Stand der Technik breit beschrieben und dem Fachmann geläufig. Als flüssige Komponenten, die sich zur Haftvermittlung der Abpuderungsmittel eignen, können beispielsweise nichtionischen Tenside oder wäßrige Lösungen von Tensiden oder anderen Reinigungs- und Waschmittelinhaltsstoffen eingesetzt werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, als flüssigen Haftvermittler zwischen feinteiligem Abpuderungsmittel und den grobkörnigen Teilchen Parfüm einzusetzen.

Das – nicht, teilweise oder ganz granuliert – Vorgemisch wird in die Matrize eingebracht, wobei die Füllmenge und damit das Gewicht und die Form des entstehenden Formkörpers durch die Stellung des unteren Stempels und die Form des Preßwerkzeugs bestimmt werden. Die gleichbleibende Dosierung auch bei hohen Formkörperdurchsätzen wird vorzugsweise über eine volumetrische Dosierung des Vorgemischs erreicht. Im weiteren Verlauf der Tablettierung berührt der Oberstempel das Vorgemisch und senkt sich weiter in Richtung des Unterstempels ab. Bei dieser Verdichtung werden die Partikel des Vorgemisches näher aneinander gedrückt, wobei das Hohlraumvolumen innerhalb der Füllung zwischen den Stempeln kontinuierlich abnimmt. Ab einer bestimmten Position des Oberstempels (und damit ab einem bestimmten Druck auf das Vorgemisch) beginnt die plastische Verformung, bei der die Partikel zusammenfließen und es zur Ausbildung des Formkörpers kommt. Je nach den physikalischen Eigenschaften des Vorgemisches wird auch ein Teil der Vorgemischpartikel zerdrückt und es kommt bei noch höheren Drücken zu einer Sinterung des Vorgemischs. Bei steigender Preßgeschwindigkeit, also hohen Durchsatzmengen, wird die Phase der elastischen Verformung immer weiter verkürzt, so daß die entstehenden Formkörper mehr oder minder große Hohlräume aufweisen können. Im letzten Schritt der Tablettierung wird der fertige Formkörper durch den Unterstempel aus der Matrize herausgedrückt und durch nachfolgende Transporteinrichtungen wegbefördert. Zu diesem Zeitpunkt ist lediglich das Gewicht des Formkörpers endgültig festgelegt, da die Preßlinge aufgrund physikalischer Prozesse (Rückdehnung, kristallographische Effekte, Abkühlung etc.) ihre Form und Größe noch ändern können.

Tablettiermaschinen

Die Tablettierung erfolgt in handelsüblichen Tablettenpressen, die prinzipiell mit Einfach- oder Zweifachstempeln ausgerüstet sein können. Im letzteren Fall wird nicht nur der Oberstempel

...

zum Druckaufbau verwendet, auch der Unterstempel bewegt sich während des Preßvorgangs auf den Oberstempel zu, während der Oberstempel nach unten drückt. Für kleine Produktionsmengen werden vorzugsweise Exzentertablettenpressen verwendet, bei denen der oder die Stempel an einer Exzenter Scheibe befestigt sind, die ihrerseits an einer Achse mit einer bestimmten Umlaufgeschwindigkeit montiert ist. Die Bewegung dieser Preßstempel ist mit der Arbeitsweise eines üblichen Viertaktmotors vergleichbar. Die Verpressung kann mit je einem Ober- und Unterstempel erfolgen, es können aber auch mehrere Stempel an einer Exzenter Scheibe befestigt sein, wobei die Anzahl der Matrizenbohrungen entsprechend erweitert ist. Die Durchsätze von Exzenterpressen variieren je nach Typ von einigen hundert bis maximal 3000 Tabletten pro Stunde.

Für größere Durchsätze wählt man Rundlauftablettenpressen, bei denen auf einem sogenannten Matrizentisch eine größere Anzahl von Matrizen kreisförmig angeordnet ist. Die Zahl der Matrizen variiert je nach Modell zwischen 6 und 55, wobei auch größere Matrizen im Handel erhältlich sind. Jeder Matrizen auf dem Matrizentisch ist ein Ober- und Unterstempel zugeordnet, wobei wiederum der Preßdruck aktiv nur durch den Ober- bzw. Unterstempel, aber auch durch beide Stempel aufgebaut werden kann. Der Matrizentisch und die Stempel bewegen sich um eine gemeinsame senkrecht stehende Achse, wobei die Stempel mit Hilfe schienenartiger Kurvenbahnen während des Umlaufs in die Positionen für Befüllung, Verdichtung, plastische Verformung und Ausstoß gebracht werden. An den Stellen, an denen eine besonders gravierende Anhebung bzw. Absenkung der Stempel erforderlich ist (Befüllen, Verdichten, Ausstoßen), werden diese Kurvenbahnen durch zusätzliche Niederdruckstücke, Niederzugschienen und Aushebebahnen unterstützt. Die Befüllung der Matrizen erfolgt über eine starr angeordnete Zufuhreinrichtung, den sogenannten Füllschuh, der mit einem Vorratsbehälter für das Vorgemisch verbunden ist. Der Preßdruck auf das Vorgemisch ist über die Preßwege für Ober- und Unterstempel individuell einstellbar, wobei der Druckaufbau durch das Vorbeigehen der Stempelschaftköpfe an verstellbaren Druckrollen geschieht.

Rundlaufpressen können zur Erhöhung des Durchsatzes auch mit zwei Füllschuhen versehen werden, wobei zur Herstellung einer Tablette nur noch ein Halbkreis durchlaufen werden muß. Zur Herstellung zwei- und mehrschichtiger Formkörper werden mehrere Füllschuhe hintereinander angeordnet, ohne daß die leicht angepreßte erste Schicht vor der weiteren Befüllung ausgestoßen wird. Durch geeignete Prozeßführung sind auf diese Weise auch Mantel- und Punkttabletten herstellbar, die einen zwiebelschalenartigen Aufbau haben, wobei im Falle der Punkttabletten die Oberseite des Kerns bzw. der Kernschichten nicht überdeckt wird und somit

...

unterschiedliche Farbgebung, und/oder in ihrer Beschaffenheit, beispielsweise verpreßte und nicht verpreßte, z.B. geschmolzene/gegossene, Phase, begründet sein. In einer hierbei bevorzugten Ausführungsform als zweiphasiger, insbesondere zweischichtiger, Reinigungs- und Waschmittelformkörper weisen die beiden Phasen ein Gewichtsverhältnis von 10 zu 1 bis 1 zu 10, vorzugsweise 5 zu 1 bis 1 zu 2, insbesondere 3 zu 1 bis 1 zu 1,5, auf, beispielsweise 2 zu 1 oder 1 zu 1.

Die portionierten Preßlinge können dabei jeweils als voneinander getrennte Einzelelemente ausgebildet sein, die der vorbestimmten Dosiermenge der Reinigungs- und/oder Waschmittel entspricht. Ebenso ist es aber möglich, Preßlinge auszubilden, die eine Mehrzahl solcher Mas-
seneinheiten in einem Preßling verbinden, wobei insbesondere durch vorgegebene Sollbruch-
stellen die leichte Abtrennbarkeit portionierter kleinerer Einheiten vorgesehen ist. Für den Ein-
satz von Textilwaschmitteln in Maschinen des in Europa üblichen Typs mit horizontal angeord-
neter Mechanik kann die Ausbildung der portionierten Preßlinge als Tabletten, in Zylinder- oder
Quaderform zweckmäßig sein, wobei ein Durchmesser/Höhe-Verhältnis im Bereich von etwa
0,5 : 2 bis 2 : 0,5 bevorzugt ist. Handelsübliche Hydraulikpressen, Exzenterpressen oder Rund-
läuferpressen sind geeignete Vorrichtungen insbesondere zur Herstellung derartiger Preßlinge.

Die Raumform einer anderen Ausführungsform der Formkörper ist in ihren Dimensionen der Einspülkammer von handelsüblichen Haushaltswaschmaschinen angepaßt, so daß die Form-
körper ohne Dosierhilfe direkt in die Einspülkammer eindosiert werden können, wo sie sich wäh-
rend des Einspülvorgangs auflöst. Selbstverständlich ist aber auch ein Einsatz der Waschmit-
telformkörper über eine Dosierhilfe problemlos möglich.

Ein weiterer bevorzugter Formkörper, der hergestellt werden kann, hat eine platten- oder tafel-
artige Struktur mit abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so daß einzelne
Segmente von diesem "Riegel" an den Sollbruchstellen, die die kurzen dünnen Segmente dar-
stellen, abgebrochen und in die Maschine eingegeben werden können. Dieses Prinzip des
"riegelförmigen" Formkörperwaschmittels kann auch in anderen geometrischen Formen, bei-
spielsweise senkrecht stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten längsseits mit-
einander verbunden sind, verwirklicht werden.

Ein weiterer bevorzugter mehrphasiger Formkörper, der hergestellt werden kann, hat eine plat-
ten- oder tafelfartige Struktur mit abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so
daß einzelne Segmente von diesem "Mehrphasen-Riegel" an den Sollbruchstellen, die die kur-
zen dünnen Segmente darstellen, abgebrochen und in die Maschine eingegeben werden kön-

...

nen. Dieses Prinzip des "riegelförmigen" Formkörperwaschmittels kann auch in anderen geometrischen Formen, beispielsweise senkrecht stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten längsseits miteinander verbunden sind, verwirklicht werden. Hier bietet es sich aus optischen Gründen an, die Dreiecksbasis, die die einzelnen Segmente miteinander verbindet, als eine Phase auszubilden, während die Dreiecksspitze die zweite Phase bildet. Eine unterschiedliche Anfärbung beider Phasen ist in dieser Ausführungsform besonders reizvoll.

Möglich ist es aber auch, daß die verschiedenen Komponenten nicht zu einer einheitlichen Tablette verpreßt werden, sondern daß Formkörper erhalten werden, die mehrere Schichten, also mindestens zwei Schichten, aufweisen. Dabei ist es auch möglich, daß diese verschiedenen Schichten unterschiedliche Lösegeschwindigkeiten aufweisen. Hieraus können vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften der Formkörper resultieren. Falls beispielsweise Komponenten in den Formkörpern enthalten sind, die sich wechselseitig negativ beeinflussen, so ist es möglich, die eine Komponente in der schneller löslichen Schicht zu integrieren und die andere Komponente in eine langsamer lösliche Schicht einzuarbeiten, so daß die erste Komponente bereits abreagiert hat, wenn die zweite in Lösung geht. Der Schichtaufbau der Formkörper kann dabei sowohl stapelartig erfolgen, wobei ein Lösungsvorgang der inneren Schicht(en) an den Kanten des Formkörpers bereits dann erfolgt, wenn die äußeren Schichten noch nicht vollständig gelöst sind, es kann aber auch eine vollständige Umhüllung der inneren Schicht(en) durch die jeweils weiter außen liegende(n) Schicht(en) erreicht werden, was zu einer Verhinderung der frühzeitigen Lösung von Bestandteilen der inneren Schicht(en) führt.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht ein Formkörper aus mindestens drei Schichten, also zwei äußeren und mindestens einer inneren Schicht, wobei mindestens in einer der inneren Schichten ein Peroxy-Bleichmittel enthalten ist, während beim stapelförmigen Formkörper die beiden Deckschichten und beim hüllenförmigen Formkörper die äußersten Schichten jedoch frei von Peroxy-Bleichmittel sind. Weiterhin ist es auch möglich, Peroxy-Bleichmittel und gegebenenfalls vorhandene Bleichaktivatoren und/oder Enzyme räumlich in einem Formkörper voneinander zu trennen. Derartige mehrschichtige Formkörper weisen den Vorteil auf, daß sie nicht nur über eine Einspülkammer oder über eine Dosiervorrichtung, welche in die Waschflotte gegeben wird, eingesetzt werden können; vielmehr ist es in solchen Fällen auch möglich, den Formkörper im direkten Kontakt zu den Textilien in die Maschine zu geben, ohne daß Verfleckungen durch Bleichmittel und dergleichen zu befürchten wären.

Beschichtung

Ähnliche Effekte lassen sich auch durch Beschichtung ("coating") einzelner Bestandteile der zu verpressenden Reinigungs- und Waschmittelzusammensetzung oder des gesamten Formkörpers erreichen. Hierzu können die zu beschichtenden Gemische oder Körper beispielsweise mit wäßrigen Lösungen oder Emulsionen oder Schmelzen bedüst werden (Aufsprühen des Coatingmaterials) oder aber über das Verfahren der Schmelzbeschichtung (Eintauchen des Formkörpers in die Schmelze oder Lösung) einen Überzug erhalten. In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind die Reinigungs- und Waschmittelformkörper allerdings nicht mit einem Coating, das den gesamten Formkörper überzieht, beschichtet.

Bruchfestigkeit

Nach dem Verpressen weisen die Reinigungs- und Waschmittelformkörper eine hohe Stabilität auf. Die Bruchfestigkeit zylinderförmiger Formkörper kann über die Meßgröße der diametralen Bruchbeanspruchung erfaßt werden. Diese ist bestimmbar nach

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

Hierin steht σ für die diametrale Bruchbeanspruchung (diametral fracture stress, DFS) in Pa, P ist die Kraft in N, die zu dem auf den Formkörper ausgeübten Druck führt, der den Bruch des Formkörpers verursacht, D ist der Formkörperdurchmesser in Meter und t ist die Höhe der Formkörper.

Relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit

Unabhängig vom Verwendungszweck der Formkörper ist es erfindungsgemäß bevorzugt, daß der bzw. die Reinigungs- und Waschmittelformkörper eine relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit von weniger als 30 % bei 35 °C aufweist/aufweisen.

Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit der Reinigungs- und Waschmittelformkörper kann dabei nach gängigen Methoden bestimmt werden, wobei im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen folgende Vorgehensweise gewählt wurde: Ein wasserundurchlässiges 1-Liter-Gefäß mit einem Deckel, welcher eine verschließbare Öffnung für das Einbringen von Proben aufweist, wurde mit insgesamt 300 g Reinigungs- und Waschmittelformkörpern befüllt und 24 h bei konstant 23 °C gehalten, um eine gleichmäßige Temperatur von Gefäß und Substanz zu gewährleisten. Der Wasserdampfdruck im Raum über den Formkörpern kann dann mit einem Hygrometer

...

(Hygrotest 6100, Testoterm Ltd., England) bestimmt werden. Der Wasserdampfdruck wird nun alle 10 Minuten gemessen, bis zwei aufeinanderfolgende Werte keine Abweichung zeigen (Gleichgewichtsfeuchtigkeit). Das o.g. Hygrometer erlaubt eine direkte Anzeige der aufgenommenen Werte in % relativer Feuchtigkeit.

Verpackung

- 5 Die erfindungsgemäßen Formkörper können einzeln oder zu zweit oder mehreren mit einem Verpackungssystem kombiniert werden. Der Begriff "Verpackungssystem" kennzeichnet dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung immer die Primärverpackung der Formkörper, d.h. die Verpackung, die an ihrer Innenseite direkt mit der Formkörperoberfläche in Kontakt ist.

Die Kombinationen aus Reinigungs- und Waschmittelformkörper und Verpackungssystem können selbstverständlich ihrerseits in Sekundärverpackungen, beispielsweise Kartonagen oder Trays, verpackt werden, wobei an die Sekundärverpackung keine weiteren Anforderungen gestellt werden müssen, so daß hier alle üblichen Materialien und Systeme eingesetzt werden können. Die Sekundärverpackung ist demnach möglich und im Rahmen der gewerblichen Anwendung üblich, aber nicht notwendig.

Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate

- 15 Das Verpackungssystem der Kombination aus Reinigungs- und Waschmittelformkörper(n) und Verpackungssystem weist bevorzugt eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,1 g/m²/Tag bis weniger als 20 g/m²/Tag auf, wenn das Verpackungssystem bei 23 °C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85 % gelagert wird. Die genannten Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen sind die Prüfbedingungen, die in der DIN-Norm 53122 genannt werden, wobei laut DIN 53122 minimale Abweichungen zulässig sind (23 ± 1 °C, 85 ± 2 % rel. Feuchte). Die Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate eines gegebenen Verpackungssystems bzw. Materials läßt sich nach weiteren Standardmethoden bestimmen und ist beispielsweise auch im ASTM-Standard E-96-53T ("Test for measuring Water Vapor transmission of Materials in Sheet form") und im TAPPI Standard T484 m-45 ("Water Vapor Permeability of Sheet Materials at high temperature an Humidity") beschrieben. Das Meßprinzip gängiger Verfahren beruht dabei auf der Wasseraufnahme von wasserfreiem Calciumchlorid, welches in einem Behälter in der entsprechenden Atmosphäre gelagert wird, wobei der Behälter an der Oberseite mit dem zu testenden Material verschlossen ist. Aus der Oberfläche des Behälters, die mit dem zu testenden Material verschlossen ist (Permeationsfläche), der Gewichtszunahme des Calciumchlorids und der Expositionszeit läßt sich die Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate nach
- 25
- 30

...

$$FDDR = \frac{24 \cdot 10000}{A} \cdot \frac{x}{y} [g/m^2/24h]$$

berechnen, wobei A die Fläche des zu testenden Materials in cm^2 , x die Gewichtszunahme des Calciumchlorids in g und y die Expositionszeit in h bedeutet.

Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit, oft als "relative Luftfeuchtigkeit" bezeichnet, beträgt bei der Messung der Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate im Rahmen der vorliegenden Erfindung 85 % bei 23 °C. Die Aufnahmefähigkeit von Luft für Wasserdampf steigt mit der Temperatur bis zu einem jeweiligen Höchstgehalt, dem sogenannten Sättigungsgehalt, an und wird in g/m^3 angegeben. So ist beispielsweise 1 m^3 Luft von 17 °C mit 14,4 g Wasserdampf gesättigt, bei einer Temperatur von 11 °C liegt eine Sättigung schon mit 10 g Wasserdampf vor. Die relative Luftfeuchtigkeit ist das in Prozent ausgedrückte Verhältnis des tatsächlich vorhandenen Wasserdampf-Gehalts zu dem der herrschenden Temperatur entsprechenden Sättigungsgehalt. Enthält beispielsweise Luft von 17 °C 12 g/m^3 Wasserdampf, dann ist die relative Luftfeuchtigkeit = $(12/14,4) \cdot 100 = 83 \%$. Kühlt man diese Luft ab, dann wird die Sättigung (100 % r. L.) beim sogenannten Taupunkt (im Beispiel: 14 °C) erreicht, d.h. bei weiterem Abkühlen bildet sich ein Niederschlag in Form von Nebel (Tau). Zur quantitativen Bestimmung der Feuchtigkeit benutzt man Hygrometer und Psychrometer.

Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85 % bei 23 °C lässt sich beispielsweise in Labor-kammern mit feuchtigkeitskontrolle je nach Gerätetyp auf $\pm 2 \%$ r. L. genau einstellen. Auch über gesättigten Lösungen bestimmter Salze bilden sich in geschlossenen Systemen bei gegebener Temperatur konstante und wohldefinierte relative Luftfeuchten aus, die auf dem Phasen-Gleichgewicht zwischen Partialdruck des Wassers, gesättigter Lösung und Bodenkörper beruhen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend eine Kombination aus (einem) Reinigungs- und Waschmittelformkörper(n), enthaltend Polyalkylenglykol, und einem den oder die Reinigungs- und Waschmittelformkörper enthaltenden Verpackungssystem, wobei das Verpackungssystem eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,1 $g/m^2/Tag$ bis weniger als 20 $g/m^2/Tag$ aufweist, wenn das Verpackungssystem bei 23 °C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85 % gelagert wird.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Verpackungssysteme weisen eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,5 $g/m^2/Tag$ bis weniger als 15 $g/m^2/Tag$ auf.

...

48
157 154

Dosis

Das Verpackungssystem umschließt je nach Ausführungsform einen oder mehrere Reinigungs- und Waschmittelformkörper. Es ist dabei erfindungsgemäß bevorzugt, entweder einen Formkörper derart zu gestalten, daß er eine Anwendungseinheit des Reinigungs- und Waschmittels umfaßt, und diesen Formkörper einzeln zu verpacken, oder die Zahl an Formkörpern in eine Verpackungseinheit einzupacken, die in Summe eine Anwendungseinheit umfaßt.

Unter "einzeln zu verpacken" ist hierbei nicht etwa zu verstehen, daß die Formkörper in physisch getrennten Verpackungen enthalten sein müssen, sondern vielmehr, daß ein Formkörper dem Verpackungssystem entnommen werden kann, ohne daß dabei der oder die übrigen im Verpackungssystem enthaltenen einzeln verpackten Formkörper ebenfalls ausgepackt werden.

Eine derartige Einzelverpackung stellt beispielsweise die in den nachfolgenden Beispielen beschriebene Blisterverpackung dar. Analoges gilt für die Verpackungseinheit mit mehr als einem Formkörper, die selbstverständlich Bestandteil eines physischen Verbunds mehrerer Verpackungseinheiten sein kann, solange jede Verpackungseinheit für sich geöffnet werden kann, während die übrigen Verpackungseinheiten verschlossen bleiben.

Bei einer Solidosierung von 80 g Reinigungs- und Waschmittel, wie sie im Bereich der Waschmittel üblich ist, ist es also erfindungsgemäß möglich, einen 80 g schweren Reinigungs- und Waschmittelformkörper herzustellen und einzeln zu verpacken, es ist erfindungsgemäß aber auch möglich, zwei je 40 g schwere Reinigungs- und Waschmittelformkörper als eine Anwendungseinheit in eine Verpackung einzupacken, um zu einer erfindungsgemäßen Kombination zu gelangen. Dieses Prinzip läßt sich selbstverständlich erweitern, so daß erfindungsgemäß Kombinationen auch drei, vier, fünf oder noch mehr Reinigungs- und Waschmittelformkörper in einer Verpackungseinheit enthalten können.

Selbstverständlich können zwei oder mehr Formkörper in einer Verpackung unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen. Auf diese Weise ist es möglich, bestimmte Komponenten räumlich voneinander zu trennen, um beispielsweise Stabilitätsprobleme zu vermeiden.

Material und Form

Das Verpackungssystem kann aus den unterschiedlichsten Materialien bestehen und beliebige äußere Formen annehmen. Aus ökonomischen Gründen und aus Gründen der leichteren Verarbeitbarkeit sind allerdings Verpackungssysteme bevorzugt, bei denen das Verpackungsmaterial ein geringes Gewicht hat, leicht zu verarbeiten und kostengünstig ist.

49
158 100

In erfindungsgemäß bevorzugten Kombinationen, insbesondere Kombinationen mit Reinigungsmittelformkörpern, besteht das Verpackungssystem aus einem Körper mit einer oder mehreren Ausformungen zur Aufnahme je eines oder mehrerer Formkörper und einer den oder die Ausformung verschließenden und den oder die Formkörper darin haltenden Abdeckung.

5 Derartige Verpackungssysteme werden auch als Blister bezeichnet. Der Körper wird vorzugsweise aus transparenter oder nicht transparenter Kunststoffolie, insbesondere aus Polypropylen, hergestellt, deren Dicke vorzugsweise 200 bis 600 µm, insbesondere 300 bis 500 µm, beispielsweise 400 µm, beträgt. Als Abdeckung dient üblicherweise eine, bevorzugt aufgeschweißte, Folie aus Metall, Kunststoff, metallbeschichtetem Kunststoff oder Papier oder
10 wachsbeschichtetem Papier, deren Dicke vorzugsweise 60 bis 200 µm, insbesondere 100 bis 140 µm, beispielsweise 120 µm, beträgt. Als Abdeckfolie eignen sich die handelsüblichen, insbesondere im pharmazeutischen Bereich weit verbreiteten, Peel-, Peel-and-Push- und Push-through-Folien. Ein solches Verpackungssystem wird in den nachfolgenden Beispielen sowie in der EP 0 903 405 A2 (*Unilever*), auf die in dieser Hinsicht Bezug genommen und deren Inhalt
15 hiermit in diese Anmeldung aufgenommen wird, beschrieben.

In weiteren erfindungsgemäß bevorzugten Kombinationen, insbesondere Kombinationen mit Wasch- und Maschinengeschirrspülmittelformkörpern, besteht das Verpackungssystem aus einem Sack oder Beutel aus einschichtigem oder laminiertem Papier und/oder Kunststoffolie. Dabei können die Reinigungs- und Waschmittelformkörper unsortiert, d.h. als lose Schüttung, in
20 einen Beutel aus den genannten Materialien gefüllt werden. Es ist aber aus ästhetischen Gründen und zur Sortierung der Kombinationen in Sekundärverpackungen bevorzugt, die Reinigungs- und Waschmittelformkörper einzeln oder zu mehreren sortiert in Säcke oder Beutel zu füllen. Für einzelne Anwendungseinheiten der Reinigungs- und Waschmittelformkörper, die sich in einem Sack oder Beutel befinden, hat sich in der Technik der Begriff "flow pack" eingebürgert.
25 Solche "flow packs" können dann – wiederum vorzugsweise sortiert – optional in Umverpackungen verpackt werden, was die kompakte Angebotsform des Formkörpers unterstreicht. Die bevorzugt als Verpackungssystem einzusetzenden Säcke bzw. Beutel aus einschichtigem oder laminiertem Papier bzw. Kunststoffolie können auf die unterschiedlichste Art und Weise gestaltet werden, beispielsweise als aufgeblähte Beutel ohne Mittelnäht oder als Beutel mit Mittelnäht,
30 welche durch Hitze (Heißverschmelzen), Klebstoffe oder Klebebänder verschlossen werden. Einschichtige Beutel- bzw. Sackmaterialien sind die bekannten Papiere, die gegebenenfalls imprägniert sein können, sowie Kunststoffolien, welche gegebenenfalls coextrudiert sein können. Kunststoffolien, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Verpackungssystem eingesetzt werden können, sind beispielsweise in *Hans Domininghaus "Die Kunststoffe und ihre Eigen-*

...

159
-164

schaften", 3. Auflage, VDI Verlag, Düsseldorf, 1988, Seite 193, angegeben. Die dort gezeigte Abbildung 111 gibt gleichzeitig Anhaltspunkte zur Wasserdampfdurchlässigkeit der genannten Materialien. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugte Kombinationen enthalten als Verpackungssystem einen Sack oder Beutel aus einschichtiger oder laminierter Kunststoffolie mit einer Dicke von 10 bis 200 µm, vorzugsweise von 20 bis 100 µm und insbesondere von 25 bis 50 µm.

Obwohl es möglich ist, neben den genannten Folien bzw. Papieren auch wachsbeschichtete Papiere in Form von Kartonagen als Verpackungssystem für die Reinigungs- und Waschmittelformkörper einzusetzen, ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn das Verpackungssystem keine Kartons aus wachsbeschichtetem Papier umfaßt.

51
160
162

Beispiele

Die erfindungsgemäßen Reinigungs- und Waschmittelformkörper E1 bis E9 sowie die Vergleichsformkörper V1 und V2 wurden wie zuvor beschrieben als 25 g schwere, kreisrunde Scheiben mit einer Dichte von etwa 1,8 g/cm³ hergestellt und auf ihre Feuchtigkeitsstabilität hin geprüft. Ihre Zusammensetzungen sind mit den ebenfalls bestimmten Auflösezeiten und Kalklösevermögen in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt.

Bei den beispielhaften Reinigungs- und Waschmittelformkörpern handelt es sich hinsichtlich Zusammensetzung und Größe um eine als WC-Reiniger geeignete Ausführungsform der Erfindung. Bei den Formkörpern in Tabelle 1 handelt es sich um WC-Reiniger-Tabletten auf Amidoschwefelsäurebasis mit 1 oder 5 Gew.-% bzw. ohne Polyethylenglykol einer Molmasse von 10.000 (PEG 10.000), wobei E1, E2 sowie V1 eine hohe und E3, E4 sowie V2 eine reduzierte Sprudelaktivität und Schaumbildung aufweisen.

Tabelle 1

Gew.-%	E1	E2	V1	E3	E4	V2
PEG 10.000	1	5	—	1	5	—
Amidoschwefelsäure	60	60	60	60	60	60
Citronensäure	5	5	5	5	5	5
Natriumcarbonat	5,48	5,48	5,48	18	12	18
Natriumbicarbonat	24	20	25	—	—	—
Natriumlaurylsulfat	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Natriumperborat · 1H ₂ O	2	2	2	2	2	2
Natriumsulfat	—	—	—	11,48	13,48	12,48
Polyvinylpyrrolidon	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Paraffinöl	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Siliciumdioxid	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Parfüm	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Farbstoff	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Kalklösevermögen [mg]	1337	1368	1357	1309	1271	1320
Auflösezeit [min]	6,5	9,5	6	8	8	7

...

161 ¹⁶² 163

E5 basiert auf Citronensäure und enthält etwa 2,2 Gew.-% PEG 3.350. E6 basiert auf Natriumhydrogensulfat und enthält 0,5 Gew.-% PEG 6.000 sowie u.a. Natriumpercarbonat. E7 basiert auf einer 1:1-Mischung aus Amidoschwefel- und Citronensäure und enthält 2 Gew.-% PEG 10.000. E8 basiert auf Amidoschwefelsäure und enthält 5 Gew.-% PEG 3.350 sowie u.a. Natriumpercarbonat und -tripolyphosphat, jedoch kein Polyvinylpyrrolidon.

Tabelle 2

Gew.-%	E5	E6	E7	E8	E9	
					Phase 1	Phase 2
PEG 10.000	—	—	2	—	1	1
PEG 6.000	—	0,5	—	—	—	—
PEG 3.350	2,195	—	—	5	—	—
Amidoschwefelsäure	—	—	32	60	65	50
Citronensäure	65	—	32	5,48	5	5
Natriumhydrogensulfat	—	64	—	—	—	—
Natriumcarbonat	30	25	6	21	14	18
Natriumbicarbonat	—	—	26,5	—	—	—
Natriumlaurylsulfat	0,1	0,9	0,5	0,3	0,9	0,9
Magnesiumstearat	2	2,5	—	—	—	—
Natriumpercarbonat	—	1	—	2	—	4
Natriumtripolyphosphat	—	—	—	6	—	—
Natriumsulfat	—	4,5	—	—	12,48	19,48
Polyvinylpyrrolidon	0,5	0,7	0,5	—	0,5	0,5
Paraffinöl	—	0,5	—	—	0,6	0,6
Siliciumdioxid	—	—	0,18	—	0,1	0,1
Parfüm	0,2	0,4	0,3	0,2	0,4	0,4
Farbstoff	0,005	—	0,02	0,02	0,02	0,02
Kalklösevermögen [mg]	805	886	911	1087	1380	
Auflösezeit [min]	7	8,5	5	4,5	9	

...

Bei E9 handelt es sich um einen zweiphasigen Reinigungs- und Waschmittelformkörper, der aus zwei gleichgewichtigen kreisscheibenförmigen Schichten der in Tabelle 2 angegebenen Zusammensetzungen Phase 1 und Phase 2 besteht, von denen nur Phase 2 Bleichmittel enthält. Beide Phasen basieren auf Amidoschwefelsäure und enthalten 1 Gew.-% PEG 10 000. Phase 1 weist jedoch einen größeren Amidoschwefelsäuregehalt auf, während Phase 2 einen größeren Natriumcarbonatgehalt aufweist und zusätzlich Natriumpercarbonat enthält.

Kalklösevermögen

Das Lösevermögen für Kalkstein (Calciumcarbonat) wurde jeweils wie folgt bestimmt:

Prüfobjekt war eine Platte aus weißem Carrara-Marmor mit den Abmessungen 75 x 150 x 5 mm. Die Marmorplatten wurden vor dem Versuch mit Ethanol entfettet und unter fließendem Wasser wurden mit Hilfe einer Bürste evtl. Rückstände entfernt. Anschließend wurde die Platte bei 105 °C mindestens 1 h bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und nach dem Erkalten auf einer Analysenwaage (Genauigkeit ±1 mg) ausgewogen.

Von 8 Tabletten wurden 1 l einer 20 %igen Lösung mit Leitungswasser angesetzt. Zur Auflösung der Tabletten wurde 10 Min. unter Rühren (Raumtemperatur) gelöst.

950 ml der Reinigerlösung wurden wiederum in ein 1-l-Becherglas (hohe Form) überführt. Vor Versuchsbeginn wurde darauf geachtet, daß die Temperatur der Reinigerlösung zwischen 20 und 23 °C betrug. Die Eintauchzeit betrug 10 Min. Anschließend wurde die Testplatte entnommen, unter fließendem Wasser Rückstände abgebürstet und wieder bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Menge an gelöstem Calciumcarbonat wurde durch Differenzwägung bestimmt und ist in den Tabellen als Kalklösevermögen in mg angegeben.

- Die erfindungsgemäßen und die vergleichswisen Formkörper auf Amidoschwefelsäurebasis zeigten vergleichbare Kalklösevermögen. Das Kalklösevermögen der Formkörper E5 bis E7 mit alternativer Säurebasis war entsprechend der jeweiligen Säurekomponente erwartungsgemäß geringer.

Auflösezeit

Als Auflöszeit wurde die Zeit bestimmt, innerhalb der sich eine Tablette in dem stehenden Wasservolumen des U-Rohrs einer üblichen Spültoilette von 1 Liter selbständig, d. h. ohne mechanische Einwirkung wie etwa durch einen Rührer, nach visueller Beurteilung vollständig auflöste.

Die erfindungsgemäßen und die vergleichswisen Formkörper zeigten vergleichbare Auflöszeiten.

Feuchtigkeitsstabilität

Die Prüfung der Feuchtigkeitsstabilität erfolgte in einer handelsüblichen Verpackung. Je 8 Tabletten befanden sich in Einzelkavemen eines Kunststoff-Tiefziehblisters aus Polypropylen, das vor dem Tiefziehen zum Blister eine Stärke von 400 µm aufwies. Verschllossen wurde der Blister mit einer aufgeschweißten Peel- and Push-Folie (Wandstärke 120 µm) als Deckfolie.

Die verpackten Formkörper wurden unter zwei verschiedenen Bedingungen gelagert.

Lagerung I bei 80 % r. F.

Die Lagerung erfolgte über einen Zeitraum von 4 Wochen bei einer Temperatur von 30 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 80 %.

Lagerung II bei über 80 % r. F.

Die Lagerung erfolgte über einen Zeitraum von 2 Monaten bei einer Temperatur von 23 °C und einer gesättigten Feuchtigkeitsatmosphäre von über 80 % r. F. Dazu wurde die Verpackung in einer mit einem Schraubdeckel verschlossenen 2-l-Weithalsflasche gelagert, in der sich ein offenes 250-ml-Glas mit 100 ml Wasser befand.

Feuchtigkeitsbelastung der Formkörper

Zur Bestimmung der Feuchtigkeitsbelastung der verpackten Formkörper wurde die Verpackung mit 6 g des Trockenmittels Kieselgel pro Kaveme gefüllt und in einer Anordnung gemäß Lagerung II über einen Zeitraum von 21 Tagen bei 23 und 30 °C gelagert.

Bei 23 °C wurde innerhalb der 21 Tage eine Feuchtigkeitsmenge von 224 mg Wasser aufgenommen, während es bei 30 °C eine Feuchtigkeitsmenge von 938 mg Wasser war. Jede Tablette wird also in der Verpackung pro Tag einer Wassermenge von bis zu etwa 1,3 mg bei einer Lagertemperatur von 23 °C und von bis zu etwa 5,6 mg bei einer Lagertemperatur von 30 °C ausgesetzt.

Lagerergebnisse

Die erfindungsgemäßen Tabletten E1 bis E9 erwiesen sich als feuchtigkeitsstabil. Weder nach Lagerung I noch nach Lagerung II unter verschärften Feuchtigkeitsbedinungen war visuell eine

...

164 166

Veränderung der Tabletten oder der Blister-Verpackung feststellbar. Die Tabletten ließen sich unbeeinträchtigt einsetzen.

Die Vergleichstabletten V1 und V2 waren dagegen nicht feuchtigkeitsstabil. Die Tabletten V1 waren nach Lagerung I angequollen, farblich verändert und hatten teilweise mit der Feuchtigkeit unter Gasbildung reagiert, so daß der die Blisterkavernen aufgebläht waren. Nach Lagerung II waren die Tabletten V1 ebenfalls angequollen, die Blisterkavernen aufgebläht und die Tabletten nicht mehr verwendungsfähig. Die Tabletten V2 waren sowohl nach Lagerung I als auch nach Lagerung II farblich verändert und leicht angequollen unter geringer Gasbildung im Blister.

Zusammenfassend zeichneten sich die erfindungsgemäßen Formkörper E1 bis E9 gegenüber den Vergleichsformkörpern V1 und V2 bei vergleichbarem Kalklösevermögen und Auflöszeit durch eine überlegene Feuchtigkeitsstabilität aus.

...

165 167

Patentansprüche

1. Verwendung eines oder mehrerer Polyalkylenglykole zur Verbesserung der Feuchtigkeitsstabilität von Reinigungs- und Waschmittelformkörpern.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 0,1 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Polyalkylenglykole verwendet werden.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Polyalkylenglykole aus der Gruppe der Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Polytetrahydrofurane und Copolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Tetrahydrofuran verwendet werden.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Polyethylenglykole mit einer Molmasse von Molmasse von von mindestens 3.000, vorzugsweise 4.000 bis 50.000, insbesondere 6.000 bis 40.000, besonders bevorzugt 8.000 bis 30.000 und äußerst bevorzugt 10.000 bis 20.000, verwendet werden.
5. Reinigungs- und Waschmittelformkörper, enthaltend ein oder mehrere Polyalkylenglykole, ausgenommen Formkörper, die
 - (i) mit einem Polyethylenglykol der Molmasse 1.500 beschichtete Tensid- und Builderteilchen enthalten oder
 - (ii) unter Einsatz von 5 bis 20 Gew.-% eines amorphen übertrockneten Silikats,
 - (iii) unter Einsatz von 1 bis 15 Gew.-% Wasser oder wäßrigen Lösungen oder
 - (iv) durch Kompaktierung einer partikulären Waschmittelzusammensetzung mit einem darin verteilten Bindemittel bei einer Temperatur von mindestens 28 °C, aber unterhalb des Schmelzpunktes des Bindemittels von 35 bis 90 °C hergestellt werden.
6. Formkörper nach dem vorstehenden Formkörperanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß er 0,1 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Polyalkylenglykole enthält.
7. Formkörper nach einem der vorstehenden Formkörperansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er ein oder mehrere Polyalkylenglykole aus der Gruppe der Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Polytetrahydrofurane und Copolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Tetrahydrofuran enthält.
8. Formkörper nach einem der vorstehenden Formkörperansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Polyethylenglykole mit einer Molmasse von Molmasse von min-

...

destens 3.000, vorzugsweise 4.000 bis 50.000, insbesondere 6.000 bis 40.000, besonders bevorzugt 8.000 bis 30.000 und äußerst bevorzugt 10.000 bis 20.000, enthält.

9. Formkörper nach einem der vorstehenden Formkörperansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er ein oder mehrere Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Brausesystem, insbesondere ein Brausesystem enthaltend Amidoschwefelsäure, Citronensäure und/oder Natriumhydrogensulfat in Kombination mit Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat, enthält.
10. Formkörper nach einem der vorstehenden Formkörperansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er ein oder mehrere Tenside, vorzugsweise ein oder mehrere Aniontenside, insbesondere ein oder mehrere Alkylsulfate, enthält.
11. Formkörper nach einem der vorstehenden Formkörperansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er ein oder mehrere Bleichmittel, bevorzugt mindestens ein Sauerstoffbleichmittel aus der Gruppe, umfassend Alkaliperborate, Alkalipercarbonate, organische Persäuren und Wasserstoffperoxid, insbesondere aus der Gruppe, umfassend Alkaliperborate und Alkalipercarbonate, besonders bevorzugt Natriumperborat und/oder Natriumpercarbonat, enthält.
12. Formkörper nach einem der vorstehenden Formkörperansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er einen oder mehrere Gerüststoffe enthält.
13. Formkörper nach einem der vorstehenden Formkörperansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er einen oder mehrere weitere Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Korrosionsinhibitoren, Soil Release-Verbindungen, Enzyme, soil repellents, optischen Aufheller, Farb- und Duftstoffe, antimikrobiellen Wirkstoffe, Füllstoffe, Trenn- bzw. Gleitmittel, Bindemittel, Abputzungsmittel und antimikrobiellen Wirkstoffe enthält.
14. Formkörper nach einem der vorstehenden Formkörperansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er aus zwei oder mehr unterschiedlichen Phasen, vorzugsweise aus zwei oder drei Phasen, insbesondere aus zwei Phasen, besteht.
15. Verfahren zur Herstellung eines Reinigungs- und Waschmittelformkörpers durch Kompaktierung einer teilchenförmigen Reinigungs- bzw. Waschmittelzusammensetzung mit einem oder mehreren darin verteilten Polyalkylenglykolen unterhalb einer Temperatur von 28 °C.

16. Kombination aus einem oder mehreren Reinigungs- und Waschmittelformkörpern, enthaltend Polyalkylenglykol, und einem den oder die Reinigungs- und Waschmittelformkörper enthaltenden Verpackungssystem, wobei das Verpackungssystem eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von $0,1 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$ bis weniger als $20 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$ aufweist, wenn das Verpackungssystem bei 23°C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85 % gelagert wird.
17. Verwendung eines oder mehrerer Reinigungs- und Waschmittelformkörper nach einem der vorstehenden Formkörperansprüche zum Toilettenreinigen, Entkalken, Reinigen harter Oberflächen, Handgeschirrspülen, Maschinengeschirrspülen, Bleichen, Fleckentfernen, Waschen und/oder Wasserenthärten.

59
168 170Zusammenfassung**"Reinigungsmittelformkörper"**

Ein oder mehrere Polyalkylenglykole werden zur Verbesserung der Feuchtigkeitsstabilität von Reinigungs- und Waschmittelformkörpern verwendet und sind in Reinigungs- und Waschmittelformkörpern enthalten, ausgenommen Formkörper, die (i) mit einem Polyethylenglykol der Molmasse 1 500 beschichtete Tensid- und Builderteilchen enthalten oder (ii) unter Einsatz von 5 bis 20 Gew.-% eines amorphen übertrockneten Silikats, (iii) unter Einsatz von 1 bis 15 Gew.-% Wasser oder wässrigen Lösungen oder (iv) durch Kompaktierung einer partikulären Waschmittelszusammensetzung mit einem dann verteilten Bindemittel bei einer Temperatur von mindestens 28 °C, aber unterhalb des Schmelzpunktes des Bindemittels von 35 bis 90 °C hergestellt werden. In einem Verfahren zur Herstellung eines Reinigungs- und Waschmittelformkörpers wird eine teilchenförmige Reinigungs- bzw. Waschmittelszusammensetzung mit einem oder mehreren dann verteilten Polyalkylenglykolen unterhalb einer Temperatur von 28 °C kompaktiert. Ein oder mehrere Reinigungs- und Waschmittelformkörper, enthaltend Polyalkylenglykol, können mit einem den oder die Reinigungs- und Waschmittelformkörper enthaltenden Verpackungssystem kombiniert werden, wobei das Verpackungssystem eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,1 g/m²/Tag bis weniger als 20 g/m²/Tag aufweist, wenn das Verpackungssystem bei 23 °C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85 % gelagert wird. Die Reinigungs- und Waschmittelformkörper werden zum Toilettenreinigen, Entkalken, Reinigen harter Oberflächen, Handgeschirrspülen, Maschinengeschirrspülen, Bleichen, Fleckentfernen, Waschen und/oder Wasserenthärten verwendet.

64
1 72
169

Solicitud de patente

H 3918

"Cuerpo moldeado de agentes de lavado y de
agentes de limpieza"

La invención se refiere al empleo de polialquilenglicoles en el mejoramiento de la estabilidad a la humedad de cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado, así como a ciertos cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado con estabilidad a la humedad mejorada y que contienen polialquilenglicoles. Tales cuerpos moldeados de agentes de lavado y de agentes de limpieza comprenden, por ejemplo, cuerpos moldeados de agentes de lavado para el lavado de textiles, cuerpos moldeados de agentes de limpieza para el lavado a máquina de vajilla o para la limpieza de superficies duras, cuerpos moldeados de agentes de blanqueo para su empleo en máquinas de lavado de textiles o de vajilla, cuerpos moldeados de ablandadores de agua o tabletas de sales antimanchas o cuerpos moldeados de limpieza de sanitarios.

Los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado del tipo de productos mencionados están ampliamente descriptos en el estado de la técnica y disfrutan, cada vez más, de amplia aceptación por parte del usuario, debido a su sencilla dosificación. Los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado en

forma de tabletas poseen una serie de ventajas con respecto a las formas en polvo: son más sencillos de dosificar y manipular y, como consecuencia de su estructura compacta, son más convenientes para su transporte y su almacenamiento. Por ello existe un amplio estado de la técnica de cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado, que se refleja también en una extensa literatura de patentes.

Son suficientemente conocidos los limpiadores de sanitarios en forma de tableta y que contienen ácidos y tensoactivos. Para una disolución y distribución más rápida de las sustancias activas en los sanitarios, estos agentes contienen, preferentemente, carbonato y/o bicarbonato de sodio a modo de componente efervescente.

De una manera conocida, tales formulaciones son extremadamente sensibles a la humedad, de manera de hacer necesarios sistemas de empaque herméticos a la humedad y/o agentes secantes adicionales para asegurar la estabilidad al almacenamiento.

La EP 0 522 766 A (Unilever) da a conocer tabletas con una composición de agentes de lavado en forma de partículas compactadas que contiene tensoactivos, sustancias soporte, así como, opcionalmente, otros componentes de agentes de lavado que, a lo menos en un rango discreto, presentan solo partículas con un tamaño superior a 200 μm e inferior a 700 μm , así como contienen (i) partículas de

62
3 74

171

tensoactivo y sustancia soporte recubiertos con un polietilenglicol que posee una masa molar de 1.500.

La DE 197 09 411 (Henkel KGaA) da a conocer un procedimiento para la elaboración de cuerpos moldeados de agentes de lavado que contienen tensoactivos, sustancias soporte, así como, opcionalmente, otros componentes de agentes de lavado, por medio del prensado de una composición de agentes de lavado en forma de partículas en el que, para la elaboración de los cuerpos moldeados, se incorporan 0,5% en peso a 10% en peso de polietilenglicol, así como (ii) 5% en peso a 20% en peso de un silicato amorfo sobresecado y (iii) 1% en peso a 15% en peso de agua o soluciones acuosas, referido en cada caso al peso del cuerpo moldeado generado.

La EP 0 711 828 A (Unilever) da a conocer un procedimiento para la elaboración de cuerpos moldeados de agentes de lavado que contienen tensoactivos, sustancias soporte, así como, opcionalmente, otros componentes de agentes de lavado, (iv) por medio de la compactación de una composición de agentes de lavado particular, con un agente ligante distribuido en los mismos, a una temperatura de a lo menos 28°C pero inferior a la temperatura de fusión del agente ligante, de 35 °C a 90 °C. El agente ligante se trata, entre otros, de polietilenglicoles, por ejemplo, polietilenglicoles con una masa molar de 1.500 a 4.000 o 6.000.

No obstante, a partir del estado de la técnica no

54
172 175

se conoce una acción de los polietilenglicoles que mejore la estabilidad a la humedad de cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado.

El objetivo de la presente invención era mejorar la estabilidad a la humedad de cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado.

Objeto de la invención es el empleo de uno o varios polialquilenglicoles en el mejoramiento de la estabilidad a la humedad de cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado.

Segundo objeto de la invención es un cuerpo moldeado de agentes de limpieza y de agentes de lavado que contiene uno o varios polialquilenglicoles, a excepción de cuerpos moldeados que se elaboran

- (i) con partículas de tensoactivo y sustancias soporte recubiertas con polietilenglicol con una masa molar de 1.500,
- (ii) con la incorporación de 5% en peso a 20% en peso de un silicato amorfo sobresecado
- (iii) con la incorporación de 1% en peso a 15% en peso de agua o soluciones acuosas, o
- (iv) por medio de la compactación de una composición de agentes de lavado particular, con un agente ligante distribuido en los mismos, a una temperatura de a lo menos 28 °C pero inferior a la temperatura de fusión

65
173 576

del agente ligante, de 35 °C a 90 °C.

Tercer objeto de la invención es un procedimiento para la elaboración de un cuerpo moldeado de agentes de limpieza y de agentes de lavado por medio de la compactación, por debajo de una temperatura de 28 °C, de una composición de agentes de lavado en forma de partículas con uno o varios polialquilenglicoles distribuidos en la misma.

Cuarto objeto de la invención es una combinación de uno o varios cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado que contienen polietilenglicol y un sistema de empaque que contiene al o a los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado, donde el sistema de empaque posee una velocidad de permeabilidad de vapor de agua de 0,1 g/m²/día a menos de 20 g/m²/día cuando el sistema de empaque es almacenado a 23 °C y a una humedad de equilibrio relativa de 85%.

Quinto objeto de la invención es el empleo de uno o varios cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado acordes con la invención y a una de las reivindicaciones de cuerpos moldeados precedentes en limpieza de sanitarios, desincrustación, limpieza de superficies duras, lavado manual de vajilla, lavado automático de vajilla, blanqueo, remoción de manchas y/o ablandado de agua. Se prefiere el empleo en la limpieza de sanitarios con enjuague, en particular, en el ámbito del agua que se

174
66
977

encuentra en la parte baja del sanitario, en la desincrustación de aparatos domésticos, en particular, máquinas para café o hervidores de agua, en la limpieza de superficies duras del ámbito hogareño, en particular, pisos, así como de superficies de la cocina, baño o sanitarios, en el lavado manual de vajilla, en el lavado automático de vajilla, en el blanqueo, en la remoción de manchas o lavado de objetos y superficies textiles, en particular, de vestimenta, mantelería, ropa de cama, muebles de tapicería, cortinas o telones, tapices o alfombras, así como de interiores de automotores, y/o en el ablandado de agua en máquinas lavadoras.

Una ventaja importante de la invención consiste en que la mejora en la estabilidad a la humedad no procede a costa de otras propiedades de los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado, es decir, las demás propiedades no son afectadas de manera desventajosa por los polialquilenglicoles. Esto también se aprecia en los ejemplos descriptos a continuación.

La siguiente descripción de la invención es válida - en tanto no se indique expresamente otra cosa - para cada uno de los objetos de la invención, es decir, por ejemplo, tanto para el empleo acorde con la invención como para el cuerpo moldeado de agentes de limpieza y de agentes de lavado acorde con la invención, aunque no se haga referencia

62
175-778

explícita a cada objeto de la invención.

Las masas molares están indicadas como masas molares relativas, donde las masas molares de los polial-quilenglicoles superiores indican masas molares relativas medias.

Las cantidades y contenidos están indicados - en tanto no se indique expresamente otra cosa - en% en peso con respecto al cuerpo moldeado de agentes de limpieza y de agentes de lavado. Aquí los rangos de cantidades preferidos de distinta manera, como "preferentemente, 0,1% en peso a 10% en peso, en particular, de 1% en peso a 5% en peso, " significan al mismo tiempo límites superiores e inferiores con distinta preferencia, es decir, "preferentemente, a lo menos 0,1% en peso, en particular, a lo menos 1% en peso, pero no más de 10% en peso, en particular, no más de 5% en peso" y significan también, en correspondencia, que se prefieren los rangos de cantidades de 0,1% en peso a 5% en peso y de 1% en peso a 10% en peso con respecto a 0,1% en peso a 10% en peso.

Las sustancias que actúan también como componentes de agentes cosméticos se designan a continuación, en casos dados, en acordanza con la International Nomenclature Cosmetic Ingredients (nomenclatura INCI). Los compuestos químicos poseen una designación INCI en idioma inglés, los componentes vegetales se indican exclusivamente en idioma

68
479

176

latino, según Linneo, y los nombres triviales como "agua", "miel" o "sal marina" se indican asimismo en idioma latino. Las denominaciones INCI se pueden obtener en el International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook - Seventh Edition (1997), editado por The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association (CTFA), 1101 17th Street, NW, Suite 300, Washington, DC 20036, USA, que contiene más de 9.000 denominaciones, así como indicaciones de más de 37.000 nombres comerciales y designaciones técnicas, incluidos los correspondientes distribuidores en más de 31 países. El International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook ordena los componentes en una o varias clases químicas (Chemical Classes), p.ej., Polimeric Ethers y una o varias funciones (Functions), por ejemplo, Surfactants - Cleansing Agents, aclarándolas con mayor detalle, acerca de las cuales a continuación o en casos dados se hace referencia.

Polialquilenglicoles

Los polialquilenglicoles (poliglicoles, poliglicoléteres, clase Química INCI: Polimeric Ethers) son poliéteres conocidos, preponderantemente lineares pero, en parte, también ramificados, tratándose de polímeros con grupos terminales hidroxilo. Los polialquilenglicoles con masas moleculares mayores son polimoleculares, es decir están constituidos por conjuntos de macromoléculas de distinta masa molecular.

De acuerdo con la invención, los polialquilen-
glicoles se incorporan en una cantidad usual de 0,1% en peso
a 20% en peso, preferentemente, de 0,5% en peso a 10% en
peso, en particular, de 1% en peso a 7% en peso y, con
particular preferencia, de 2% en peso a 5% en peso. La
cantidad de polietilenglicoles contenida en cuerpos
moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado se
selecciona, preferentemente, de modo que sea completamente
soluble en la cantidad de agua alojada por el cuerpo
moldeado de agentes de limpieza y de agentes de lavado - en
más de uno, por la cantidad de agua correspondiente a la
alojada en los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de
agentes de lavado - . La cantidad soluble total se determina
aquí tanto por medio de la solubilidad del polial-
quilenglicol en agua como por la cantidad o subcantidad de
agua mencionada, que es función de la aplicación considerada
del o de los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de
agentes de lavado. Las dos magnitudes son conocidas o
determinables mediante ensayos.

De acuerdo con la invención se prefieren
polialquilenglicoles lineales o ramificados, en particular,
polialquilenglicoles que responden a la fórmula general



en la que R representa $(\text{CH}_2)_2$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ y/o $(\text{CH}_2)_4$, y n
valores de 2 a más de 100.000, elaborables por medio de la

70
12/81
178

polimerización con apertura del anillo de óxido de etileno, óxido de propileno y/o tetrahidrofurano. En detalle, estos son los polietilenglicoles, con $R = (CH_2)_2$, los polipropilenglicoles, con $R = CH_2CH(CH_3)$, los politetrahidrofuranos, con $R = (CH_2)_4$, y los copolímeros de óxido de etileno, óxido de propileno y/o tetrahidrofurano.

En el marco de una forma de realización particular de la invención, los polialquilenglicoles preferidos poseen un punto de fusión superior a la temperatura reinante durante la elaboración del cuerpo moldeado de agentes de limpieza y de agentes de lavado, preferentemente, superior a una temperatura ambiente de aproximadamente 21 °C, en particular, superior a 23 °C y, con particular preferencia, de al menos 28 °C. El punto de fusión de polialquilenglicoles homopolímeros homólogos aumenta generalmente a medida que aumenta la masa molecular, así como con una distribución de masa molecular más estrecha. Adicionalmente, el punto de fusión de polialquilenglicoles copoliméricos aumenta a medida que aumenta la proporción de oxígeno, por ejemplo, en el caso de los copolímeros de óxidos de etileno y de propileno, generalmente con el aumento de la proporción de ácido de etileno. Finalmente, el punto de fusión de los polipropilenglicoles aumenta generalmente a medida que aumenta la tacticidad (regularidad estérica).

Polietilenglicoles

37
179 11-182

De acuerdo con la invención, los polietilenglicoles (PEG) adecuados son los que poseen una masa molar relativa media de 800 a 100.000, usualmente de 1.000 a 80.000, preferentemente, de 1.500 a 70.000 y, en particular, de 2.000 a 60.000.

Los PEG de masa molar baja son líquidos claros, esencialmente incoloros y, por ello, en acordanza con la invención, menos adecuados. A partir de una masa molar de aproximadamente 800, los PEG se convierten en parte en sólidos cristalinos. A medida que aumenta la masa molar, los PEG pasan a ser una cera blanda con masas molares de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 2.000 a una cera dura con masas molares de aproximadamente 20.000 y superiores. Finalmente, los PEG de elevada molecularidad, con masas molares superiores a 100.000, son termoplastos duros y, por ello, en acordanza con la invención, menos adecuados.

En una forma de realización particularmente conveniente de la invención, se incorporan uno o varios polietilenglicoles con una masa molar de a lo menos 3.000, preferentemente, de 4.000 a 50.000, en particular, de 6.000 a 40.000, con particular preferencia, de 8.000 a 30.000 y, con suma preferencia, de 10.000 a 20.000. Los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado acordes con esta forma de realización son particularmente estables a la humedad, donde mejora asimismo notablemente la estabili-

F2
12/83
180

dad a la humedad en comparación con los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado con polietilenglicoles que poseen una masa molar inferior a 3.000.

Para los polietilenglicoles existen diversas nomenclaturas, las que pueden conducir a confusiones. Usual desde el punto de vista tecnológico es la indicación del peso molecular medio con el acople de la indicación PEG, con lo que la expresión "PEG 200" caracteriza a un polietilenglicol con una masa molar relativa de aproximadamente 190 a aproximadamente 210.

De acuerdo con la nomenclatura INCI, la abreviatura PEG está provista con un guión, siguiendo inmediatamente al guión una cifra, donde el número n se corresponde con el número n de la fórmula mencionada anteriormente, donde, en los miles, los tres ceros "000" están reemplazados por la letra M, por ejemplo, PEG-7M representa un PEG con un n medio de 7.000.

Polietilenglicoles con una masa molar inferior a 3.000 obtenibles comercialmente son, por ejemplo, PEG 800/PEG-18, PEG-20, PEG 1000, PEG 1200, PEG 1500/PEG-32, PEG-40, PEG 2.000, PEG-55 y PEG-60, donde las expresiones acordes con las dos nomenclaturas para polietilenglicoles que se corresponden entre sí están colocadas una junto a la otra y separadas por el signo /.

Polietilenglicoles con una masa molar de 3.000 a

88.000 son, por ejemplo, PEG 3000, PEG 3.350/PEG-75, PEG 4.000/PEG-90, PEG 4500/PEG-100, PEG 4600, PEG 6.000/PEG-135, PEG 7.000, PEG-150, PEG 8.000/PEG-180, PEG 9.000/PEG-200, PEG 10.000/PEG-240, PEG 12.000, PEG 14.000, PEG 15.000/PEG-350, PEG-400, PEG 20.000, PEG 35.000, PEG 50.000 y PEG-2M, donde las expresiones acordes con las dos nomenclaturas para polietilenglicoles que se corresponden entre sí están colocadas una junto a la otra y separadas por el signo /.

Los polietilenglicoles obtenibles comercialmente están disponibles, por ejemplo, bajo las denominaciones Carbowax® 8.000 (Union Carbide), Emkapol® 6.000 y Renex® PEG 3350 (ICI), Lixopol® (DEA), Poliglicol® E 4500 (Dow), Pluracol® E8000, Pluriol® E12000 y Lutrol® E4000 (BASF), así como las respectivas marcas comerciales con otras cifras, las que indican, cada una, la masa molar del polietilenglicol. Las fuentes de provisión de los polietilenglicoles designados según INCI y utilizables también como componentes cosméticos se pueden obtener en el Internacional Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook. También la firma Clariant distribuye polietilenglicoles, por ejemplo, PEG 10.000 a PEG 35.000.

Polipropilenglicoles

Los polipropilenglicoles (PPG) son, en un amplio rango de masa molar, líquidos claros casi incoloros o sólidos amorfos o cristalinos, de los cuales los primeros

74
14-185

182

son menos adecuados en acordanza con la invención. La nomenclatura INCI descripta anteriormente se utiliza también análogamente para la designación de los propilenglicoles.

Los polipropilenglicoles líquidos, viscosos, presentan generalmente masas molares de 250 (PPG-4) a 4.000 (PPG-69), cuyos representantes de baja molecularidad son miscibles con agua, mientras que los de alta molecularidad son menos solubles en agua. Los polipropilenglicoles se obtienen por polimerización de óxido de propileno con apertura del anillo. Los mismos se pueden elaborar como polímeros amorfos o regularmente estéricos, con lo que la tacticidad (regularidad estérica) conduce a los preferidos PPG cristalinos.

De acuerdo con la invención, las masas molares de los polipropilenglicoles se encuentran usualmente en el rango de 2.000 a 100.000, preferentemente, en el rango de 4.000 a 50.000, en particular, en el rango de 6.000 a 40.000, con particular preferencia, en el rango de 8.000 a 30.000 y, con suma preferencia, en el rango de 10.0000 a 20.000.

Los polipropilenglicoles se obtienen generalmente como PPG di- o trihidroxilado, en un amplio rango de masas molares. El tercer grupo hidroxilo se origina mediante el iniciador de polimerización cuando se incorpora, por ejemplo, glicerina a modo de iniciador para los propilen-

75.
15
18.3 486

glicoles, cuyos tres grupos hidroxilo reaccionan durante la polimerización, conduciendo así a PPG trihidroxilados ramificados.

Politetrahidrofuranos

Los politetrahidrofuranos (PTHF) también se designan como tetrametilenglicoles, politetrametilenglicoléteres u óxidos de tetrametilenglicol, siendo polialquilenglicoléteres a los que se accede por polimerización catiónica (polimerización por apertura de anillo) de tetrahidrofurano a temperaturas inferiores a 83 °C.

Los PTHF son poliéterdioles estrictamente lineales que se obtienen, en procesos tecnológicos, con la utilización de ácido sulfúrico fumante o ácido fluorosulfúrico a modo de catalizador. Las masas molares del PTHF, las que pueden alcanzar valores de hasta varios millones, se encuentran, de acuerdo con la invención, en el rango de aproximadamente 650 a 100.000, preferentemente, en el rango de 1.000 a 50.000, en particular, en el rango de 1.400 a 30.000, con particular preferencia, en el rango de 2.900 a 20.000 y, con suma preferencia, en el rango de 4.500 a 10.000.

Los PTHF son líquidos a temperatura ambiente o sólidos de bajo punto de fusión, generalmente de naturaleza cristalina. La consistencia de los PTHF varía, a medida que aumenta la masa molar, de aceitosa a sólida, pasando por cerosa.

Comercialmente se obtienen, por ejemplo, politetrahidrofuranos con masas molares de 650, 1.000, 1.400, 2.000, 2.900 y 4.500. Los politetrahidrofuranos están disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo la denominación politetrahidrofurano 650 o PolyTHF[®] 4500 (BASF), Terathane[®] 2900 o Teracol[®] 1000 (Du Pont) y Polimeg[®] 2000 (Quaker Oats), así como las respectivas marcas comerciales con otras cifras, las que indican, cada una, la masa molar del politetrahidrofurano.

Copolímeros

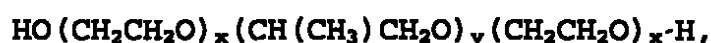
Los copolímeros se tratan, preferentemente, de copolímeros estadísticos y, en particular, de polímeros en bloque de óxidos de etileno y de propileno, de óxidos de etileno y tetrahidrofurano, de óxido de propileno y tetrahidrofurano, o de óxidos de etileno y de propileno y de tetrahidrofurano, preferentemente, de óxidos de etileno y de propileno. Las masas molares de los copolímeros se encuentran usualmente, de acuerdo con la invención, en el rango de aproximadamente 2.000 a 100.000, preferentemente, en el rango de 3.000 a 50.000, en particular, en el rango de 4.000 a 40.000, con particular preferencia, en el rango de 6.000 a 30.000 y, con suma preferencia, en el rango de 8.000 a 20.000.

Los copolímeros estadísticos preferidos en acor-
danza con la invención constituidos por a óxidos de etileno

72
185¹⁷ 188

y b óxidos de propileno son, por ejemplo, los siguientes copolímeros (masa molar), indicados como PEG/PPG-a/b según el International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, donde a y b representan valores medios: PEG/PPG-125/30 Copolymer (7300), PEG/PPG-150/30 Copolymer (8400) y PEG/PPG-300/55 Copolymer (16400).

Los copolímeros en bloque de óxidos de etileno y de propileno preferidos en acordanza con la invención responden a la fórmula



en la que x y x' representan valores medios de 2 a 130 e y valores medios de 15 a 67, designándoselos con el nombre arbitrario internacional poloxámero, utilizado también por el International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook. Cada poloxámero está caracterizado por un número de tres cifras. Las primeras dos cifras dan, multiplicadas por 100, la masa molar promedio de la fracción de poli-propilenglicol en% en peso y la última cifra, multiplicada por 10, la fracción de polietilenglicol en% en peso, que es de 10% en peso a 80% en peso, preferentemente, de a lo menos 30% en peso, en particular, de a lo menos 40% en peso, con particular preferencia, de a lo menos 50% en peso y, con suma preferencia, de a lo menos 60% en peso, por ejemplo, de 70% en peso u 80% en peso. La elaboración de los poloxámeros procede en dos etapas, donde inicialmente se adiciona en

78
186 18 189
78

forma controlada el óxido de propileno a propilenglicol y luego el bloque de polipropilenglicol obtenido es rodeado por medio de la subsiguiente adición de óxido de etileno de dos bloques de polietilenglicol.

Polímeros en bloque particularmente preferidos son, por ejemplo, los siguientes tipos de poloxámero (x, y, x'; masa molar; en algunos, punto de fusión): poloxámero 185 (19, 30, 19; 3500; 27), poloxámero 215 (24, 35, 24; 4150; 34), poloxámero 234 (22, 39, 22; 4200), poloxámero 284 (21, 47, 21; 4600), poloxámero 235 (27, 39, 27; 4650; 29), poloxámero 333 (20, 54, 20; 4900; 30), poloxámero 108 (46, 16, 46; 4950; 48), poloxámero 402 (13, 67, 13; 5000; 20), poloxámero 403 (21, 67, 21; 5750; 31), poloxámero 334 (31, 54, 31; 5900; 32), poloxámero 335 (38, 54, 38; 6500; 30), poloxámero 217 (52, 35, 52; 6600; 48), poloxámero 237 (62, 39, 62; 7700; 49), poloxámero 188 (75, 30, 75; 8350; 52), poloxámero 238 (97, 39, 97; 11400; 54), poloxámero 407 (98, 67, 98; 12600; 56), poloxámero 288 (122, 47, 122; 13000; 58) y poloxámero 388 (128, 54, 128; 14600; 57).

Los poloxámeros se obtienen comercialmente bajo las denominaciones Pluronic® y Synperonic® PE, a las que les siguen una letra del grupo constituido por L, P y F, así como un número de dos o tres cifras. Aquí, la última cifra es idéntica a la última cifra de la nomenclatura de poloxámeros y los números de una o dos cifras antepuestos a

27
1979
187

la misma, multiplicados por 300, dan la masa molar aproximada de la fracción de polipropilenglicol o, multiplicada por 3, el número formado por las dos primeras cifras de la nomenclatura de poloxámeros, por ejemplo, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10 y 12 corresponden, en esta secuencia, a los números de dos cifras 10, 12, 18, 21, 23, 28, 33 y 40 del comienzo del número acorde con la nomenclatura de poloxámeros. Las letras diferencian poloxámeros líquidos (L), pastosos (P) y sólidos (F). Así, por ejemplo, el poloxámero 238 está disponible como Pluronic® F 88 y Synperonic® PE F 88.

Otra clase de copolímeros en bloque de óxido de etileno y de propileno adecuados responden a la fórmula



Aquí un bloque de polietilenglicol es rodeado por dos bloques de polipropilenglicol, mientras que en los poloxámeros un bloque de polipropilenglicol es rodeado por dos bloques de polietilenglicol. La elaboración procede asimismo en dos etapas, donde inicialmente se adiciona en forma controlada el óxido de etileno a etilenglicol y luego el bloque de polietilenglicol obtenido es rodeado por medio de la subsiguiente adición de óxido de propileno de dos bloques de polipropilenglicol.

Estos copolímeros en bloque están disponibles, como los poloxámeros, bajo la denominación comercial Pluronic® (BASF), a la que sigue siempre un código alfa-

80
20
158

numérico de tras cifras y la letra R insertada entre la segunda y la tercera cifra. El significado de las cifras es idéntico al del correspondiente en el marco de la nomenclatura de poloxámeros. La letra R (del inglés reverse) indica la estructura inversa en comparación con la de los poloxámeros. Representantes preferidos de esta clase son los siguientes tipos de Pluronic® (masa molar; punto de fusión): Pluronic® 17R4 (2650; 18), Pluronic® 22R4 (3350; 24), Pluronic® 25R4 (3600; 25), Pluronic® 31R4 (4150; 24), Pluronic® 25R5 (4250; 30), Pluronic® 10R8 (4550; 46), Pluronic® 17R8 (7000; 53) y Pluronic® 25R8 (8550; 54).

Otros componentes

Junto a los polialquilenglicoles esenciales a la invención, los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado contienen uno o varios componentes usuales en cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado. El tipo y cantidad del o de los otros componentes se orientan aquí, de manera convencional, de acuerdo con el campo de aplicación del cuerpo moldeado de agentes de limpieza y de agentes de lavado.

Los otros componentes cumplen una o varias funciones primarias y/o una o varias funciones secundarias. Las funciones primarias actúan en las verdaderas acciones de limpieza y de lavado del cuerpo moldeado de agentes de limpieza y de agentes de lavado, así como en su manipula-

187
21-192
159

bilidad desde el punto de vista de la aplicación, por ejemplo, las propiedades de desintegración. Las funciones secundarias actúan en la elaboración del cuerpo moldeado de agentes de limpieza y de agentes de lavado, así como en su manipulabilidad desde el punto de vista de su elaboración, por ejemplo, la resistencia a la rotura. Otros componentes con función secundaria se designan como auxiliares de tableteado o de tabletas. No siempre es posible una diferenciación clara entre otros componentes con función primaria pura y aquellos con función secundaria pura, dado que, frecuentemente, se cumplen simultáneamente las funciones primaria y secundaria. En particular, en casos dados, los otros componentes con función secundaria pueden reunir varias propiedades en sí.

Como consecuencia de su función primaria, otros componentes importantes son los agentes de desintegración, tensoactivos, agentes de blanqueo y soportes, así como inhibidores de corrosión, compuestos removedores de suciedades (soil release), enzimas, repelentes de suciedad (soil repellents), blanqueadores ópticos, colorantes y fragancias, así como sustancias activas antimicrobianas. Otros componentes importantes por su función secundaria son cargas, agentes desmoldantes o deslizantes, agentes ligantes y agentes de espolvoreado. Estos otros componentes se describen a continuación.

82
22/93
190

Al especialista no le ofrece aquí ninguna dificultad seleccionar los componentes individuales y sus contenidos en cantidad en función del campo de aplicación de los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado. Así, por ejemplo, una tableta de agentes de lavado universal contiene mayores cantidades de tensoactivos, mientras que en una tableta de agentes de blanqueo se puede prescindir eventualmente en forma casi total de los mismos.

Agentes de desintegración

A los fines de facilitar la desintegración de cuerpos moldeados altamente compactados es posible incorporar a los mismos auxiliares de desintegración, denominados agentes de desintegración de tabletas, a los efectos de disminuir los tiempos de desintegración. Bajo agentes de desintegración de tabletas se entienden, según Römpp (9ª Edición, tomo 6, pp. 440) y Voigt "Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie" (6ª Edición, 1987, pp. 182 - 184) auxiliares que actúan en la desintegración rápida de tabletas en agua, en los jugos gástricos y en la liberación de fármacos en formas resorbibles.

Estos materiales, denominados agentes de desintegración debido a su acción, aumentan de volumen al acceder el agua, con lo que, por un lado, aumenta el volumen propio (hinchamiento) y, por el otro, también se genera una presión, como consecuencia de la liberación de gases, que

23.
23 194.
191

desintegra la tableta en pequeñas partículas. A modo de sistemas que apoyan la desintegración, en los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado se incorporan frecuentemente los denominados "sistemas efervescentes". Auxiliares de desintegración conocidos desde hace tiempo son, por ejemplo, sistemas carbonato/ácido cítrico. Auxiliares de desintegración hinchantes son, por ejemplo, polímeros sintéticos como la polivinilpirrolidona (PVP), polímeros o materiales naturales como celulosa y almidón y sus derivados, alginatos o derivados de caseína.

Sistemas efervescentes

Un sistema efervescente está constituido por una combinación de dos o más sustancias que liberan un gas como anhídrido carbónico u oxígeno al entrar en contacto con agua. Los sistemas efervescentes preferidos están constituidos por uno o varios componentes ácidos y una o varias fuentes de anhídrido carbónico.

Componentes ácidos adecuados son, por ejemplo, ácidos orgánicos, en particular, ácidos oligocarbónicos - en casos dados, portando grupos hidroxilo - como los ácidos di- o tricarbónicos, por ejemplo, los ácidos succínico, maleico, glutárico, adípico, tartárico y, en particular, cítrico, así como sales ácidas de ácidos orgánicos o inorgánicos polivalentes, por ejemplo, fosfato diácido de potasio o sulfato ácido de sodio, y ácido amidosulfónico ($\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{OH}$;

ácido sulfámico). Como componentes que liberan CO_2 se adecuan, en particular, los sales del ácido carbónico, es decir los carbonatos y bicarbonatos, así como mezclas de los mismos, incorporados, sobre todo, como sales de metales alcalinos o alcalinotérreos.

Componentes ácidos particularmente preferidos son los ácidos amidosulfónico, cítrico y bicarbonato de sodio, así como mezclas de los mismos. Las mezclas preferidas están constituidas por los ácidos amidosulfónico y cítrico, preferentemente, en una relación en peso de ácido amidosulfónico a ácido cítrico de 100:1 a 1:100, en particular, de 50:1 a 1:20, con particular preferencia, de 20:1 a 1:10 y, con suma preferencia, de 13:1 a 10:1 o de 2:1 a 1:2, por ejemplo, de 12:1 o 11:1 o 1:1. A modo de componente ácido único del sistema efervescente se incorporan con preferencia las mezclas de los ácidos amidosulfónico y cítrico, aunque también pueden ser combinados con bicarbonato de sodio y/o uno o varios otros componentes ácidos.

Componentes de CO_2 particularmente preferidos son el carbonato de sodio (soda) y el bicarbonato de sodio, así como mezclas de carbonato de sodio y bicarbonato de sodio, en particular, carbonato de sodio y mezclas de carbonato de sodio y bicarbonato de sodio. Las mezclas de carbonato de sodio y bicarbonato de sodio presentan usualmente una relación en peso de bicarbonato de sodio a carbonato de sodio

85
25-196

193

de 20:1 a 1:10, en particular, de 10:1 a 1:1, con particular preferencia, de 5:1 a 3:1 y, con suma preferencia, de 5:1 a 4:1, por ejemplo, 3,6:1, 4,4:1 o 4,6:1.

Cuanto mayor es el contenido de bicarbonato del componente de CO_2 y/o el contenido de componente ácido o de CO_2 o de sistema efervescente en total, tanto más fuerte burbujea o espuma generalmente el sistema efervescente y tanto más rápido se desintegra generalmente el cuerpo moldeado de agentes de limpieza y de agentes de lavado.

En la selección del contenido de componente(s) ácidos y de CO_2 se debe tomar en consideración, adicionalmente, el valor pH, el que debe ser ajustado en la aplicación del cuerpo moldeado de agentes de limpieza y de agentes de lavado. Así, los cuerpos moldeados para desincrustar o de limpieza de sanitarios contienen usualmente un exceso de ácido, a los fines de asegurar una acidez satisfactoria para el efecto de limpieza. Para un cuerpo moldeado adecuado para la limpieza manual de vajilla, una solución acuosa al 10% en peso del cuerpo moldeado de agentes de limpieza y de agentes de lavado puede tener, preferentemente, un valor pH inferior a 7, en particular, de 3 a 6. Para un cuerpo moldeado detergente universal, por lo contrario, se puede seleccionar, por ejemplo, un exceso de componente de CO_2 , a los fines de obtener una solución suficientemente alcalina para la acción de limpieza deseada al disolver el cuerpo moldeado

26
26/97
194

de agentes de limpieza y de agentes de lavado, por ejemplo, un valor pH en el rango de 8 a 11.

El cuerpo moldeado de agentes de limpieza y de agentes de lavado contiene usualmente un sistema efervescente en una cantidad de 1% en peso a 99,9% en peso, preferentemente, de 10% en peso a 99% en peso, en particular, de 20% en peso a 98% en peso. La acción estabilizadora a la humedad acorde con la invención de los polialquilenglicoles se hace notar de manera particularmente conveniente en los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado que contienen un sistema efervescente, en particular, un sistema fuertemente efervescente.

En una forma de realización preferida de la invención, el cuerpo moldeado de agentes de limpieza y de agentes de lavado contiene un sistema efervescente en una cantidad de a lo menos 50% en peso, preferentemente, de a lo menos 60% en peso, en particular, de 70% en peso a 97% en peso, con particular preferencia, de 80% en peso a 96% en peso y, con suma preferencia, de 85% en peso a 95% en peso. Los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado acordes con esta forma de realización preferida contienen grandes cantidades de componente ácido y de CO_2 y/o un exceso de componente ácido y de CO_2 , y se adecuan, por ello, para aplicaciones en las que se requiere un fuerte burbujeo o espumado y/o una elevada acidez o alcalinidad, en par-

27-198
195

ticular, como cuerpos moldeados para limpieza de sanitarios (tabletas de limpieza de sanitarios) en la limpieza ácida de sanitarios con enjuague y como cuerpos moldeados desincrustantes (tabletas desincrustantes) en la desincrustación ácida.

Un cuerpo moldeado de agentes de limpieza y de agentes de lavado adecuado como agente de lavado manual de vajilla puede contener, por ejemplo, un sistema efervescente en una cantidad de 20% en peso a 70% en peso, preferentemente, de 25% en peso a 60% en peso y, en particular, de 28% en peso a 55% en peso.

En las formas de realización de la presente invención adecuadas como agentes de lavado y/o agentes de lavado automático de vajilla, el cuerpo moldeado de agentes de limpieza y de agentes de lavado no es evidentemente una tableta efervescente, es decir, está exento de componentes ácidos o de CO_2 , preferentemente, exento de ácidos, en particular, exento de ácidos oligocarbónicos oligómeros y, con particular preferencia exenta de ácido cítrico.

Agentes de desintegración hinchantes

En lugar de o adicionalmente a un sistema efervescente, los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado pueden contener uno o varios agentes de desintegración hinchantes, usualmente en una cantidad de 0,5% en peso a 10% en peso, preferentemente, de 3% en peso a

7% en peso y, en particular, de 4% en peso a 6% en peso.

Como agentes de desintegración preferidos se emplean, en el marco de la presente invención, agentes de desintegración basados en celulosa, de modo que los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado preferidos contengan tal agente de desintegración basado en celulosa en una proporción de 0,5% en peso a 10% en peso, preferentemente, de 3% en peso a 7% en peso y, con particular preferencia, de 4% en peso a 6% en peso. La celulosa pura presenta la composición bruta formal $(C_6H_{10}O_5)_n$ y representa, considerado desde el punto de vista formal, un β -1,4-poliacetal de celobiosa que, a su vez, está estructurado en dos moléculas de glucosa. Las celulosas adecuadas están constituidas aquí por aproximadamente 500 a 5.000 unidades glucosa y, en consecuencia, poseen masas molares promedio de 50.000 a 500.000. En el marco de la presente invención, a modo de agente de desintegración basado en celulosa también se pueden utilizar derivados celulósicos obtenibles mediante reacciones análogas a las de los polímeros y a partir de celulosa. Tales celulosas modificadas químicamente comprenden aquí, por ejemplo, productos de esterificación o eterificación en los que fueron sustituidos los átomos de hidrógeno del grupo hidroxilo. No obstante, a modo de derivados celulósicos también se puede utilizar celulosa en la que los grupos hidroxilo han sido reemplazados por

grupos funcionales no enlazados mediante un átomo de oxígeno. En el grupo de los derivados celulósicos se encuentran, por ejemplo, las alcali-celulosas, carboximetil-celulosa (CMC), así como ésteres, éteres y aminas de celulosa. Con preferencia, los mencionados derivados celulósicos no se emplean solos como agentes de desintegración, sino mezclados con celulosa. El contenido de tales mezclas de derivados celulósicos es, preferentemente, inferior a 50% en peso y, con particular preferencia, inferior a 20% en peso con respecto al agente de desintegración basado en celulosa. Como agente de desintegración se prefiere, en particular, la celulosa pura, exenta de derivados celulósicos.

Con preferencia, la celulosa utilizada a modo de agente de desintegración no se incorpora en forma finamente dividida, sino que se transforma en una forma más grosera, por ejemplo, granulada o compactada, antes de su mezclado en las premezclas a ser prensadas. Los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado que contienen agentes de desintegración en forma granulada o, en casos dados, cogramulada, se describen en las solicitudes de patente alemanas DE 197 09 991 (Stefan Herzog) y DE 197 10 254 (Henkel), así como en la patente internacional OW 98/40463 (Henkel). Se puede recurrir a estos escritos para obtener mayores indicaciones acerca de la elaboración de

90
30
201
198

agentes de desintegración de celulosa granulados, compactados o cogramulados. El tamaño de partícula de tales agentes de desintegración se encuentra mayormente por encima de 200 μm , preferentemente, en a lo menos un 90% entre 300 μm 1.600 μm y, con particular preferencia, en a lo menos un 90% entre 400 μm y 1.200 μm . En el marco de la presente invención se prefiere incorporar, a modo de agentes de desintegración, los agentes de desintegración más groseros y basados en celulosa mencionados anteriormente y en los escritos citados, distribuidos comercialmente, por ejemplo, bajo la denominación Arbicel[®] TF-30-HG, de la firma Rettenmeier.

A modo de otro agente de desintegración basado en celulosa, o como parte integrante de tales componentes se puede utilizar celulosa microcristalina. Tal celulosa microcristalina se obtiene por medio de la hidrólisis parcial de celulosas, en condiciones tales que se ataquen solo los sectores amorfos de la celulosa (aproximadamente el 30% de toda la masa de celulosa) y se disuelvan completamente, dejando sin dañar los sectores cristalinos (aproximadamente el 70%). Las celulosas microcristalinas, que presentan tamaños de partícula primarios de aproximadamente 5 μm y pueden ser compactadas para obtener, por ejemplo, granulados con un tamaño de partícula medio de 200 μm , se obtienen mediante una desagregación subsiguiente de las celulosas obtenidas por medio de la hidrólisis.

En el marco de una forma de realización particular de la presente invención, en particular, adecuada a modo de cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado, los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado contienen adicionalmente uno o varios agentes de desintegración, preferentemente, un agente de desintegración hinchante basado en celulosa, preferentemente, en forma granulada, cogramulada o compactada, en cantidades de 0,5% en peso a 10% en peso, preferentemente, de 3% en peso a 7% en peso y, con particular preferencia, de 4% en peso a 6% en peso, siempre referido al peso del cuerpo moldeado.

Tensoactivos

Los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado preferidos contienen también uno o varios tensoactivos.

Para desarrollar su acción detergente, los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado acordes con la invención pueden contener sustancias con acción superficial del grupo constituido por los tensoactivos aniónicos, no iónicos, zwitteriónicos o catiónicos, de los que se prefieren notoriamente los aniónicos, por motivos económicos y debido a su amplio espectro de aplicación.

Usualmente, el contenido de tensoactivos en cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado para el lavado manual de vajilla se encuentra entre 10% en

peso y 40% en peso, preferentemente, entre 12,5% en peso y 30% en peso y, en particular, entre 15% en peso y 2% en peso, mientras que las tabletas de agentes de limpieza para el lavado automático de vajilla contienen entre 0,1% en peso y 10% en peso, preferentemente, entre 0,5% en peso y 7,5% en peso y, en particular, entre 1% en peso y 5% en peso. Los cuerpos moldeados para la limpieza de superficies duras (tabletas de limpieza universales) pueden presentar, de acuerdo con la conformación de contenidos de tensoactivos mencionada anteriormente, hasta o más de 10% en peso. Las tabletas para la limpieza de sanitarios contienen generalmente hasta 5% en peso, preferentemente, de 0,1% en peso a 3% en peso, en particular, de 0,3% en peso a 2% en peso y, con particular preferencia, de 0,5% en peso a 1% en peso de tensoactivos. Las tabletas de agentes de blanqueo y de agentes desincrustantes están usualmente exentas de tensoactivos.

Tensoactivos aniónicos

A modo de tensoactivos aniónicos se utilizan, por ejemplo, aquellos del tipo de los sulfonatos o sulfatos. Como tensoactivos del tipo de los sulfonatos se toman en consideración, preferentemente, alquil(C₉-C₁₃)bensulfonatos, olefinsulfonatos, es decir, mezclas de alquen- e hidroxialcansulfonatos, así como disulfonatos, como se los obtiene, por ejemplo, a partir de monoolefinas(C₁₂-C₁₈) con dobles enlaces terminales o interiores,

mediante la sulfonación con trióxido de azufre gaseoso y una subsiguiente hidrólisis alcalina o ácida. También se adecuan los alcansulfonatos, que se obtienen a partir de alcanos (C_{12} - C_{18}), por ejemplo, por medio de una sulfooxidación o sulfocloración y la subsiguiente hidrólisis o neutralización. También se adecuan los ésteres de ácidos α -sulfónicos (ésteresulfonatos), por ejemplo, los ésteres metílicos α -sulfonados de los ácidos grasos hidrogenados de coco, pepita de palma o sebo.

Otros tensoactivos aniónicos son los ésteres de ácidos grasos de glicerina sulfitados. Bajo ésteres de ácidos grasos de glicerina se entienden los mono-, di- o triésteres o mezclas de los mismos, tales como los que se obtienen en su elaboración por medio de la esterificación de una monoglicerina con uno a 3 moles ácido graso o de la transesterificación de triglicéridos con 0,3 a 2 moles de glicerina. Ésteres de ácidos grasos de glicerina sulfitados preferidos son aquí los productos de la sulfitación de ácidos grasos con 6 a 22 átomos de carbono, por ejemplo, los ácidos caprónico, caprílico, cáprico, mirístico, láurico, palmítico, esteárico o behénico.

Como alqu(en)ilsulfatos se prefieren las sales alcalinas y, preferentemente, de sodio de los hemiésteres de alcoholes grasos (C_{12} - C_{18}), por ejemplo, de los alcoholes grasos de coco, sebo, laurílico, miristílico, cetílico o

94
31-905
202

estearílico, o de los oxoalcoholes ($C_{10}-C_{20}$) y aquellos hemiésteres de alcoholes secundarios con esta longitud de cadena. También se prefieren los alqu(en)ilsulfatos con la mencionada longitud de cadena que contienen un resto alquilo sintético de base petroquímica de cadena lineal y que poseen un comportamiento de degradación análogo al de los compuestos adecuados basados en materias primas grasas. Por su interés tecnológico en el lavado se prefieren los alquil($C_{12}-C_{16}$)sulfatos y los alquil($C_{12}-C_{15}$)sulfatos, así como los alquil($C_{14}-C_{15}$)sulfatos. Tensoactivos aniónicos adecuados son también los 2,3-alquilsulfatos, elaborados, por ejemplo, en acordanza con las patentes US 3,234,258 o US 5,075,041, y obtenibles comercialmente bajo la denominación DAN[®], de la firma Shell Oil Company.

También se adecuan los monoésteres de sulfatos de alcoholes (C_7-C_{21}), lineales o ramificados, etoxilados con 1 a 6 moles de óxido de etileno, tales como los alcoholes (C_9-C_{11}) ramificados con 2-metilo y con un promedio de 3,5 moles de óxido de etileno (EO) o alcoholes ($C_{12}-C_{18}$) con 1 a 4 moles de óxido de etileno (EO). Los mismos se utilizan solo en cantidades pequeñas en agentes de limpieza debido a su elevado poder espumígeno, por ejemplo, en cantidades de 1% en peso a 5% en peso.

Otros tensoactivos aniónicos adecuados son también las sales del ácido alquilsulfosuccínico, designados también

95
35906
203

como sulfosuccinatos o ésteres de ácido sulfosuccínico, y que representan a los mono- o diésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes, preferentemente, alcoholes grasos y, en particular, alcoholes grasos etoxilados. Los sulfosuccinatos adecuados contienen restos alcohólicos (C_8-C_{18}) o mezclas de los mismos. Los sulfosuccinatos particularmente preferidos contienen un resto alcohólico derivado de alcoholes grasos etoxilados que, considerados en sí mismos, representan tensoactivos no iónicos (ver descripción más abajo). Nuevamente se prefieren aquí, en particular, sulfosuccinatos cuyo resto alcohólico graso deriva de alcoholes grasos etoxilados con una distribución de homólogos restringida. También es posible utilizar ácidos alqu(en)ilsuccínicos con, preferentemente, 8 a 18 átomos de carbono en la cadena alqu(en)ilo o sus sales.

A modo de otros tensoactivos aniónicos se toman en consideración, en particular, los jabones. Se adecuan los jabones de ácidos grasos saturados, tales como las sales de los ácidos láurico, mirístico, palmítico, esteárico, erúcico hidrogenado, behénico hidrogenado, así como, en particular, las ácidos grasos naturales, por ejemplo, mezclas de jabones de ácidos grasos de coco, pepita de palma y sebo.

Los tensoactivos aniónicos, incluidos los jabones, pueden estar presentes en la forma de sus sales de sodio, potasio o amonio, así como de sales solubles de bases

orgánicas tales como la mono-, di- o trietanolamina. Con preferencia, los tensoactivos aniónicos están presentes en la forma de sus sales de sodio o potasio, en particular, en forma de sal de sodio.

Los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado presentados en el marco de la presente invención a modo de tableta de agentes de limpieza y de agentes de lavado manual de vajilla contienen tensoactivos aniónicos, preferentemente, en una cantidad de 5% en peso a 50% en peso, en particular, de 7,5% en peso a 40% en peso y, con particular preferencia, de 10% en peso a 20% en peso, siempre referido al peso del cuerpo moldeado.

Para la selección de los tensoactivos aniónicos que se emplean en los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado acordes con la invención, en la libertad de formulación no existen condiciones de marco a ser cumplidas. Aquí, los tensoactivos aniónicos preferidos a ser utilizados son los alquilbencensulfonatos, alquilsulfatos y sulfatos de alcoholes grasos, donde los cuerpos moldeados desarrollados a modo de tabletas de agentes de lavado contienen de 2% en peso a 20% en peso, preferentemente, de 2,5% en peso a 15% en peso y, en particular, de 5% en peso a 10% en peso de sulfato(s) de alcohol graso, siempre referido al peso del cuerpo moldeado.

Tensoactivos no iónicos

171
105

REPÚBLICA FEDERAL DE ALEMANIA

**Certificación de prioridad de
presentación de una solicitud de patente**

Expediente N°: 199 37 428.7

Fecha de presentación: 7 de agosto de 1999

Solicitante: Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien,
Düsseldorf / Alemania

Título: Cuerpo moldeado de agentes de
lavado y de agentes de
limpieza

IPC: C 11 D 3/20

**Los documentos adjuntos son reproducción fiel y exacta de
los originales de esta solicitud de patente.**

Munich, el 3 de julio de 2000
Oficina Alemana de Marcas y Patentes
El Presidente
Por Autorización - Firmado

Como tensoactivos no iónicos se emplean, preferentemente, alcoholes, preferentemente, primarios, alcoxilados, preferentemente, etoxilados, preferentemente con 8 a 18 átomos de carbono y un promedio de 1 a 12 moles de óxido de etileno (EO) por mol de alcohol, en los que el resto alcohólico puede ser lineal o ramificado con un metilo, preferentemente, en la posición 2, o contener una mezcla de restos lineales o ramificados con metilo, como se presentan usualmente en los restos alcohólicos oxo. Se prefieren, en particular, los etoxilatos de alcoholes de origen natural con 1 a 18 átomos de carbono, por ejemplo, alcoholes grasos de coco, palma, sebo u olefílico, con un promedio de 2 a 8 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. A los alcoholes etoxilados preferidos pertenecen, por ejemplo, alcoholes ($C_{12}-C_{14}$) con 3 o 4 moles de óxido de etileno, alcoholes (C_9-C_{11}) con 7 moles de óxido de etileno, alcoholes ($C_{13}-C_{15}$) con 3, 5, 7 u 8 moles de óxido de etileno, alcoholes ($C_{12}-C_{18}$) con 3, 5 o 7 moles de óxido de etileno y mezclas de los mismos, como las mezclas de alcoholes ($C_{12}-C_{14}$) con 3 moles de óxido de etileno y alcoholes ($C_{12}-C_{18}$) con 5 moles de óxido de etileno. Los grados de etoxilación mencionados representan valores estadísticos medios, que pueden ser un entero o una fracción para un producto específico. Los alcoholes etoxilados preferidos presentan una distribución de homólogos res-

tringida (narrow range ethoxylates, NRE). Adicionalmente a estos tensoactivos no iónicos también se pueden incorporar alcoholes grasos con más de 12 moles de óxido de etileno. Ejemplos de ello son los alcoholes grasos de sebo con 14, 25, 30 o 40 moles de óxido de etileno.

Otra clase de tensoactivos no iónicos preferidos empleados, que pueden ser incorporados tanto como tensoactivo no iónico único como en combinación con otros tensoactivos no iónicos, son los alquilésteres de ácidos grasos alcoxilados, preferentemente, etoxilados o etoxilados y propoxilados, preferentemente, con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena alquilo, en particular, ésteres metílicos de ácidos grasos como los descritos, por ejemplo, en la solicitud de patente japonesa JP 58/217598 o los elaborados, preferentemente, por medio del procedimiento descrito en la solicitud de patente internacional WO 90/13533.

Otros tensoactivos no iónicos incorporados convenientemente son los alquilglicósidos (APG). Los alquilpoliglicósidos a ser incorporados responden a la fórmula general



en la que R representa un resto alifático primario con 8 a 22, preferentemente, 12 a 18 átomos de carbono, lineal o ramificado, preferentemente, en la posición 2, saturado o insaturado, y G representa el símbolo de una unidad gli-

98
38-210
208

cosídica con 5 o 6 átomos de carbono, preferentemente, glucosa. El grado de glicolización z se encuentra entre 1 y 4, preferentemente, entre 1,0 a 2,0 y, en particular, entre 1,1 y 1,4.

Se incorporan preferentemente alquilpoliglicósidos lineales, o sea, alquilpoliglicósidos en los cuales el resto poliglicosilo es un resto glucosa y el resto alquilo es un resto n-alquilo.

Los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado acordes con la invención pueden contener, preferentemente, alquilpoliglicósidos, donde en los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado se prefieren contenidos de APG superiores a 0,2% en peso, referidos a todo el cuerpo moldeado. Cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado particularmente preferidos contienen APG en cantidades de 0,2% en peso a 10% en peso, preferentemente, de 0,2% en peso a 5% en peso y, en particular, de 0,5% en peso a 3% en peso.

También se pueden adecuar los tensoactivos 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 de las alcanolamidas de ácidos grasos. La cantidad de estos tensoactivos no iónicos es, preferentemente, no mayor que la de los alcoholes grasos etoxilados, en particular, no más de la mitad.

100
10-211

209

Otros tensoactivos adecuados son las amidas de ácidos grasos polihidroxilados que responden a la fórmula I



en la que RCO representa un resto acilo alifático con 6 a 22 átomos de carbono, R¹ un átomo de hidrógeno, un resto alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono y [Z] un resto polihidroxialquilo, lineal o ramificado, con 3 a 10 grupos hidroxilo. Las amidas de ácidos grasos polihidroxilados se tratan de materiales conocidos que, usualmente, se pueden obtener por medio de la aminación reductiva de un azúcar reductor con amoníaco, una alquilamina o una alcanolamina y la subsiguiente acilación con un ácido graso, un alquiléster de ácido graso o un cloruro de ácido graso.

Al grupo de las amidas de ácidos grasos polihidroxilados también pertenecen compuestos que responde a la fórmula X



en la que R representa un resto alquilo o alquenilo con 7 a 12 átomos de carbono, lineal o ramificado, R¹ un resto alquilo, cíclico, lineal o ramificado, con 2 a 8 átomos de carbono o arilo, y R² un resto alquilo, cíclico, lineal o ramificado, con 2 a 8 átomos de carbono, arilo u oxoalquilo con 1 a 8 átomos de carbono, para lo que se prefieren restos

101-
11712
210

alquilo (C_1-C_4) o fenilo, y [Z] un resto polihidroxialquilo lineal cuya cadena alquilo está sustituida con a lo menos dos grupos hidroxilo, o derivados alcoxilados, preferentemente, etoxilados o propoxilados de este resto.

[Z] se obtiene, preferentemente, por medio de la aminación reductiva de un azúcar reductor, por ejemplo, glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa y xilosa. De acuerdo con la enseñanza de la solicitud internacional WO-A-95/07331, los compuestos N-alcoxi o - N-ariloxi sustituidos pueden ser transformados entonces en los ácidos grasos polihidroxilados deseados por medio de la reacción con ésteres metílicos de sebo en presencia de un alcóxido a modo de catalizador.

En el marco de la presente invención se prefieren cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado que contienen tensoactivo(s) aniónico(s) y no iónico(s), con los que se pueden obtener ventajas de aplicación tecnológica con ciertas relaciones de las cantidades con las que se incorporan las clases de tensoactivos individuales.

Así, por ejemplo, son particularmente preferidos los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado en los que la relación de tensoactivo(s) aniónico(s) a no iónico(s) está entre 10:1 y 1:10, preferentemente, entre 7,5:1 y 1:5 y, en particular, entre 5:1 y 1:2.

102
42913
211

Desde el punto de vista de la aplicación tecnológica puede ser conveniente que determinadas clases de tensoactivos no estén contenidas en algunas fases de los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado o en todo el cuerpo moldeado de agentes de limpieza y de agentes de lavado, es decir en todas las fases. Por ello, otra forma de realización importante de la presente invención prevé que a lo menos una fase del cuerpo moldeado de agentes de limpieza y de agentes de lavado esté exenta de tensoactivos no iónicos.

A la inversa, también se puede lograr un efecto positivo por medio del contenido de determinados tensoactivos en las fases individuales o en todo el cuerpo moldeado de agentes de limpieza y de agentes de lavado, es decir, en todas las fases. La introducción de los alquilpoliglicósidos descritos anteriormente se comprobó aquí como conveniente, de modo de preferirse cuerpos moldeados base en los que a lo menos una fase de los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado contenga alquilpoliglicósidos.

Similarmente a los tensoactivos no iónicos, con la ausencia de tensoactivos aniónicos en algunas fases individuales o en todas las fases pueden obtenerse cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado que se adecuan mejor para ámbitos de aplicación determinados.

Por ello, en el marco de la presente invención también se pueden concebir cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado en los que a lo menos una fase de los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado esté exenta de tensoactivos aniónicos.

Sustancias soporte

Junto a las sustancias con acción detergente, las sustancias soporte son componentes importantes de agentes de limpieza y de agentes de lavado, en particular, de detergentes universales, agentes de lavado automático de vajilla y agentes de lavado. En los cuerpos moldeados base acordes con la invención pueden estar contenidos todas las sustancias soporte incorporadas usualmente en agentes de limpieza y de agentes de lavado, en particular, zeolitas, silicatos, carbonatos o bicarbonatos, cosoportes orgánicos y también - donde no existan objeciones ecológicas con respecto a su utilización - fosfatos, así como fosfonatos. Las sustancias soporte mencionadas también pueden ser incorporadas en cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado exentos de tensoactivos, de modo que, de acuerdo con la invención, es posible elaborar cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado utilizables en el ablandamiento de agua o en tabletas de agentes de blanqueo.

Los silicatos cristalinos laminados adecuados

poseen la fórmula general



en la que M representa sodio o hidrógeno, x una cifra de 1,9 a 4 e y una cifra de 0 a 20, donde los valores preferidos para x son 2, 3 o 4. Tales tipos de silicatos cristalinos laminados se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente europea EP-A-0 164 514. Los silicatos cristalinos laminados que responden a la fórmula mencionada son, preferentemente, aquellos en los que M representa sodio y x adopta los valores 2 o 3. Se prefieren, en particular, tanto los β - como los δ -silicatos de sodio $(\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5)\cdot y\text{H}_2\text{O}$, donde, por ejemplo, el β -silicato de sodio se puede obtener mediante el procedimiento descrito en la solicitud de patente internacional WO-A-91/08171.

También se pueden incorporar silicatos de sodio amorfos con un módulo $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2 a 1:3,3, preferentemente, de 1:2 a 1:2,8 y, en particular, de 1:2 a 1:2,6, los que están retardados en su solubilización y presentan propiedades de lavado secundarias. El retraso de solubilización con respecto a los silicatos neutros de sodio amorfos puede ser provocado aquí de diversas maneras, por ejemplo, mediante un tratamiento superficial, formando un material compuesto, mediante una compactación/prensado o un sobresecado. En el marco de esta invención, bajo la expresión "amorfo" se entiende también "amorfo a los rayos

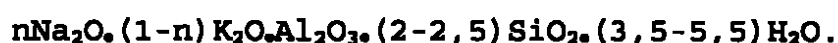
205
45-916
214

X". Esto significa que los silicatos no experimentan fuertes reflejos a los rayos X en ensayos de difracción de rayos X, como es típico en las sustancias cristalinas, sino, en todo caso, uno o varios máximos de la radiación X dispersada, que presentan un ancho de varias unidades de grado en el ángulo de difracción. No obstante, hasta puede conducir a propiedades de soporte particularmente buenas que la partícula de sílice brinde máximos de difracción borrosos o hasta fuertes en ensayos de difracción de electrones. Esto se debe interpretar de modo que los productos presentan sectores microcristalinos con un tamaño de 10 nm a varios cientos de nm, para los que se prefieren valores de hasta un máximo de 50 nm y, en particular, de hasta 20 nm. Tales silicatos, denominados silicatos amorfos a los rayos X, que presentan asimismo un retraso de solubilización con respecto a los vidrios solubles convencionales, se describen en la solicitud de patente alemana DE-A-44 00 024. Se prefieren, en particular, los silicatos amorfos prensados/compactados, los silicatos amorfos compuestos y los silicatos sobresecados amorfos a los rayos X.

La zeolita finamente cristalina, sintética y que contiene agua enlazada es, preferentemente, zeolita A y/o P. A modo de zeolita A se prefiere particularmente Zeolita[®] MAP (producto comercial de la firma Crosfield). No obstante, se adecuan también la zeolita X, así como mezclas de las A, X

106
46 217
215

y/o P. Obtenible comercialmente y preferida para su utilización en el marco de la presente invención es también, por ejemplo, un cocrystalizado de zeolita X y zeolita A (aproximadamente 80% en peso de zeolita X) distribuido por la firma Condea Augusta S.p.A. bajo la denominación comercial Vegobond AX[®].y que puede ser descripto por medio de la fórmula



La zeolita puede ser incorporada aquí tanto como soporte en un compound granulado como en una especie de "espolvoreado" de toda la mezcla a ser prensada, para lo que se utilizan usualmente las dos vías de incorporación de zeolita en la premezcla. Las zeolitas adecuadas presentan un tamaño de partícula medio inferior a 10 µm (distribución volumétrica; método de medición: contador Coulter) y contienen, preferentemente, 18% en peso a 22% en peso y, en particular, 20% en peso a 22% en peso de agua enlazada.

Por supuesto que también es posible la utilización - como se menciona más arriba - de los generalmente conocidos fosfatos a modo de sustancia soporte, en tanto tal utilización no deba ser evitada por razones ecológicas. Se adecuan, en particular, las sales de sodio de los ortofosfatos, pirofosfatos y, en particular, los tripolifosfatos, en particular, el trifosfato pentasódico, usual como tripolifosfato de sodio.

Soportes orgánicos útiles son, por ejemplo, los ácidos policarbónicos incorporables en forma de sus sales de sodio, tales como los ácidos cítrico, adípico, succínico, glutárico, tartárico, bencenhexacarbónico, por ejemplo, los ácidos glucónico, aminocarbónicos, nitrilotriacético (NTA), en tanto una incorporación de tal tipo no sea objetable por motivos ecológicos, así como mezclas de los mismos. Sales preferidas son las sales de ácidos policarbónicos, tales como las de los ácidos cítrico, adípico, succínico, glutárico, tartárico, sacárico y mezclas de las mismas.

La cantidad de soporte es usualmente - en particular, en ausencia de un sistema efervescente - de 10 a 70% en peso, preferentemente, de 15% en peso a 60% en peso y, en particular, de 20% en peso a 50% en peso, siempre referido al cuerpo moldeado de agentes de limpieza y de agentes de lavado completo. Asimismo, la cantidad de los soportes incorporados es función del campo de aplicación, de modo que las tabletas blanqueadoras pueden presentar mayores cantidades de soportes (por ejemplo, entre 20% en peso y 70% en peso, preferentemente, entre 25% en peso y 65% en peso y, en particular, entre 30% en peso y 55% en peso), a modo de ejemplo, en las tabletas de agentes de lavado (usualmente entre 10% en peso y 50% en peso, preferentemente, entre 12,5% en peso y 45% en peso y, en particular, entre 17,5% en peso y 37,5% en peso).

108
48-219
217

Dado que las sustancias soporte como los carbonatos y bicarbonatos, así como una serie de ácidos carbónicos, pueden actuar al mismo tiempo a modo de componentes de un sistema efervescente, las cantidades mencionadas anteriormente no se deben entender en forma acumulativa en presenciade un sistema efervescente. Cuando el cuerpo moldeado de agentes de limpieza y de agentes de lavado contiene un sistema efervescente, la cantidad adicional de sustancias soporte es usualmente de solo hasta 20% en peso, preferentemente, de 0,1% en peso a 15% en peso, en particular, de 0,1% en peso a 10% en peso y, con particular preferencia, de 0,3% en peso a 8% en peso, por ejemplo, de 6% en peso, o hasta está exento de sustancias soporte.

Agentes de blanqueo

Entre los compuestos que liberan H_2O_2 en agua y actúan a modo de blanqueadores tienen particular importancia el perborato de sodio tetrahidratado y el perborato de sodio monohidratado. Otros blanqueadores útiles son, por ejemplo, el percarbonato de sodio, el peroxipirofosfato, el perhidrato de citrato, así como sales perácidas que liberan H_2O_2 , tales como los perbenzoatos, peroxoftalatos, el ácido dipirazelaico, el ácido perftaloiminoico, o el ácido diperdodecandioico. Al utilizar agentes de blanqueo también se puede prescindir de la incorporación de tensoactivos y/o de sustancias soporte, de modo poder elaborar tabletas de agentes

de blanqueo puras. Cuando se utilizan tales tabletas de agentes de blanqueo en el lavado de prendas textiles, se prefiere una combinación de percarbonato de sodio con sesquicarbonato de sodio, independientemente de cuales otros componentes estén contenidos en los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado. Cuando se elaboran tabletas de agentes de limpieza o de agentes de blanqueo para el lavado automático de vajilla, las mismas también pueden contener blanqueadores del grupo de los blanqueadores orgánicos. Blanqueadores orgánicos típicos son los peróxidos de diacilo como, por ejemplo, el peróxido de dibenzoilo. Otros blanqueadores orgánicos típicos son los peroxiácidos, de los cuales se pueden mencionar particularmente, a modo de ejemplo, los peroxiácidos de alquilo y de arilo. Representantes preferidos son (a) el ácido peroxibenzoico y sus derivados sustituidos en el anillo, como los ácidos alquilperoxibenzoicos, así como el ácido peroxi- α -naftoico y el monoperftalato de magnesio, (b) Los peroxiácidos alifáticos, sustituidos o no, como los ácidos peroxiláurico, peroxiesteárico, ϵ -ftalimidoperoxicaprónico [ácido ftaliminoperoxihexanoico (PAP)], o-carboxibenzamidoperoxicaprónico, N-nonenilamidoperadípico y N-nonenilamidopersuccínico, y (c) ácidos peroxidicarbónicos aralifáticos como los ácidos 1,12-diperoxicarbónico, 1,9-diperoxiazelaico, diperoxisebácico, diperoxibrasílico, diperoxiftálicos, 2-decildiperoxibutan-1-

110
50-221
219

4-dioico, N,N-tereftaloil-di(6-aminopercaprónico).

Aquí se prefieren cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado acordes con la invención que contienen a lo menos un agente de blanqueo con oxígeno comprendido en el grupo constituido por perboratos alcalinos, percarbonatos alcalinos, perácidos orgánicos y peróxido de hidrógeno, en particular, del grupo constituido por perboratos alcalinos y percarbonatos alcalinos y, con particular preferencia, perborato de sodio y/o percarbonato de sodio.

El cuerpo moldeado acorde con la invención contiene, de acuerdo con su aplicación, uno o varios agentes de blanqueo, usualmente en una cantidad de 0% en peso a 50% en peso, preferentemente, de 0,1% en peso a 30% en peso y, en particular, de 1% en peso a 15% en peso. Los cuerpos moldeados de blanqueo como las tabletas quitamanchas contienen para ello, por supuesto, grandes cantidades de agentes de blanqueo, mientras que las tabletas de agentes de limpieza y de agentes de lavado automático de vajilla contienen cantidades medias de agentes de blanqueo y las tabletas de agentes de limpieza como las de limpieza de sanitarios presentan mayormente solo cantidades reducidas de agentes de blanqueo, de hasta 5% en peso, por ejemplo, de 1% en peso o 2% en peso, o hasta ninguno.

Como agentes de blanqueo, en particular, en cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de

111
51-222
270

lavado para el lavado automático de vajilla, así como en cuerpos moldeados de agentes de limpieza, también se pueden incorporar sustancias que liberan cloro o bromo. Entre los materiales que liberan cloro o bromo se pueden tomar en consideración, por ejemplo, N-bromo- y N-cloroamidas, por ejemplo, ácido tricloroisocianúrico, ácido tribromoisocianúrico, ácido dibromoisocianúrico y/o ácido dicloroisocianúrico (DICA), y/o sales de los mismos con cationes como potasio, y sodio. También se adecuan los compuestos de hidantoína como la 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína, así como los hipocloritos y otros compuestos que contienen cloro.

A los fines de lograr una mejor acción de blanqueo en el lavado o en la limpieza a temperaturas de 60 °C o inferiores se pueden incorporar activadores de blanqueo. Como activadores de blanqueo se pueden incorporar compuestos que forman, en condiciones de perhidrólisis, ácidos peroxocarbónicos con, preferentemente, 1 a 10 átomos de carbono, en particular, 2 a 4 átomos de carbono y/o, en casos dados, ácido perbenzoico sustituido. Se adecuan sustancias que portan grupos O-acilo y/o N-acilo con la cantidad de átomos de carbono mencionada y/o grupos benzoilo sustituidos. Más bien se prefieren alquilendiaminas, en particular, tetraacetiletildiamina (TAED), derivados acilados de la triazina, en particular, 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en particular,

tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimidias, en particular, N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, en particular, n-nonanoil- o i-nonanoiloxibencensulfonato, (n- o i-NOBS), anhídridos de ácidos carbónicos, en particular, anhídrido ftálico, alcoholes polivalentes acilados, en particular, triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano.

Adicionalmente a o en lugar de los blanqueadores convencionales, en los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado también se pueden incorporar los denominados catalizadores de blanqueo. Estos materiales se tratan de sales o complejos de metales de transición que refuerzan el blanqueo como, por ejemplo, complejos de sales o carbonilo de Mn, Fe, Co, Ru o Mo. A modo de catalizadores de blanqueo también se pueden utilizar complejos de Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V y Cu con ligantes de trípode que contienen N, así como complejos amínicos de Co, Fe, Cu y Ru.

Con preferencia, la potencia de blanqueo de los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado que contienen agentes de blanqueo tales como las tabletas de agentes de lavado, tabletas de agentes de limpieza o tabletas de agentes de blanqueo es aumentada por medio de la incorporación de activadores de blanqueo. Así, en una forma de realización particular, los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado acordes

con la invención contienen a lo menos un activador de blanqueo, preferentemente, del grupo constituido por las alquilendiaminas poliaciladas, en particular, tetraacetiletilendiamina (TAED), las N-acilimidias, en particular, N-nonanoilsuccinimida (NOSI), los fenolsulfonatos acilados, en particular, n-nonanoil- o i-nonanoiloxibencensulfonato, (n- o i-NOBS), sulfato de n-metil-morfolino-acetonitril-metilo (MMA) y/o los complejos de metales de transición reforzadores de blanqueo, en particular, con los átomos centrales Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti y/o Ru, preferentemente, del grupo de las sales y/o complejos de manganeso y/o de cobalto, en particular, de los complejos de cobalto(amina), de acetato de cobalto, de cobalto(carbonilo), de los cloruros de cobalto o de manganeso y/o del sulfato de manganeso.

Los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado acordes con la invención pueden contener, siempre referido al cuerpo moldeado completo, por ejemplo, entre 0,5% en peso y 30% en peso, preferentemente, entre 1% en peso y 20% en peso y, en particular, entre 2% en peso y 15% en peso de uno o varios activadores o catalizadores de blanqueo. Estas cantidades pueden variar de acuerdo con el campo de aplicación de los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado elaborados. Así, en tabletas de agentes de lavado universales típicas son usuales contenidos de activador de blanqueo entre 0,5% en peso y 10%

en peso, preferentemente, entre 2% en peso y 8% en peso y, en particular, entre 4% en peso y 6% en peso, mientras que las tabletas de agentes de blanqueo pueden presentar contenidos bastante mayores, por ejemplo, entre 5% en peso y 30% en peso, preferentemente, entre 7,5% en peso y 25% en peso y, en particular, entre 10% en peso y 20% en peso. El especialista no se encuentra limitado en su libertad de formulación y, de esta manera, puede confeccionar tabletas de agentes de lavado, de agentes de limpieza o de agentes de blanqueo más fuertes o más débiles variando los contenidos de agente y activador de blanqueo.

El Activador de blanqueo particularmente preferido es N,N,N',N'-tetraacetiletildiamina, que encuentra amplio uso en agentes de limpieza y agentes de lavado. En consecuencia, los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado preferidos están caracterizados porque se incorpora tetraacetiletildiamina a modo de activador de blanqueo, en las cantidades mencionadas más arriba.

Inhibidores de corrosión

Los cuerpos moldeados de agentes de lavado de vajilla acordes con la invención pueden contener inhibidores de corrosión para proteger los artículos a ser lavados y la máquina, de los cuales los protectores de plata poseen una particular importancia en el ámbito del lavado automático de vajilla. Los protectores de plata se pueden seleccionar, en

general, del grupo de los triazoles, benzotriazoles, bisbenzotriazoles, aminotriazoles, alquilaminotriazoles y de las sales o complejos de metales de transición. En las formulaciones de agentes de limpieza se encuentran también, frecuentemente, medios que contienen cloro activo, los que pueden disminuir notablemente la corrosión de la superficie de plata. En agentes de limpieza exentos de cloro se incorporan, en particular, compuestos orgánicos redox tales como los fenoles bi- o trivalentes, por ejemplo, hidroquinona, pirocatequina, hidroxihidroquinona, ácido gálico, floroglucina, pirogalol o derivados de este tipo de compuestos. También se emplean frecuentemente compuestos inorgánicos en forma de sales o complejos, tales como sales de los metales Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co y Ce. Aquí se prefieren las sales y/o complejos de los metales de transición seleccionados del grupo constituido por manganeso y/o cobalto, de las que se prefieren, en particular, los complejos de cobalto(amina), cobalto(acetato), cobalto(carbonilo), cloruro de cobalto o de manganeso y sulfato de manganeso. También se pueden incorporar compuestos de zinc, a los fines de impedir la corrosión de los artículos lavados.

Compuestos de remoción de suciedades

Componentes especiales que se pueden utilizar en los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado acordes con la invención para el lavado automático de

116-7
56-22
225

vajilla o la limpieza de superficies duras son las sustancias que impiden el reensuciamiento de superficies y/o facilitan la remoción de suciedades luego de una única aplicación (denominados "compuestos soil release").

Entre los compuestos de remoción de suciedades se cuentan todos los compuestos conocidos en el estado de la técnica. Se adecuan particularmente polímeros catiónicos como, por ejemplo, hidroxipropiltrimetilamonio-guar; copolímeros de metacrilato de aminoetilo y acrilamida, así como copolímeros de cloruro de dimetildialilamonio y acrilamida, polímeros con grupos imino, derivados celulósicos catiónicos, homo- y copolímeros catiónicos (unidades monoméricas: grupos alquilmecrilato de amonio cuaternizado).

Se prefieren particularmente, a modo de compuestos de remoción de suciedades, los polímeros catiónicos seleccionados entre polímeros catiónicos de copolímeros de monómeros como el alquil(met)acrilato de trialquilamonio o de acrilamida; sales de dialquildialildiamonio; productos de la reacción de éteres o ésteres de polisacáridos con grupos amonio laterales, en particular, derivados de guar, celulosa y almidón, poliaductos de óxido de etileno con grupos amonio: polímeros de etileniminas cuaternizados y poliésteres y poliamidas con grupos cuaternarios laterales. Extraordinariamente preferidos en el marco de esta solicitud son los ácidos poliurónicos naturales y las sustancias

afines, así como polianfolitos y polianfolitos hidrofo-
bizados, o mezclas de los mismos.

Enzimas

Como enzimas se toman en consideración aquellas de la clase de las proteasas, lipasas, amilasas, celulasas o sus mezclas. Particularmente adecuadas son las sustancias activas enzimáticas obtenidas de cepas de bacterias u hongos como el *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* y *Streptomyces griseus*. Se incorporan con preferencia proteasas del tipo *subtilis* y, en particular, proteasas obtenidas a partir del *Bacillus lentus*. Aquí son de particular interés ña mezclas de enzimas, en particular, de proteasa y amilasa, proteasa y lipasa, proteasa y celulasa, celulasa y lipasa, proteasa, amilasa y lipasa o proteasa, lipasa y celulasa, pero, en particular, mezclas que contienen celulasa. En algunos casos también se mostraron como adecuadas la peroxidasas u oxidasas. Las enzimas pueden estar adsorbidas en láminas soporte y/o embutidas en sustancias envolventes, a los fines de protegerlas de una descomposición prematura. La proporción de enzimas, mezclas de enzimas o granulados de enzimas en los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado acordes con la invención, en particular, en cuerpos moldeados de agentes de lavado y de agentes de limpieza de lavado de vajilla, puede ser, por ejemplo, de 0,1% en peso a aproximadamente 2% en peso.

A las enzimas utilizadas más frecuentemente pertenecen las lipasas, amilasas, celulasas y proteasas. Proteasas preferidas son, por ejemplo, BLAP[®] 140 de la firma Biozym, Optimasa[®] M-440 y Opticlean[®] M-250, de la firma Solvay Enzymes; Maxacal[®] CX y Maxapem[®] o Esperasa[®], de la firma Gist Brocades, o también Savinasa[®], de la firma Novo. Celulasas y lipasas particularmente adecuadas son Celluzym[®] 0,7 T y Lipolasa[®] 30 T, de la firma Novo Nordisk. Empleo particular como amilasas encuentran Duramyl[®], Termamyl[®] 60 T y Termamyl[®] 90 T, de la firma Novo, Amylasa[®] LT, de la firma Solvay Enzymes, o Maxamal[®] P5000, de la firma Gist Brocades. También se pueden utilizar otras enzimas.

Repelentes de suciedad

Los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado, en particular, los cuerpos moldeados de agentes de lavado y de agentes desmanchantes, pueden contener también, adicionalmente, componentes que afectan positivamente la capacidad de lavado de aceites y grasas en los textiles (denominados soil repellents). Este efecto se hace notar, en particular, cuando se ensucia un textil que ya fuera lavado previamente repetidas veces con un agente de lavado que contiene tales componentes solubilizantes de grasas y aceites. Entre los componentes solubilizantes de grasas y aceites preferidos se cuentan, por ejemplo, éteres no iónicos de celulosa como metilcelulosa y

119
59-230
228

metilhidroxipropilcelulosa, con una proporción de grupos metoxilo de 15% en peso a 30% en peso y de grupos hidropoxilo de 1% en peso a 15% en peso, siempre referido al éter no iónico de celulosa, así como los polímeros de los ácidos ftálico y/o tereftálico conocidos en el estado de la técnica o sus derivados, en particular, polímeros de tereftalato de etileno y/o tereftalato de polietilenglicol, o derivados modificados aniónica- o no iónicamente de los mismos. De estos se prefieren, en particular, los derivados sulfonados de polímeros de los ácidos ftálico y/o tereftálico.

Blanqueadores ópticos

Los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado, en particular, los cuerpos moldeados de agentes de lavado, pueden contener blanqueadores ópticos del tipo de los derivados del ácido diaminoestilbendisulfónico o sus sales de metal alcalino. Se adecuan, por ejemplo, sales del ácido 4,4'-bis(2-anilino-4-morfolino-1,3,5-triazinil-6-amino)estilben-2,2'-disulfónico o compuestos estructurados de manera similar que, en lugar del grupo morfolino, portan un grupo dietanolamino, metilamino, anilino o 2-metoxietilamino. También pueden estar presentes blanqueadores ópticos del tipo de los difenilestirilos sustituidos, p. ejemplo, las sales alcalinas del 4,4'-bis(2-sulfoestiril)difenilo, 4,4'-bis(4-cloro-3-sulfoestiril)difenilo o 4(4-cloroestiril)-4'-(2-sulfoestiril)difenilo. También se pueden emplear mezclas

120
~~60-931~~
229

de los blanqueadores ópticos mencionados precedentemente.

Los blanqueadores ópticos se incorporan en los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado acordes con la invención, en particular, en los cuerpos moldeados de agentes de lavado, en concentraciones entre 0,01% en peso y 1% en peso, preferentemente, entre 0,05% en peso y 0,5% en peso y, en particular, entre 0,1% en peso y 0,25% en peso, siempre referido al cuerpo moldeado completo.

Colorantes y fragancias

A los agentes acordes con la invención se les agregan colorantes y fragancias a los fines de mejorar el aspecto estético de los productos y poner a disposición del usuario, junto con el rendimiento, un producto "típico e inconfundible" desde el punto de vista visual y sensorial. Como aceites perfumados o fragancias se pueden emplear compuestos odoríferos individuales, por ejemplo, productos sintéticos de los tipos éster, éter, aldehído, cetona, alcohol e hidrocarburo. Compuestos odoríferos del tipo éster son, por ejemplo, acetato de bencilo, isobutirato de fenoxietilo, acetato de p-tert-butilciclohexilo, acetato de linalilo, acetato de dimetilbencil-carbinilo, 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 se cuenta, por ejemplo, el benciletiléter; entre los

aldehidos, por ejemplo, los alcanales lineales con 8 a 18 átomos de carbono, citral, citronelal, citronelilacetaldehido, aldehido ciclámico, hidroxicitronelal, lilial y bourgeonal; entre las cetonas, por ejemplo, ionona, α -isometilionona y metilcedrilcetona; entre los alcoholes, por ejemplo, anetol, citronelol, eugenol, geraniol, linalol, alcohol feniletílico y terpineol; entre los hidrocarburos, principalmente, los terpenos como el limoneno y el pineno. No obstante, se prefieren las mezclas de diversas fragancias que generan una nota odorífera atrayente. Tales aceites perfumados también pueden contener mezclas de fragancias naturales, como a los que se puede acceder en fuentes vegetales, por ejemplo, aceites de pino, citrus, jazmín, pachuli, rosa o ylang-ylang. También se adecuan vino moscatel, aceites de salvia, manzanilla, clavel, melisa, menta, hojas de canela, flores de tilo, bayas de enebro, vetívar, olíbano, gálbano y láudano, así como de flores de naranjo, azahar, cáscara de naranja y madera de sándalo.

El contenido de colorantes es usualmente inferior a 0,1% en peso, en particular, inferior a 0,05% en peso, mientras que el de las fragancias puede ser de hasta 2% en peso, en particular, de 0,1% en peso a 0,5% en peso de la formulación completa.

Las fragancias pueden ser incorporadas directamente en el agente acorde con la invención, pero puede ser

conveniente colocar las mismas sobre soportes que refuerzan la adhesión del perfume a la ropa y actúan liberando más lentamente las fragancias, a los fines de mantener por más tiempo el aroma de los textiles. A modo de tales materiales soporte son eficaces, por ejemplo, la ciclodextrina, donde los complejos ciclodextrina-fragancia pueden ser recubiertos adicionalmente con otros auxiliares.

A los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado acordes con la invención se les agregan colorantes adecuados a los fines de mejorar el aspecto estético de los mismos. Los colorantes preferidos, cuya selección no ofrece ninguna dificultad al especialista, poseen una elevada estabilidad al almacenaje y no son sensibles frente a los demás componentes del agente y a la luz, así como no poseen sustantividad con respecto a la fibra textil, para no teñirla.

Para su incorporación en los agentes de limpieza y agentes de lavado acordes con la invención son preferidos todos los colorantes que pueden ser destruidos oxidativamente en el proceso de lavado, así como mezclas de los mismos con colorantes azules adecuados, denominados maticadores azules. Se comprobó como conveniente incorporar colorantes solubles en agua o en solventes orgánicos líquidos a temperatura ambiente. Se adecuan, por ejemplo, colorantes aniónicos, por ejemplo, colorantes nitro aniónicos. Un co-

1,231
~~63~~
232

lorante posible es, por ejemplo, verde naftol (Colour Index (CI) parte I: Acid Green 1; parte II: 10020), comercializado como verde Basacid[®] 970 por la firma BASF, Ludwigshafen, así como mezclas del mismo con colorantes azules adecuados. Como otros colorantes se utilizan azul Pigmosol[®] 6900 (CI 74160), verde Pigmosol[®] 8730 (CI 74260), rojo Basonyl[®] 545 FL (CI 45170), rodamina Sandolan[®] EB400 (CI 45100), amarillo Basacid[®] 094 (CI 47005), azul patente Sicovit[®] 85 E 131 (CI 42051), azul ácido 183 (CAS 12217-22-0, CI acid blue 183), pigmento azul 15 (CI 74160), azul Supranol[®] GLW (CAS 12219-32-8, CI acid blue 221), amarillo Nylosan[®] N-7GL SGR (CAS 61814-57-1, CI acid yellow 218), y/o azul Sandolan[®] (CAS 12219-26-0, CI acid blue 182).

En cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado para el tratamiento de superficies textiles, en particular, en cuerpos moldeados de agentes de lavado y de agentes desmanchantes, en la selección del colorante se debe tener en consideración que los mismos no presenten una elevada afinidad con respecto a superficies textiles y, de ellas en particular, con respecto a fibras sintéticas. Al mismo tiempo, en la selección de colorantes adecuados se debe tener en cuenta que los colorantes presentan diferentes estabilidades frente a una oxidación. En general es válido que los colorantes insolubles en agua son más estables frente a la oxidación que los solubles en

agua. La concentración del colorante en los agentes de limpieza y agentes de lavado varía en función de su solubilidad y, con ello, de la sensibilidad a la oxidación. Con colorantes muy solubles en agua, por ejemplo, el verde Basacid® y el azul Sandolan® mencionados más arriba, se utilizan típicamente concentraciones de colorante en el rango de algunos 10^{-2} a $10^{-3}\%$ en peso. En los pigmentos coloreados, preferidos por su brillantez pero menos solubles en agua, por ejemplo, los colorantes Pigmosol® mencionados más arriba, la concentración adecuada de los colorantes en los agentes de limpieza y agentes de lavado se encuentra típicamente en algunos 10^{-3} a $10^{-4}\%$ en peso.

Sustancias activas antitimicrobianas

A los fines de realizar los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado acordes con la invención con una acción antimicrobiana, o solamente para su conservación, pueden estar comprendidos una o varias sustancias activasm seleccionadas, preferentemente, del grupo constituido por los alcoholes, aldehidos, ácidos antimicrobianos, ésteres de ácidos carbónicos, amidas de ácidos, fenoles, derivados fenólicos, difenilos, difenilalcanos, derivados ureicos, acetales o formales de oxígeno, acetales o formales de nitrógeno, benzamidinas, isotiazoles sustituidos y derivados isotiazólicos hidrogenados como las isotiazolinas (dihidroisotiazoleno) e isotiazolidinas, derivados

ftalimídicos, derivados piridínicos, compuestos tensoactivos antimicrobianos como los compuestos tensoactivos cuaternarios antimicrobianos, guanidinas, compuestos anfóteros antimicrobianos, quinolinas, 1,2-dibromo-2,4-dicianobutano, carbamato de iodo-2-propinil-butilo, iodo, iodóforos y peróxidos, por ejemplo, fenoxietanol, ácido undecilénico, ácido salicílico, ácido benzoico, 2-bencilo-4-clorofenol, 2,2'-metilen-bis-(6-bromo-4-bromofenol), 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifeniléter, N-(4-clorofenil)-N-(3,4-diclorofenil)-urea, dihidrocloruro de N-N'-(1-10-decan-diildi-1-piridinil-4-iliden)-bis-1-octanamina y N-N'-bis-(4-clorofenil)-3-12-diimino-2,4,11,13-tetraaza-tetradecandiimidamida, como lo describe, por ejemplo, K. H. Wallhäusser en "Praxis der Sterilisation, Desinfektion-Konservierung: Keimidentifizierung -Betriebshygiene" (5. Aufl.-Stuttgart; New York: Thieme, 1995).

El cuerpo moldeado de agentes de limpieza y de agentes de lavado acorde con la invención contiene con preferencia, a modo de sustancia activa antimicrobiano, ácido salicílico y/o isotiazolina.

El contenido de una o varias sustancias activas antimicrobianas es usualmente de 0% en peso a 10% en peso, preferentemente, de 0,001% en peso a 5% en peso, en particular, de 0,01% en peso a 2% en peso, con particular preferencia, de 0,05% en peso a 1% en peso y, con suma preferencia, de 0,1% en peso a 0,5% en peso.

Cargas

Las cargas (extenders, INCI Bulking Agents) son frecuentemente sustancias químicamente inertes - por lo general relativamente baratas - que se agregan para aumentar el volumen y/o el peso o diluir las restantes sustancias, mas también para mejorar la utilidad tecnológica. Las cargas actúan tamibién pata ajustar la forma de venta y/o la concentración.

Cargas adecuadas son carbonatos, en particular, carbonato de calcio, o también silicatos (talco, arcilla, mica), sílice, sulfato de bario y de calcio, hidróxido de aluminio,, así como polvo de celulosa o celulosa microcristalina y lactosa, sacarosa, manitol y sorbitol, así como almidón y fosfato dicálcico.

Una carga particularmente preferida es el sulfato de sodio. Las cargas como el sulfato de sodio actúan aquí también como agente de ajuste, es decir, como auxiliar para el mejoramiento de la operabilidad productiva, de la capacidad deslizante, evitar el agrumado, como sustancia soporte, así como para la corrección de las propiedades del polvo.

También se adecuan, por ejemplo, las cargas siguientes, designadas según INCI y descritas con mayor detalle en el International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook: Alumina, Aluminum Silicate, Amylodextrin, Attapulgate, Barley (Hordeum Distichon) Flour, Barley

127-8
-67-238
236

(Hordeum Vulgare) Flour, Bentonite, Betaglucan, Biotite, Calcium Aluminum Borosilicate, Calcium Carbonate, Calcium Caseinate, Calcium Phosphate, Calcium Silicate, Calcium Sodium Borosilicate, Calcium Sulfate, Cellulose, Chalk, Chitin, Coconut (Cocos Nucifera) Shell Powder, Colloidal Oatmeal, Corn (Zea Mays) Cob Meal, Corn (Zea Mays) Cob Flour, Corn (Zea Mays) Gluten Protein, Corn (Zea Mays) Meal, Croscarmellose, Dextran, Dextrin, Diatomaceous Earth, Fuller's Earth, Hectorite, Hydrated Silica, Hydroxyapatite, Hydroxypropyl Starch Phosphate, Isomalt, Kaolin, Lithium Magnesium Silicate, Lithium Magnesium Sodium Silicate, Loess, Magnesium Carbonate, Magnesium Carbonate Hydroxide, Magnesium Silicate, Magnesium Stearate, Magnesium Sulfate, Magnesium Tallowate, Magnesium Trisilicate, Microcrystalline Cellulose, Microcrystalline Wax, Montmorillonite, Moroccan Lava Clay, Nylon-6, Nylon-11, Nylon-12, Nylon-66, Oat (Avena Sativa) Flour, Oat (Avena Sativa) Meal, Peach (Prunus Persica) Pit Powder, Peanut (Arachis Hypogaea) Flour, Pecan (Carya Illinoensis) Shell Powder, Perlite, Polydextrose, Polyethylene, Polyoxymethylene Melamine Urea, Polyoxymethylene Urea, Polypropylene, Potato (Solanum Tuberosum) Starch, PTFE, Pumice, Rayon, Rice (Oryza Sativa) Bran, Rice (Oryza Sativa) Starch, Rye (Secale Cereale) Flour, Silica, Silica Dimethyl Silylate, Silica Silylate, Silk, Silk Powder, Sodium Hydroxypropyl Starch Phosphate,

128
68-239
237

Sodium Magnesium Silicate, Soybean (Glycine Soja) Flour, Sweet Almond (Prunus Amygdalus Dulcis) Meal, Talc, Tin Oxyde, Titanium Hydroxyde, Trimagnesium Phosphate, Walnut (Juglans Mandshurica) Shell Powder, Walnut (Juglans Regia) Shell Powder, Wheat (Triticum Vulgare) Bran, Wheat (Triticum Vulgare) Flour, Wheat (Triticum Vulgare) Powder, Wheat (Triticum Vulgare) Starch, Wood Powder, Zinc Borosilicate y Zinc Oxyde.

Agentes Ligantes

Los agentes ligantes (INCI Binders) confieren propiedades adherentes durante y luego del prensado de una premezcla para los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado acordes con la invención en forma de partículas. A modo de agentes ligantes se pueden incorporar muchos líquidos, tensoactivos y polímeros. En la selección del agente ligante se debe tener en consideración que la acción de los agentes de desintegración no se vea afectada negativamente.

A modo de agente ligante se adecuan, por ejemplo, lactosa, sacarosa, manitol, sorbitol, celulosa microcristalina, almidón, fosfato dicálcico, alginatos, polivinilpirrolidona (PVP) y carboximetilcelulosa. Agentes ligantes particularmente adecuados para la granulación son almidón, alginatos, polivinilpirrolidona y, en particular, carboximetilcelulosa.

129
.69-240
238

Un agente ligante particularmente preferido es la polivinilpirrolidona.

También se adecuan, por ejemplo, las cargas siguientes, designadas según INCI y descriptas con mayor detalle en el International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook: Acrylamide/Ammonium Acrylate Copolymer, Acrylamide/Sodium Acrylate Copolymer, Acrylates/Acrylamide Copolymer, Acrylates/Ammonium Methacrylate Copolymer, Acrylates Copolymer, Acrylates/Dimethicone Copolymer, Acrylates/Dimethylaminoethyl Methacrylate Copolymer, Acrylates/PVP Copolymer, Acrylates/VA Copolymer, Acrylic Acid/Acrylonitrogens Copolymer, Agar, Algin, Alginic Acid, Ammonium Acrylates/Acrylonitrogens Copolymer, Ammonium Acrylates Copolymer, Ammonium Alginate, Ammonium VA/Acrylates Copolymer, Amylopectin, Beeswax, Behenyl Alcohol, Butylated PVP, Butyl Ester of Ethylene/MA Copolymer, Butyl Ester of PVM/MA Copolymer, Calcium Caseinate, C1-5 Alquil Galactomannan, Carboxymethyl Hydroxyethylcellulose, Carboxymethyl Hydroxypropylguar, Cellulose Acetate Propionate Carboxylate, Cellulose Gum, Ceresin, Collodion, Corn (Zea Mays) flour, Croscarmellose, Dextran, Dextran Sulfate, Dextrin, Dibutylhexyl IPDI, Didecyltetradecyl IPDI, Diglycereth-7 Malate, Dilinoleic Acid/Ethylenediamine Copolymer, Dioctyldecyl IPDI, Dioctyldodecyl IPDI, Dioctyl IPDI, Distarch Glyceryl Ether,

Distarch Phosphate, Ethylcellulose, Ethylene/Acrylic Acid Copolymer, Ethylene/Acrylic Acid/VA Copolymer, Ethylene/Calcium Acrylate Copolymer, Ethylene/MA Copolymer, Ethylene/Magnesium Acrylate Copolymer, Ethylene/Sodium Acrylate Copolymer, Ethylene/VA Copolymer, Ethyl Ester of PVM/MA Copolymer, Gelatin, Glyceryl Starch, Guar (Cyanopsis Tetragonoloba) Gum, Hydroabietyl Alcohol, Hydrogenated Japan Wax, Hydrogenated Jojoba Wax, Hydrogenated Microcristaline Wax, Hydrogenated Rice Bran Wax, Hydrogenated Rosin, Hydroxybutyl Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxyethyl Ethylcellulose, Hydroxylated Lanolin, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylguar, Hydroxypropyl Methylcellulose, Isopropyl Ester of PVM/MA Copolymer, Isopropylidenediphenol Bishydroxypropyl PEG 180, Isopropyl Estearate, Isopropyl Lanolate, Isopropyl Laurate, Isopropyl Linoleate, Isopropyl Myristate, Isopropyl Oleate, Isopropyl Palmitate, Isopropyl Stearate, Isopropyl Tallowate, Isostearic Acid, Isostearyl Isostearate, Isostearyl Myristate, Isostearyl Neopentanoate, Isostearyl Palmitate, Japan (Rhus Succedanea) Wax, Karaya (Sterculia Urens) Gum, Lanolin Alcohol, Lanolin Wax, Lithium Magnesium Silicate, Lithium Stearate, Locust (Ceratonia Siliqua) Bean Gum, Maltodextrin, Mannitol, Methoxypolyoxymethylene Melamine, Methylcellulose, Methyl Ethylcellulose, Microcristaline Wax, Montan Acid Wax, Montan Wax, Oleostearine, Ouricury Wax,

137
242
240

Ozokerite, Pectin, PEG-5M, PEG-7M, PEG-9M, PEG-14M, PEG-20M, PEG-23M, PEG-25M, PEG-45M, PEG-90M, PEG-115M, PEG-160M, PEG-100/IPDI Copolymer, Pentaerythrityl Tetraabietate, Pentaerythrityl Tetrabehenate, Pentaerythrityl Tetrabenzoate, Pentaerythrityl Tetracocoate, Pentaerythrityl Tetraisostearate, Pentaerythrityl Tetralaurate, Pentaerythrityl Tetraoctanoate, Pentaerythrityl Tetraoleate, Pentaerythrityl Tetrapelargonate, Pentaerythrityl Tetrastearate, Pentaerythrityl Trioleate, Piperylene/Butene/Pentene Copolymer, Polyacrylamide, Polyacrylic Acid, Polybutene, Polybutyl Acrylate, Polydipentene, Polyethylacrylate, Polyethylene, Polyisobutene, Polyurethane-1, Polyvinyl Acetate, Polyvinyl Alcohol, Polyvinyl Butyral, Polyvinyl Laurate, Polyvinyl Methyl Ether, Potassium Alginate, Potassium Aluminum Polyacrylate, Potassium Carrageenan, Potato (Solanum Tuberosum) Starch, PPG-6-Sorbeth-245, PPG-6-Sorbeth-500, Propylene Glycol Alginate, PVM/MA Copolymer, PVP, PVP/Decene Copolymer, PVP/Dimethylaminoethylmethacrylate Copolymer, PVP/Eicosene Copolymer, PVP/Hexadecene Copolymer, PVP/VA Copolymer, PVP/VA/Itaconic Acid Copolymer, Rosin, Shellac, Shellac Wax, Sodium Acrylate/Vinyl Alcohol Copolymer, Sodium Acrylates Copolymer, Sodium Acrylates/Acrolein Copolymer, Sodium Acrylates/Acrylonitrogens Copolymer, Sodium Carboxymethyl Betaglucan, Sodium Carboxymethyl Dextran, Sodium Carboxymethyl Starch, Sodium Carrageenan, Sodium Cellulose

132
72-913

241

Sulfate, Sodium C4-12 Olefin/Maleic Acid Copolymer, Sodium Magnesium Silicate, Sodium Polyacrylate Starch, Sodium Polymethacrylate, Styrene/MA Copolymer, Synthetic Beeswax, Synthetic Candelilla Wax, Synthetic Carnauba, Synthetic Japan Wax, Synthetic Wax, Tragacanth (Astragalus Gummifer) Gum, Triethoxycaprylylsilane, Trimethoxycaprylylsilane, VA/Crotonates Copolymer, Wheat (Triticum Vulgaris) Gluten, Wheat (Triticum Vulgaris) Starch y Xanthan Gum.

Agentes ligantes de polvos

Agentes ligantes particulares son los agentes ligantes de polvos, que actúan impidiendo la formación de polvo durante y después del prensado de la premezcla para los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado acordes con la invención en forma de partículas.

Agentes ligantes de polvos preferidos son los aceites de silicona y, en particular, los aceites de parafina. Uno o varios agentes ligantes de polvos, en particular, uno o varios aceites de parafina, se incorporan usualmente en cantidades no superiores a 3% en peso, preferentemente, de 0,02% en peso a 1% en peso y, en particular, de 0,1% en peso a 1% en peso.

Agentes desmoldantes

Dióxido de silicio

Los agentes desmoldantes son sustancias líquidas o sólidas que disminuyen la adherencia entre dos superficies

adyacentes (por ejemplo, pieza moldeada/molde), es decir, impiden su adhesión al formar una lámina fácilmente separable entre las dos superficies (agente adhesivo). Propiedades generales de los agentes desmoldantes son la indiferencia química, buena capacidad de difusión y un punto de fusión adaptado al proceso productivo. Los agentes desmoldantes se emplean en forma de dispersiones (emulsiones o suspensiones), sprays, pastas, polvos y láminas separadoras permanentes, mayormente horneadas. Las últimas se pueden generar por medio de atomizado, pintado o inmersión. Un caso especial está representado por los denominados agentes desmoldantes internos, los que se mezclan en el bien a desmoldar y tienden a enriquecerse en la superficie de la pieza moldeada (aglomerado) o provocan un curado más rápido de la superficie, de manera de no poder llegarse a una unión entre la pared del molde y la pieza moldeada.

Las clases más importantes de agentes desmoldantes son las siliconas en forma de aceite, los aceites emulsionados en agua, grasas y resinas, ceras (esencialmente parafinas naturales y sintéticas con y sin grupos funcionales), jabones metálicos (sales metálicas de ácidos grasos tales como los estearatos de calcio, plomo, magnesio, aluminio, zinc), grasas, polímeros (alcohol polivinílico, poliésteres y poliolefinas), Carbonos fluorados, desmoldantes inorgánicos en forma de polvo (como el dióxido

134
24-945

243

de silicio, grafito, talco y mica).

Agentes desmoldantes preferidos son los jabones metálicos y los aceites de parafina.

Los campos de aplicación de los agentes desmoldantes están dados como agentes desmoldantes en la industria farmacéutica, en la confección de tabletas y comprimidos (los estearatos y el talco incorporados aquí actúan también a modo de lubricante).

los agentes desmoldantes se designan también especialmente como agentes antiadherentes, agentes de deslizamiento y auxiliares de corrimiento.

Agentes de deslizamiento

Los agentes de deslizamiento son sustancias suplementarias para masas plásticas rellenas (masas prensadas), a los fines de facilitar el deslizamiento de las cargas y hacer con ello más deformables las masas prensadas. Aquí se adecuan los jabones metálicos y las combinaciones de siloxanos. A modo de agente de deslizamiento se utilizan jabones metálicos, dispersiones de ceras o de parafinas, aceites sulfatados o ceras de polietileno, aceites de silicona, aceites de parafina.

Agentes de deslizamiento adecuados son, por ejemplo, almidón, talco y dióxido de silicio.

Auxiliares de corrimiento

Los auxiliares de corrimiento son todos aquellos

135
75 846
244

auxiliares que se agregan en pequeñas cantidades a sustancias en forma de polvo o granuladas, en particular, a sustancias higroscópicas, a los fines de evitar su agrumado o adherencia mutua y asegurar, de este modo, un corrimiento libre permanente; en casos dados se habla de fluidificar o de fluidificación. A modo de auxiliares de corrimiento, denominados también antiadherentes, antiaglomerantes o fluidificantes, se toman en consideración polvos insolubles en agua, hidrofobantes o absorbedores de humedad de sílice, ácidos silícicos pirógenos, fosfato tricálcico, silicatos de calcio, Al_2O_3 , MgO , MgCO_3 , ZnO , estearatos, aminas grasas y similares.

Jabones metálicos

Los jabones metálicos son las sales de los metales Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Sr, Zn (no Na o K) con ácidos grasos, resínicos o nafténicos superiores (estearatos, palmitatos, oleatos, linoleatos, resinatos, lauratos, octanoatos, ricinoleatos, 12-hidroxiestearatos, naftenatos, tallatos y similares). Los jabones metálicos funden entre 15°C y 200°C y exhiben generalmente un comportamiento coloidal y actividad superficial. Su solubilidad en agua es reducida; la acción del agua provoca mayormente un hinchamiento. Los jabones metálicos, en particular, los jabones de Ca, Li, Sr, Ba, Pb, Mn y Mg actúan asimismo como lubricantes en la confección automática de cuer-



136
76 247
245

pos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado.

Un jabón metálico particularmente preferido es el estearato de magnesio.

El cuerpo moldeado de agentes de limpieza y de agentes de lavado acorde con la invención contiene uno o varios jabones metálicos, preferentemente, estearato de magnesio, en una cantidad que usualmente es de 0% en peso a 10% en peso, preferentemente, de 0,1% en peso a 5% en peso y, en particular, de 1% en peso a 3% en peso.

Agentes de espolvoreo

Antes del prensado descripto a continuación de la premezcla para cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado en forma de partículas, la premezcla puede ser "espolvoreada" con agentes de tratamiento de superficies finamente divididos. Esto puede ser ventajoso para la naturaleza y las propiedades físicas tanto de la premezcla (almacenamiento, prensado) como para los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado terminados. Los agentes de espolvoreado finamente divididos son conocidos desde hace mucho tiempo en el estado de la técnica, empleándose generalmente zeolitas, silicatos u otras sales inorgánicas. No obstante, se prefiere "espolvorear" la premezcla con zeolitas finamente divididas, de las que se prefiere la zeolita del tipo faujasita. En el marco de la presente invención, la expresión "zeolita del

137
77-248
240

tipo faujasita" caracteriza a las tres zeolitas que constituyen el subgrupo faujasita del grupo estructural 4 de las zeolitas (ver Donald W. Breck: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York, London, Sidney, Toronto, 1974, pp. 92). Junto a la zeolita X también se pueden emplear zeolita Y y faujasita, así como mezclas de estos compuestos, de los que se prefiere la zeolita X pura.

También se pueden incorporar, a modo de agente de espolvoreado, mezclas o cocrystalizados de zeolitas del tipo faujasita con otras zeolitas, las que no deben pertenecer forzosamente al grupo estructural 4 de las zeolitas, para lo que es conveniente que a lo menos el 50% en peso del agente de espolvoreado esté constituido por una zeolita del tipo faujasita.

Elaboración

La elaboración de los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado acordes con la invención se lleva a cabo, inicialmente, por medio del mezclado en seco de los componentes, que pueden estar total o parcialmente granulados, y la subsiguiente conformación, en particular, prensando, para obtener tabletas, para lo que se puede recurrir a procedimientos convencionales. Para elaborar los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado acordes con la invención se prensa la premezcla en una denominada matriz, entre dos punzones, para

128
78.249

247

obtener un comprimido sólido. Este proceso, designado en lo sucesivo, en forma abreviada, tableteado, se divide en cuatro partes: dosificación, compactación (deformación elástica), deformación plástica y desprendimiento.

En el caso más simple de confección de los cuerpos moldeados, por aplicación de presión sobre una premezcla que se encuentra en el espacio hueco dispuesto en una prensa - designado en lo sucesivo, en forma abreviada, tableteado directo - la mezcla a ser tableteada es prensada directamente, es decir, sin una granulación previa. Las ventajas de este denominado tableteado directo son su aplicación sencilla y económica, dado que no se requieren otros pasos de proceso y, en consecuencia, ningún otro equipo. No obstante, a estas ventajas se le oponen desventajas. Así, una mezcla de polvos que debe ser tableteada directamente debe poseer una deformabilidad plástica satisfactoria y presentar buenas propiedades de corrimiento, y tampoco debe exhibir tendencia a estratificarse durante el almacenamiento, transporte y llenado de matrices. Cuando una mezcla cumple con estos tres requisitos, la confección de los cuerpos moldeados se lleva a cabo, preferentemente, mediante un tableteado directo. Por lo contrario, cuando estos tres requisitos no se cumplen, o lo hacen muy dificultosamente, no se emplea con preferencia el tableteado directo en la confección de los cuerpos moldeados acordes con la



1370
7525
248

invención, sino que, partiendo de componentes en forma de polvo ("partículas primarias"), las mismas son aglomeradas o granuladas mediante procedimientos adecuados para obtener "partículas secundarias", con un diámetro de partícula mayor. Tales granulados o mezclas de distintos granulados se mezclan entonces con sustancias suplementarias individuales en forma de polvo y se conducen al tableteado. En el marco de una forma de realización particular la presente invención, cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado preferidos se obtienen por medio del prensado de una premezcla en forma de partículas constituida por a lo menos un granulado que contiene tensoactivos y a lo menos un componente en forma de polvo agregado posteriormente. Los granulados que contienen tensoactivos pueden ser elaborados aquí por medio de procedimientos de granulación convencionales como granulación en mezclador y platos, granulación en lecho fluido, extrusión, pelletizado, o compactado. Es ventajoso para el futuro cuerpo moldeado de agentes de limpieza y de agentes de lavado que la premezcla a ser prensada posea una densidad aparente de a lo menos 500 g/l, preferentemente, de a lo menos 600 g/l y, en particular, superior a 700 g/l. Otra ventaja puede obtenerse por medio de una distribución de tamaño de partícula más estrecha en el granulado de tensoactivo utilizado. En el marco de la presente invención se prefieren cuerpos



moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado en los que el granulado presenta tamaños de partícula entre 10 μm y 4.000 μm , preferentemente, entre 100 μm y 2.000 μm y, en particular, entre 600 μm y 1.400 μm . en el marco de la presente invención se prefieren cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado constituidos por una premezcla en forma de partículas que contiene componentes granulados y sustancias en forma de polvo agregadas posteriormente, donde el o los componentes agregados posteriormente es una zeolita del tipo faujasita con un tamaño de partícula inferior a 100 μm , preferentemente, inferior a 10 μm y, en particular, inferior a 5 μm , y constituya a lo menos el 0,2% en peso, preferentemente, a lo menos el 0,5% en peso y, en particular, más de 1% en peso de la premezcla a ser prensada. Los componentes preparativos finamente divididos, con los tamaños de partícula indicados más arriba, pueden ser agregados secos a la premezcla a ser prensada. Sin embargo, también es posible, y se lo prefiere, "pegarlos" a la superficie de las partículas más groseras por medio del agregado de pequeñas cantidades de sustancias líquidas. Este procedimiento de espolvoreado está ampliamente descrito en el estado de la técnica y es conocido por el especialista. A modo de componentes líquidos que se adecuan para obtener el efecto adherente en el espolvoreado se pueden incorporar, por ejemplo, tensoactivos

14
81
250

no iónicos u otras sustancias componentes de agentes de lavado y de agentes de limpieza. En el marco de la presente invención se prefiere incorporar perfume a modo de adherente líquido entre el agente de espolvoreado finamente dividido y las partículas de tamaño grosero.

La premezcla - granulada parcial o totalmente, o sin granular - es colocada en la matriz, donde la cantidad de carga y, con ello, el peso, y la forma del cuerpo moldeado quedan determinadas por la posición del punzón inferior y la forma de la herramienta de prensado. La dosificación uniforme, también a altas revoluciones, se puede lograr, preferentemente, por medio de una dosificación volumétrica de la premezcla. En el curso del tableteado, el punzón superior entra en contacto con la premezcla y sigue descendiendo en la dirección del punzón inferior. En esta compactación se presionan y acercan entre sí las partículas de la premezcla, con lo que disminuye el volumen de los espacios huecos de la carga existente entre los punzones. A partir de una determinada posición del punzón superior (y con ello, a partir de una determinada presión ejercida sobre la premezcla) comienza la deformación plástica, durante la cual las partículas se juntan y se llega a la formación del cuerpo moldeado. De acuerdo con las propiedades físicas de la premezcla, también se prensa una parte de las partículas de la premezcla, llegándose, a presiones mayores, a una

sinterización de la premezcla. Con una velocidad de prensado ascendente, o sea, elevadas velocidades de producción, la fase de la deformación elástica se va acortando cada vez más, de modo que los cuerpos moldeados formados pueden presentar espacios huecos más o menos grandes. En la última etapa del tableteado, el cuerpo moldeado terminado es expulsado de la matriz por medio del punzón inferior y transportado mediante dispositivos de transporte intercalados a continuación. En este instante solo queda determinado el peso definitivo del cuerpo moldeado, dado que las piezas prensadas todavía pueden variar su forma y tamaño por medio de procesos físicos (recuperación elástica, efectos cristalográficos, enfriamiento, etc.).

Máquinas tableteadoras

El tableteado se lleva a cabo en prensas tableteadoras convencionales que, en principio, están equipadas con uno o dos punzones. En el último caso no se utiliza solo el punzón superior para generar la presión, sino que también el punzón inferior se desplaza en la dirección del superior durante el proceso de prensado mientras el punzón superior presiona hacia abajo. Para producciones pequeñas se emplean, preferentemente, prensas tableteadoras excéntricas, en las cuales el o los punzones están sustentados en un disco excéntrico que, a su vez, está montado sobre un eje con una determinada velocidad de

143-
83-
252

rotación. El desplazamiento de estos punzones es comparable, en su funcionamiento, con un motor de cuatro tiempos. El prensado puede llevarse a cabo con cada uno de los punzones superior e inferior, pero también pueden estar sustentados varios punzones en un disco excéntrico, con lo que aumenta la cantidad de orificios en la matriz. La producción de las prensas excéntricas varía, de acuerdo con el tipo, desde algunos cientos hasta un máximo de 3.000 tabletas por hora.

Para producciones mayores se seleccionan las prensas tableteadoras rotativas, en las que están dispuestas circularmente, sobre una denominada mesa de matrices, una cantidad mayor de matrices. La cantidad de matrices varía, de acuerdo con el modelo, entre 6 y 55, para lo que se pueden obtener matrices más grandes en el comercio. A cada matriz ubicada sobre la mesa de matrices le corresponde un punzón superior y uno inferior, donde la presión de prensado solo puede ejercerse en forma activa por medio del punzón superior o inferior, o también de los dos punzones. La mesa de matrices y los punzones se desplazan alrededor de un eje común y perpendicular, donde los punzones son llevados, durante la rotación, a las posiciones de carga, compactación, deformación plástica y expulsión con ayuda de pistas curvas. En las posiciones en las que se requiere un ascenso o descenso particularmente importante de los punzones (carga, compactación, expulsión), estas pistas curvas están

144-
84-
253

apoyadas mediante piezas de empuje, rieles de tracción y pistas elevadoras. La carga de las matrices procede a través de un dispositivo de alimentación, denominado pie de carga, vinculado a un recipiente de reserva para la premezcla. La presión de prensado sobre la premezcla se puede ajustar individualmente en los punzones superior e inferior y a lo largo de los trayectos de prensado, donde la generación de la presión procede por medio del pasaje del cabezal del vástago de los punzones sobre rodillos de ajuste regulables.

Para aumentar la producción, las prensas tableteadoras rotativas también pueden estar provistas de dos pies de carga, para lo que, para elaborar una tableta, solo deben recorrer un semicírculo. Para elaborar cuerpos moldeados bi- o multicapa se disponen varios pies de carga en serie sucesivamente, sin que sea expulsada la primera capa, levemente prensada, antes ser alimentada otra carga. Mediante una conducción adecuada del proceso, de esta manera también se pueden elaborar tabletas recubiertas o puntuales, que poseen una estructura en forma de cáscara de cebolla, donde, en el caso de las tabletas puntuales, el lado superior del núcleo o de las capas del núcleo no es cubierto y, de esta manera, queda visible. También las prensas tableteadoras rotativas se pueden equipar con herramientas simples o múltiples, de modo, por ejemplo, de utilizar simultáneamente, para el prensado, una circunferencia

145
85
254

externa con 50 orificios y otra interna con 35. Las producciones de las prensas tableteadoras rotativas modernas son de más de un millón de cuerpos moldeados por hora.

Máquinas tableteadoras adecuadas al marco de la presente invención se obtienen, por ejemplo, en las formas Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg; Wilhelm Fette GmbH, Schwartzenbeck; Hofer GmbH, Weil; KILIAN, Köln; KOMAGE, Kell am See; KORSCH Pressen AG, Berlin; Mapag Maschinenbau AG, Bern (CH); así como Courtoy N.V., Halle (BE/LU). Particularmente adecuada es, por ejemplo, la prensa hidráulica doble HPF 630, de la firma LAIES, D.

Forma espacial

Los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado pueden ser terminados aquí con una forma espacial y tamaño preestablecidos, para lo que pueden estar constituidos por varias fases, es decir capas, embutidos, núcleos y anillos o formas espaciales con cavidades y rellenos e insertos de cavidades. Como forma espacial se toman en consideración prácticamente todas las concepciones razonables existentes, por ejemplo, la conformación como tableta, la forma de barra o varilla, cubos, paralelepípedos o elementos espaciales con superficies laterales planas adecuadas, así como, en particular, conformaciones cilíndricas con secciones ovaladas o circulares. Esta última conformación comprende, como forma de suministro, desde la

.146
85-
255

tableta a piezas cilíndricas compactas con una relación altura/diámetro superior a 1.

A los desarrolladores de productos en forma de tableta se les ocurrió ya desde temprano liberar determinados componentes recién bajo condiciones definidas, por medio de sectores del cuerpo moldeado compuestos en forma diferenciada, a los fines de mejorar el resultado de la limpieza. Para ello se impusieron, en particular, junto a las tabletas núcleo/camisa y anillo/núcleo convencionales conocidas en la farmacéutica, cuerpos moldeados multicapa, ofrecidos en la actualidad para muchos ámbitos del lavado, de la limpieza o de la higiene.

En una forma de realización particular de la invención, el cuerpo moldeado de agentes de limpieza y de agentes de lavado está constituido por dos o más fases diferenciadas, preferentemente, por dos o tres fases, en particular, por dos fases, en forma de capas y/o insertos y/o núcleos y anillos y/o formas espaciales con cavidades y rellenos e insertos de cavidades. La diferenciación de las fases puede estar fundamentada en su composición, por ejemplo, como consecuencia de la separación de componentes incompatibles como los agentes de blanqueo y las enzimas y/o de su distinta coloración, y/o en su naturaleza, por ejemplo, fases prensadas o no prensadas y/o fundidas o no fundidas. En una forma de realización, aquí preferida, como

147
87
256

cuerpo moldeado de agentes de limpieza y de agentes de lavado de dos fases, en particular, de dos capas, las dos fases presentan una relación en peso de 10:1 a 1:10, preferentemente, 5:1 a 1:2, en particular, de 3:1 a 1:1,5, por ejemplo, 2:1.

Las piezas prensadas divididas pueden estar conformadas, cada una, a modo de elementos individuales separados entre sí que se corresponden con la cantidad de agentes de limpieza y de agentes de lavado a dosificar preestablecida. No obstante, también es posible conformar piezas prensadas que reúnen muchas de tales unidades de masa en una pieza prensada, donde están previstas, en particular, zonas de ruptura preestablecidas para una separación sencilla de unidades fraccionadas más pequeñas. Para su empleo en lavarropas del tipo usual en Europa, con una mecánica dispuesta horizontalmente, puede ser conveniente una conformación de las piezas prensadas fraccionables a modo de tabletas con forma cilíndrica o paralelepípedica, para lo que se prefiere una relación altura/diámetro de aproximadamente 0,5:2 a 2:0,5. Las prensas hidráulicas, excéntricas o rotativas usuales en el comercio son aparatos adecuados, en particular, para elaborar tales piezas prensadas.

La forma espacial de otras formas de realización de los cuerpos moldeados está adaptada en sus dimensiones a las de la cámara de incorporación por enjuague de máquinas

148
88 259
257

de lavar domésticas usuales en el mercado, de modo que los cuerpos moldeados puedan ser dosificados directamente, donde se disuelven durante el proceso de enjuague. Por supuesto que también es posible, sin dificultades, la incorporación de cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado por medio de un dispositivo dosificador.

Otro cuerpo moldeado preferido que puede ser elaborado posee un estructura de placa o tabla con segmentos alternadamente gruesos y largos y delgados y cortos, de modo de poder quebrar segmentos individuales de esta barra en las zonas de ruptura preesatablecidas, representadas por los segmentos cortos y delgados, e incorporarlos a la máquina. Este principio de cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado en barra también puede ser realizado con otras formas geométricas, por ejemplo, triángulos perpendiculares unidos longitudinalmente entre sí por solo uno de sus lados.

Otro cuerpo moldeado multifase preferido que puede ser elaborado posee un estructura de placa o tabla con segmentos alternadamente gruesos y largos y delgados y cortos, de modo de poder quebrar segmentos individuales de esta barra en las zonas de ruptura preesatablecidas, representadas por los segmentos cortos y delgados, e incorporarlos a la máquina. Este principio de cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado en

149
89
258

barra también puede ser realizado con otras formas geométricas, por ejemplo, triángulos perpendiculares unidos longitudinalmente entre sí por solo uno de sus lados. Aquí, por motivos ópticos, también se puede conformar como una fase a la base del triángulo que une entre sí a los segmentos individuales, mientras que la punta del triángulo conforma la otra fase. En esta forma de realización también es atrayente una coloración distinta de ambas fases.

No obstante, también es posible no prensar los distintos componentes en una única tableta, sino obtener cuerpos moldeados que presenten varias capas, a lo menos dos. Aquí también es posible que tales capas presenten distintas velocidades de disolución. Con esto se pueden obtener propiedades tecnológicas de aplicación convenientes en los cuerpos moldeados. Por ejemplo, en el caso de que en los cuerpos moldeados estén contenidos componentes que se afecten recíprocamente en forma negativa es posible integrar uno de tales componentes en una capa de disolución más lenta y el otro en una de disolución más rápida, de modo que uno de tales componentes ya haya reaccionado cuando se solubiliza el otro. La estructura en capas de los cuerpos moldeados puede llevarse a cabo aquí tanto en forma apilada, donde ya procede una etapa de disolución de la(s) capa(s) interna(s) por sus bordes cuando todavía no se disolvieron completamente las capas externas, como envolviendo

150
259

completamente la(s) capa(s) interna(s) con cada una de la(s) capa(s) externa(s) ubicada(s) más afuera, lo que conduce a un impedimento de la disolución prematura de componentes de la(s) capa(s) interna(s).

No obstante, también es posible no prensar los distintos componentes en una única tableta, sino obtener cuerpos moldeados que presenten varias capas, a lo menos dos. Aquí también es posible que tales capas presenten distintas velocidades de disolución. Con esto se pueden obtener propiedades tecnológicas de aplicación convenientes en los cuerpos moldeados. Por ejemplo, en el caso de que en los cuerpos moldeados estén contenidos componentes que se afecten recíprocamente en forma negativa es posible integrar uno de tales componentes en una capa de disolución más lenta y el otro en una de disolución más rápida, de modo que uno de tales componentes ya haya reaccionado cuando se solubiliza el otro. La estructura en capas de los cuerpos moldeados puede llevarse a cabo aquí tanto en forma apilada, donde ya procede una etapa de disolución de la(s) capa(s) interna(s) por sus bordes cuando todavía no se disolvieron completamente las capas externas, como envolviendo completamente la(s) capa(s) interna(s) con cada una de la(s) capa(s) externa(s) ubicada(s) más afuera, lo que conduce a un impedimento de la disolución prematura de componentes de la(s) capa(s) interna(s).

KFI
21-762
755

Recubrimiento

Se pueden lograr efectos similares mediante el recubrimiento ("coating") de componentes individuales de la composición de agentes de limpieza y de agentes de lavado a ser prensada o de todo el cuerpo moldeado. Para ello se pueden rociar los cuerpos a ser recubiertos con, por ejemplo, soluciones, emulsiones acuosas o masas fundidas (rociado del material recubriente), u otorgarles un recubrimiento por medio del procedimiento de recubrimiento por fusión (inmersión de la pieza moldeada en la masa fundida o en la solución). En formas de realización preferidas de la presente invención, los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado no están envueltos por un recubrimiento que cubre todo el cuerpo moldeado.

Resistencia a la rotura

Los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado exhiben una gran estabilidad luego de su prensado. La resistencia a la rotura de cuerpos moldeados cilíndricos se puede establecer por medio de la magnitud de la sollicitación diametral a la rotura. La misma se puede determinar con la ecuación

$$\sigma = \frac{2 P}{\pi D t}$$

en la que σ representa la sollicitación diametral de ruptura (diametral fracture stress, DFS) en Pa, P la fuerza, en N,

152
82-263

261

de la presión ejercida sobre el cuerpo moldeado que causa la ruptura del cuerpo moldeado, D es el diámetro del cuerpo moldeado, en m , y t es la altura del cuerpo moldeado.

Humedad de equilibrio relativa

Independientemente del campo de aplicación de los cuerpos moldeados, de acuerdo con la invención se prefiere que el o los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado presente(n) una humedad de equilibrio relativa inferior al 30% a 35°C.

La humedad de equilibrio relativa de los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado se puede determinar por medio de métodos convencionales, para lo que, en el marco de los presentes estudios, se seleccionó el siguiente proceder: se llenó con un total de 300 g de cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado en un recipiente de 1 litro hermético al agua, provisto con una tapa y que presentaba una abertura para introducir las muestras, manteniéndolo durante 24 horas a 23°C constantes. A los fines de asegurar una temperatura uniforme del recipiente y de la sustancia. La presión de vapor de agua en el espacio ubicado sobre los cuerpos moldeados puede ser determinada entonces con un higrómetro (Hygrotest 6100, Testoterm Ltd., England). Se mide entonces la presión de vapor de agua cada 10 minutos hasta que dos valores sucesivos no muestren ninguna diferencia (humedad de equili-

153
93 ~~264~~
262

brio). El higrómetro mencionado anteriormente permite una medición directa, en% de humedad relativa, de los valores tomados.

Empaque

Los cuerpos moldeados acordes con la invención pueden ser combinados individualmente, de a dos o de a varios con un sistema de empaque. La expresión "sistema de empaque" caracteriza aquí siempre, en el marco de la presente invención, el envase primario de los cuerpos moldeados, es decir, la parte interna del envase que está en contacto directo con la superficie del cuerpo moldeado.

Por supuesto que las combinaciones de cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado y sistemas de empaque pueden ser empacados por su lado en envases secundarios, por ejemplo, cartonería o bandejas, para lo cual no se deben establecer otros requisitos, con lo que se pueden utilizar aquí materiales y sistemas usuales. De acuerdo con ello es posible y usual el empaque secundario en el marco de la aplicación industrial, pero no imprescindible.

Velocidad de permeabilidad de vapor de agua

El sistema de empaque constituido por la combinación de cuerpo moldeado de agentes de limpieza y de agentes de lavado y sistema de empaque presenta, preferentemente, una velocidad de permeabilidad de vapor de

W4
9405
203

agua de 0,1 g/m²/día a menos de 20 g/m²/día cuando el sistema de empaque es almacenado a 23 °C y a una humedad de equilibrio relativa de 85%. Las condiciones de temperatura y humedad mencionadas son las condiciones de ensayo indicadas en la norma DIN 53122, donde, de acuerdo con la norma DIN 53122, se admiten desviaciones mínimas (23 ± 1 °C, 85 ± 2% de humedad relativa). La velocidad de permeabilidad de vapor de agua de un determinado sistema o material de empaque se puede determinar con otros métodos standarizados, estando descriptos también, por ejemplo, en la norma ASTM E-96-53T ("Test for measuring Water Vapor transmission of Materials in Sheet form") y en la norma TAPPI T464 m-45 ("Water Vapor Permeability of Sheet Materials at high temperature and humidity"). El principio de medición de los procedimientos convencionales reposa en la absorción de agua de cloruro de calcio anhidro, el que es almacenado en un recipiente con la correspondiente atmósfera, para lo cual el recipiente está cerrado en su lado superior con el material a ser ensayado. A partir de la superficie del recipiente, cerrado con el material a ser ensayado (superficie de permeación), del aumento de peso del cloruro de calcio y del tiempo de exposición se puede calcular la velocidad de permeabilidad de vapor de agua según

$$FDDR = \frac{24 \cdot 10.000}{A} \cdot \frac{x}{y} \text{ [g/m}^2\text{/día]}$$

en la que A representa la superficie del material a ser ensayado en cm^2 , x el aumento de peso del cloruro de calcio e y el tiempo de exposición en horas.

En el marco de la presente invención, en la medición de la velocidad de permeabilidad de vapor de agua, la humedad de equilibrio relativa, denominada frecuentemente "humedad relativa del aire", es de 85% a 23°C. La capacidad de absorción de vapor de agua por el aire aumenta con la temperatura hasta un correspondiente contenido máximo, el denominado contenido de saturación, y se expresa en g/m^3 . Así, 1 m^3 de aire a 17°C está saturado con 14,4 g de vapor de agua, y a una temperatura de 11°C ya existe una saturación con 10 g de vapor de agua. La humedad relativa es la relación, expresada en porcentaje, del contenido de agua real presente con respecto al contenido de saturación a la temperatura reinante. Por ejemplo, si el aire a 17°C contiene 12 g/m^3 de vapor de agua, entonces la humedad relativa es $= (12 / 14,4) \cdot 100 = 83\%$. Si se enfría este aire se alcanza la saturación (100% de aire puro) en el denominado punto de rocío (por ejemplo, 14 °C), es decir, al seguir enfriando se forma un precipitado en forma de niebla (rocío). Para la determinación cuantitativa de la humedad se utilizan higrómetros y psicrómetros.

La humedad de equilibrio relativa de 85% a 23°C se puede ajustar, en cámaras de laboratorio con control de hu-

156
265 96 267

medad, de acuerdo con el tipo de aparato, en $\pm 2\%$ de humedad relativa. También sobre soluciones saturadas de ciertas sales se generan, en sistemas cerrados y a cierta temperatura constante, humedades relativas del aire definidas que descansan en el equilibrio de fases existente entre la presión parcial del agua, la solución saturada y el cuerpo del piso.

Otro objeto de la presente invención es, en consecuencia, una combinación de (un) cuerpo(s) moldeado(s) de agentes de limpieza y de agentes de lavado que contienen polialquilenglicol y un sistema de empaque que contiene el (los) cuerpo(s) moldeado(s) de agentes de limpieza y de agentes de lavado, en la que el sistema de empaque presenta una velocidad de permeabilidad de vapor de agua de $0,1 \text{ g/m}^2/\text{día}$ a menos de $20 \text{ g/m}^2/\text{día}$ cuando el sistema de empaque es almacenado a 23°C y a una humedad de equilibrio relativa de 85% .

En el marco de la presente invención, los sistemas de empaque preferidos presentan una velocidad de permeabilidad de vapor de agua de $0,5 \text{ g/m}^2/\text{día}$ a menos de $15 \text{ g/m}^2/\text{día}$.

Dosis

El sistema de empaque comprende, de acuerdo con la forma de realización, uno o varios cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado. Aquí se prefiere, en acordanza con la invención, configurar un cuerpo moldeado de modo que comprenda una unidad de aplicación del

157
266 968

agente de limpieza y del agente de lavado, a los fines de empacar individualmente tales cuerpos moldeados, o empacar una cantidad de cuerpos moldeados en una unidad de empaque que comprenda, sumados, una unidad de aplicación.

Bajo "empacar individualmente" no se entiende aquí que los cuerpos moldeados deben estar contenidos físicamente en envases separados, sino que se puede retirar un cuerpo moldeado del sistema de empaque sin que deban ser desempacados también el o los demás cuerpos moldeados contenidos individualmente en el envase. Tal tipo de empaque individual está representada, por ejemplo, en el envase tipo blister descrito en los siguientes ejemplos. Lo análogo es válido para la unidad de empaque con más de un cuerpo moldeado que, por supuesto, puede ser componente de una unión física de varias unidades de empaque en tanto cada unidad de empaque pueda ser abierta en sí misma mientras las demás unidades permanecen cerradas.

En una dosificación de 80 g de agente de limpieza y de agente de lavado, como es usual en el ámbito de los agentes de lavado, de acuerdo con la invención es entonces posible confeccionar un cuerpo moldeado de agentes de limpieza y de agentes de lavado que pese 80 g y envasarlo individualmente, mas, de acuerdo con la invención, es posible empacar en un envase dos cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado que pesen 40 g

269

cada uno como una unidad de aplicación, a los fines de acceder a una combinación acorde con la invención. Por supuesto que, de acuerdo con la invención, este principio se puede ampliar, de modo de poder contener también tres, cuatro, cinco o aún más cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado en una unidad de empaque.

Por supuesto que dos o varios cuerpos moldeados pueden presentar distintas composiciones en un envase. De este modo es posible separar espacialmente determinados componentes, a los fines de evitar problemas de estabilidad.

Material y forma

El sistema de empaque puede estar constituido por los más diversos materiales y adoptar formas externas arbitrarias. Sin embargo, por motivos económicos y de sencillez de procesamiento se prefieren sistemas de empaque en los que el material del envase posee un peso reducido, sea sencillo de procesar y económico.

En combinaciones acordes con la invención preferidas, en particular, en combinaciones con cuerpos moldeados de agentes de limpieza, el sistema de empaque consiste en un cuerpo con una o varias molduras para alojar, cada una, uno o varios cuerpos moldeados y una cubierta que cierra las molduras, tapando y sujetando el o los cuerpos moldeados contenidos. Tal tipo de sistema de empaque se denomina también blister. El cuerpo se confecciona, preferentemente, con

una lámina de material sintético, transparente o no, en particular, de polipropileno, cuyo espesor es, preferentemente, de 200 μm a 600 μm y, en particular, de 300 μm a 500 μm , por ejemplo, de 400 μm . A modo de cubierta actúa usualmente una lámina, preferentemente, soldada, de metal, material sintético, material sintético revestido con metal, papel o papel revestido con cera, cuyo espesor es, preferentemente, 60 μm a 200 μm , en particular, de 100 μm a 140 μm , por ejemplo, de 120 μm . Como lámina de cubierta se adecuan las usuales en el comercio, en particular, las ampliamente difundidas en el ámbito farmacéutico, Peel, Peel-and-Push y Push-through. Tal sistema de empaque se describe en los siguientes ejemplos, así como en la EP 0 903 405 A2 (Unilever), a la que se hace referencia en este sentido y cuyo contenido es asumido por ello en esta solicitud.

En otras combinaciones acordes con la invención preferidas, en particular, combinaciones con cuerpos moldeados de agentes de lavado y de agentes de limpieza automática de vajilla, el sistema de empaque consiste en un saco o bolsa constituida por papel monocapa o laminado y/o una lámina de material sintético. Aquí los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado pueden ser incorporados sin ser clasificados, es decir, como carga a granel, en una bolsa constituida por los materiales mencionados. No obstante, por motivos estéticos y para clasificar las combina-

ciones en envases secundarios, se prefiere cargar los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado, clasificados de a uno o de a varios, en sacos o bolsas. Para unidades de aplicación individuales de los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado que se encuentran en un saco o una bolsa, se impuso en la técnica la expresión "flow pack". Tales "flow packs" pueden entonces ser envasados opcionalmente - con preferencia, nuevamente clasificados - en sobreenvases, lo que subraya la forma de presentación compacta del cuerpo moldeado. Los sacos o bolsas de papel monocapa o laminado y/o una lámina de material sintético a ser utilizados con preferencia a modo de sistema de empaque pueden estar de la más diversa manera, por ejemplo, como bolsas sopladas sin costura central o como bolsas con costura central, cerradas por medio de calor (termofusión), adhesivos o cintas adhesivas. Materiales monocapa para sacos o bolsas son los conocidos papeles que, en casos dados, pueden estar impregnados, así como láminas de material sintético, los que, en casos dados, pueden estar coextruidos. Las láminas de material sintético que se emplean en el marco de la presente invención a modo de sistema de empaque están indicadas, por ejemplo, en Hans Domininghaus: "Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften", 3. Auflage, VDI Verlag, Düsseldorf, 1988, pp. 193. La figura 111 exhibida allí brinda al mismo tiempo puntos de referencia para la permeabili-

dad de vapor de agua de los materiales mencionados. En el marco de la presente invención, combinaciones particularmente preferidas contienen, a modo de sistema de empaque, un saco o una bolsa constituidos una lámina monocapa o laminada de material sintético con un espesor de 10 μm a 200 μm , preferentemente, de 20 μm a 100 μm y, en particular, de 25 μm a 50 μm .

A pesar de poder emplear también, junto a las mencionadas láminas o papeles, papeles revestidos con cera en forma de cartonería como sistema de empaque para los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado, en el marco de la presente invención se prefiere que el sistema de empaque no incluya cartones de papel revestido con cera.

EJEMPLOS

Los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado acordes con la invención E1 a E9, así como los cuerpos moldeados comparativos V1 y V2, se confeccionaron como se describió anteriormente, como discos circulares de 25 g y con una densidad de aproximadamente 1,8 g/cm³, ensayándolos luego con respecto a su estabilidad a la humedad. Sus composiciones están indicadas, junto con los tiempos de disolución y la capacidad de disolución de caliza, en las tablas 1 y 2.

Los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado ejemplificadores se tratan, en lo que respecta a su composición y tamaño, de una forma de realización

162
102-273

271

de la invención adecuada para la limpieza de sanitarios. Los cuerpos moldeados de la tabla 1 se tratan de tabletas de limpieza de sanitarios basados en ácido amidosulfónico, con 1% en peso a 5% en peso o sin polietilenglicol con una masa molar de 10.000 (PEG 10000), donde E1, E2, así como V1 presentan una actividad burbujeante y espumante elevada, y E3, E4, así como V2, una actividad burbujeante y espumante reducida.

Tabla 1

% en peso	E1	E2	V1	E3	E4	V2
PEG 10.000	1	5	-	1	5	-
ácido amidosulfónico	60	60	60	60	60	60
ácido cítrico	5	5	5	5	5	5
carbonato de sodio	5,48	5,48	5,48	18	12	18
bicarbonato de sodio	24	20	25	-	-	-
laurilsulfato de sodio	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
perborato de sodio.1H ₂ O	2	2	2	2	2	2
sulfato de sodio	-	-	-	11,48	13,48	12,48
polivinilpirrolidona	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
aceite de parafina	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
dióxido de silicio	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
perfume	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
colorante	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Capacidad de disolución de caliza [mg]	1337	1366	1357	1309	1271	1320
tiempo de disolución [min]	6,5	9,5	6	8	8	7

272

E5 se basa en ácido cítrico y contiene aproximadamente 2,2% en peso de PEG 3.350. E6 se basa en bisulfato de sodio y contiene 0,5% en peso de PEG 6.000, así como, entre otros, percarbonato de sodio. E7 se basa en una mezcla 1:1 de los ácidos amidosulfónico y cítrico y contiene 2% en peso de PEG 10.000. E8 se basa en ácido amidosulfónico y contiene 5% en peso de PEG 3.350, así como percarbonato de sodio, pero no polivinilpirrolidona.

-Tabla 2

% en peso	E5	E6	E7	E8	E9	
					fase 1	fase 2
PEG 10.000	-	-	2	-	1	1
PEG 6.000	-	0,5	-	-	-	-
PEG 3.350	2,195	-	-	5	-	-
ácido amidosulfónico	-	-	32	60	65	50
ácido cítrico	65	-	32	5,48	5	5
bisulfato de sodio	-	64	-	-	-	-
carbonato de sodio	30	25	6	21	14	18
bicarbonato de sodio	-	-	26,5	-	-	-
laurilsulfato de sodio	0,1	0,9	0,5	0,3	0,9	0,9
estearato de magnesio	2	2,5	-	-	-	-
percarbonato de sodio	-	1	-	2	-	4
tripolifosfato de sodio	-	-	-	6	-	-
sulfato de sodio	-	4,5	-	-	12,48	19.48
polivinilpirrolidona	0,5	0,7	0,5	-	0,5	0.5
aceite de parafina	-	0,5	-	-	0,6	0.6

275

dióxido de silicio	-	-	0,18	-	0,1	0.1
perfume	0,2	0,4	0,3	0,2	0,4	0.4
colorante	0,005	-	0,02	0,02	0,02	0.02
Capacidad de diso-	805	886	911	1087	1380	
lución de caliza						
[mg]						
tiempo de 7		8,5	5	4,5	9	
disolución [min]						

E9 se trata de un cuerpo moldeado de agentes de limpieza y de agentes de lavado de dos fases constituido por dos capas en forma de discos circulares del mismo peso, cuyas composiciones están indicadas como fase 1 y fase 2 en la tabla 2, de las cuales solo la fase 2 contiene agente de blanqueo. Las dos fases están basadas en ácido amidosulfónico y contienen 1% en peso de PEG 10.000. La fase 1 presenta un mayor contenido de ácido amidosulfónico, mientras que la fase 2 un mayor contenido de carbonato de sodio y, adicionalmente, percarbonato de sodio.

Capacidad de disolución de caliza

La capacidad de disolución de caliza (carbonato de calcio) se determinó en cada caso como sigue.

El objeto ensayado era una placa de mármol de Carrara blanco con las medidas de 75 x 150 x 5 mm. Las placas de mármol fueron desengrasadas antes del ensayo y los eventuales residuos fueron eliminados con ayuda de un cepillo, bajo una corriente de agua. A continuación se secó la placa a 105 °C durante a lo menos una hora, hasta constancia de peso, y se pesó en una balanza analítica (exactitud: ± 1 mg) luego de

274

su enfriamiento.

Con 8 tabletas se preparó un litro de una solución al 20% en agua corriente. Para disolver las tabletas se agitó durante 10 minutos a temperatura ambiente.

Se transfirieron 950 ml de la solución de detergente a un vaso de precipitado de 1 litro(forma alta). Antes de comenzar el ensayo, se tomó en consideración que la temperatura de la solución de detergente fuera de 20°C a 23°C. El tiempo de inmersión era de 10 minutos. A continuación se retiró la placa ensayada, se cepillaron los residuos bajo una corriente de agua y se secaron nuevamente a 105°C hasta constancia de peso. La cantidad de carbonato de calcio disuelto se determinó por diferencia de peso y está indicada en las tablas, en mg, como capacidad de disolución de caliza.

Los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado acordes con la invención y comparativos basados en ácido amidosulfónico exhibían capacidades de disolución de caliza similares. La capacidad de disolución de caliza de los cuerpos moldeados E5 a E7, con una base ácida alternativa, era menor que la esperada para las correspondientes a cada componente ácido considerado.

Tiempo de disolución

A modo de tiempo de disolución se determinó el tiempo en el cual se disolvía totalmente por su cuenta, es decir, sin ninguna acción mecánica como la de un agitador, y

de acuerdo con una observación visual, una tableta en el volumen de agua existente en el tubo en U de un sanitario por enjuague convencional de 1 litro.

Los cuerpos moldeados acordes con la invención y los comparativos exhibían tiempos de disolución similares.

Estabilidad a la humedad

El ensayo de la estabilidad a la humedad se llevó a cabo en un envase comercial convencional. Cada 8 tabletas se encontraban en cavernas individuales de un blister de embutición profunda de polipropileno, el que, antes de la embutición profunda para obtener el blister, presentaba un espesor de 400 μm . El blister se cerró con una lámina Peel-and-Push (espesor de pared: 120 μm) a modo de lámina de cubierta.

Los cuerpos moldeados empacados se almacenaron bajo dos condiciones distintas.

Almacenaje I, a 80% de humedad relativa

El almacenamiento se llevó a cabo durante un tiempo de 4 semanas a una temperatura de 30 °C y una humedad relativa del aire de 80%.

Almacenamiento II, a más de 80% de humedad relativa

El almacenamiento se llevó a cabo durante un tiempo de 2 meses a una temperatura de 23 °C y en una atmósfera saturada de humedad superior al 80% de humedad relativa. Para ello se almacenó el envase en una botella de

167
107.978

276

cuello ancho de 2 litros, con una tapa a rosca, en la que encontraba un vaso de 250 ml con 100 ml de agua.

Carga de humedad de los cuerpos moldeados

Para determinar la carga de humedad de los cuerpos moldeados empacados se llenó el envase con 6 g por caverna del material secante gel de sílice y se almacenó, durante un tiempo de 21 días a 23°C y 30°C, en un dispositivo acorde con el almacenamiento II.

Durante los 21 días, a 23°C se absorbió una cantidad de humedad de 224 mg de agua, mientras que a 30°C se absorbió una cantidad de humedad de 938 mg de agua. Cada tableta queda sometida entonces en el envase a una cantidad de agua de hasta aproximadamente 1,3 mg de agua por día a una temperatura de almacenamiento de 23 °C y de hasta aproximadamente 5,6 mg de agua por día a una temperatura de almacenamiento de 30°C.

Resultados de almacenamiento

Las tabletas acordes con la invención E1 a E9 se mostraron como estables a la humedad. Ni durante el almacenamiento I, o durante el almacenamiento II, bajo condiciones de humedad más severas, se pudieron observar visualmente modificaciones en las tabletas o en los envases tipo blister. Las tabletas se pudieron utilizar sin menoscabos.

Por lo contrario, las tabletas V1 y V2 no eran estables a la humedad. Las tabletas V1 estaban hinchadas

luego del almacenamiento I, con modificaciones de color y habían reaccionado parcialmente con la humedad, con formación de gases, de modo de quedar infladas las cavernas del blister. Luego del almacenamiento II, las tabletas V1 estaban asimismo hinchadas, las cavernas del blister infladas y las tabletas ya no eran más utilizables. Las tabletas V2 quedaron, tanto luego del almacenamiento I como del II, con el color modificado y ligeramente hinchadas, con leve formación de gases.

En resumen, los cuerpos moldeados acordes con la invención E1 a E9 se destacaban, con respecto a los cuerpos moldeados comparativos V1 y V2, por una superior estabilidad a la humedad, con similares tiempos de disolución y capacidades de disolución de caliza.

169
109-980

278

REIVINDICACIONES

1- Empleo de uno o varios polialquilenglicoles en el mejoramiento de la estabilidad a la humedad de cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado.

2- Empleo acorde con la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean 0,1% en peso a 20% en peso de uno o varios polialquilenglicoles.

3- Empleo acorde con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque se emplean uno o varios polialquilenglicoles seleccionados entre el grupo constituido por los polietilenglicoles, polipropilenglicoles, politetrahidrofuranos y copolímeros de óxido de etileno, óxido de propileno y/o politetrahidrofurano.

4- Empleo acorde con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se emplean uno o varios polialquilenglicoles con una masa molar de a lo menos 3.000, preferentemente, de 4.000 a 50.000, en particular, de 6.000 a 40.000, con particular preferencia, de 8.000 a 30.000 y, con suma preferencia, de 10.000 a 20.000.

5- Cuerpo moldeado de agentes de limpieza y de agentes de lavado que contiene uno o varios polialquilenglicoles, a excepción de los que se elaboran

(i) con partículas de tensoactivo y sustancias soporte recubiertas con polietilenglicol con una masa molar de 1.500,

120
110-281

279

- (ii) con la incorporación de 5% en peso a 20% en peso de un silicato amorfo sobresecado
- (iii) con la incorporación de 1% en peso a 15% en peso de agua o soluciones acuosas, o
- (iv) por medio de la compactación de una composición de agentes de lavado particular, con un agente ligante distribuido en los mismos, a una temperatura de a lo menos 28 °C pero inferior a la temperatura de fusión del agente ligante, de 35 °C a 90 °C.

6- Cuerpo moldeado acorde con la reivindicación de cuerpo moldeado precedente, caracterizado porque contiene de 0,1% en peso a 20% en peso de uno o varios polialquilenglicoles.

7- Cuerpo moldeado acorde con una de las reivindicaciones de cuerpo moldeado precedentes, caracterizado porque contiene uno o varios polialquilenglicoles seleccionados entre el grupo constituido por los polietilenglicoles, polipropilenglicoles, politetrahidrofuranos y copolímeros de óxido de etileno, óxido de propileno y/o politetrahidrofurano.

8- Cuerpo moldeado acorde con una de las reivindicaciones de cuerpo moldeado precedentes, caracterizado porque contiene uno o varios polialquilenglicoles con una masa molar de a lo menos 3.000, preferentemente, de 4.000 a 50.000, en particular, de 6.000 a 40.000, con particular

177
111 282

280

preferencia, de 8.000 a 30.000 y, con suma preferencia, de 10.000 a 20.000.

9- Cuerpo moldeado acorde con una de las reivindicaciones de cuerpo moldeado precedentes, caracterizado porque contiene uno o varios agentes de desintegración, preferentemente, un sistema efervescente, en particular, un sistema efervescente que contiene ácido amidosulfónico, ácido cítrico y/o sulfato ácido de sodio en combinación con carbonato y/o bicarbonato de sodio.

10- Cuerpo moldeado acorde con una de las reivindicaciones de cuerpo moldeado precedentes, caracterizado porque contiene uno o varios tensoactivos, preferentemente, uno o varios tensoactivos aniónicos o, en particular, uno o varios sulfatos de alquilo.

11- Cuerpo moldeado acorde con una de las reivindicaciones de cuerpo moldeado precedentes, caracterizado porque contiene uno o varios agentes de blanqueo, preferentemente, a lo menos un agente de blanqueo con oxígeno comprendido en el grupo constituido por perboratos alcalinos, percarbonatos alcalinos, perácidos orgánicos y peróxido de hidrógeno, en particular, del grupo constituido por perboratos alcalinos y percarbonatos alcalinos y, con particular preferencia, perborato de sodio y/o percarbonato de sodio.

12- Cuerpo moldeado acorde con una de las rei-

172
112 283
2

281

vindicaciones de cuerpo moldeado precedentes, caracterizado porque contiene una o varias sustancias soporte.

13- Cuerpo moldeado acorde con una de las reivindicaciones de cuerpo moldeado precedentes, caracterizado porque contiene uno o varios otros componentes del grupo constituido por inhibidores de corrosión, compuestos removedores de suciedad (soil release), enzimas, repelentes de suciedad (soil repellents), blanqueadores ópticos, colorantes, fragancias, sustancias activas antimicrobianas, cargas, agentes desmoldantes o deslizantes, agentes ligantes, agentes de espolvoreado y agentes antimicrobianos.

14- Cuerpo moldeado acorde con una de las reivindicaciones de cuerpo moldeado precedentes, caracterizado porque está constituido por dos o más fases diferenciadas, preferentemente, por dos o tres fases, en particular, por dos fases.

15- Procedimiento para la elaboración de un cuerpo moldeado de agentes de limpieza y de agentes de lavado por medio de la compactación, por debajo de una temperatura de 28 °C, de una composición de agentes de lavado en forma de partículas con uno o varios polialquilenglicoles distribuidos en la misma.

16- Combinación de uno o varios cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado que contienen polietilenglicol y un sistema de empaque que contiene al o a

los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado, en el que el sistema de empaque posee una velocidad de permeabilidad de vapor de agua de $0,1 \text{ g/m}^2/\text{día}$ a menos de $20 \text{ g/m}^2/\text{día}$ cuando el sistema de empaque es almacenado a 23°C y a una humedad de equilibrio relativa de 85%.

17- Empleo de uno o varios cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado con una de las reivindicaciones de cuerpos moldeados precedentes en la limpieza de sanitarios, desincrustación, limpieza de superficies duras, lavado manual de vajilla, lavado automático de vajilla, blanqueo, remoción de manchas y/o ablandado de agua.

R E S U M E N

"Cuerpo moldeado de agentes de limpieza"

Se emplean uno o varios polialquilenglicoles para el mejoramiento de la estabilidad a la humedad de cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado, estando contenidos en los mismos, a excepción de los que se elaboran (i) con partículas de tensoactivo y sustancias soporte recubiertas con polietilenglicol con una masa molar de 1.500, (ii) con la incorporación de 5% en peso a 20% en peso de un silicato amorfo sobresecado, (iii) con la incorporación de 1% en peso a 15% en peso de agua o soluciones acuosas, o (iv) por medio de la compactación de una composición de agentes de lavado particular, con un agente ligante distribuido en los mismos, a una temperatura de a lo menos 28 °C pero inferior a la temperatura de fusión del agente ligante, de 35 °C a 90 °C. En un procedimiento para la elaboración de un cuerpo moldeado de agentes de limpieza y de agentes de lavado se compacta, por debajo de una temperatura de 28 °C, una composición de agentes de lavado o de agentes de limpieza en forma de partículas con uno o varios polialquilenglicoles distribuidos en la misma. Uno o varios cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado que contienen polietilenglicol pueden ser combinados con un sistema de empaque que contiene al o a los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de

125

115

286

284

lavado, donde el sistema de empaque posee una velocidad de permeabilidad de vapor de agua de $0,1 \text{ g/m}^2/\text{día}$ a menos de $20 \text{ g/m}^2/\text{día}$ cuando el sistema de empaque es almacenado a 23°C y a una humedad de equilibrio relativa de 85%. Los cuerpos moldeados de agentes de limpieza y de agentes de lavado se utilizan en la limpieza de sanitarios, desincrustación, limpieza de superficies duras, lavado manual de vajilla, lavado automático de vajilla, blanqueo, remoción de manchas y/o ablandado de agua