

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 809 824**

51 Int. Cl.:

C11D 3/20 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 3/384 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

C11D 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.07.2016 PCT/EP2016/067260**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.01.2017 WO17013156**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2016 E 16751497 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2020 EP 3325595**

54 Título: **Agente de lavado o de limpieza que comprende al menos dos fases**

30 Prioridad:

23.07.2015 DE 102015213943

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

05.03.2021

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)

Henkelstrasse 67

40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

KURTH, OLIVER;

VOCKENROTH, INGA KERSTIN;

MATULLA, DAVID y

BLANK, VOLKER

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 809 824 T3

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

DESCRIPCIÓN

Agente de lavado o de limpieza que comprende al menos dos fases

5 La presente invención se refiere a un agente de lavado o de limpieza, en particular un agente de limpieza para superficies duras, con al menos dos fases diferentes entre sí.

10 Los agentes de lavado o de limpieza normalmente se presentan en forma sólida (por ejemplo, como polvo) o en forma líquida (o también como un gel fluido). Los agentes de lavado o de limpieza líquidos en particular disfrutan, a este respecto, de una creciente popularidad entre los consumidores.

15 A este respecto, los agentes de lavado o de limpieza sólidos tienen la ventaja de que, a diferencia de los agentes de lavado o de limpieza líquidos, no precisan conservantes. Las formas de presentación líquidas son cada vez más populares en el mercado, en particular, debido a su rápida solubilidad y a la rápida disponibilidad asociada de los ingredientes activos contenidos. Esto le da al consumidor la oportunidad de usar programas de lavado más cortos y de obtener, aun así, un buen rendimiento de limpieza.

20 Además, los consumidores se han acostumbrado a una dosificación cómoda de agentes de lavado o de limpieza a máquina en porciones, tales como agentes para el lavado de la vajilla, y utilizan estos productos en forma de pastillas (agentes de lavado o de limpieza sólidos) o en forma de bolsitas, que generalmente están llenas de un agente de lavado o de limpieza líquido, siendo también posibles bolsitas llenas de polvo como porciones de un solo uso. Las porciones de un solo uso en bolsitas solubles en agua se están volviendo cada vez más populares entre los consumidores, no solo porque el consumidor ya no entra en contacto con la composición química, sino, no menos importante, por el aspecto atractivo de las bolsitas. El aspecto de la forma de dosificación se está volviendo cada vez más importante. Además de un buen rendimiento de limpieza y de una estabilidad en almacenamiento suficiente, un buen aspecto es una de las razones a la hora de elegir un producto. Sin embargo, los productos almacenados en bolsitas a menudo cambian su apariencia visual, lo que con frecuencia evoca para el consumidor asociaciones con un rendimiento reducido y un peor rendimiento de limpieza.

30 Desde el punto de vista del consumidor es ahora deseable combinar las ventajas de ambas formas de presentación y proporcionar una forma de dosificación mejorada en comparación con el estado de la técnica, en particular para agentes de lavado o de limpieza normalmente líquidos. A este respecto deberá ser posible una división en porciones de un solo uso y, al mismo tiempo, deberá lograrse una apariencia visualmente atractiva para el consumidor. Sorprendentemente, se ha demostrado que mediante una formulación de una fase flexible, que se combina con una fase sólida, se puede lograr este objetivo.

35 Los documentos EP 1 754 775 A2, US 6 486 117 B1 y WO 03/062360 describen en cada caso pastillas de agente de limpieza con una segunda fase que comprende un alcohol polihidroxílico. Las solicitudes de patente publicadas posteriormente EP 2 924106 y WO 2016/042130 divulgan composiciones de múltiples fases, que comprenden 1,2-propanodiol y glicerina.

45 En una primera forma de realización, el objetivo en el que se basa la presente solicitud se logra, por lo tanto, mediante un agente de lavado o de limpieza que comprende al menos una primera fase y al menos una segunda fase diferente de la misma, en donde la al menos una primera fase es sólida y la al menos una segunda fase comprende al menos un polímero así como al menos dos alcoholes polihidroxílicos, en donde un primer alcohol polihidroxílico es un alcanotriol y un segundo alcohol polihidroxílico es un alcanodiol y en donde la al menos una segunda fase (2) comprende gelatina y/o poli(alcohol vinílico) (PVA) como polímero.

50 Una fase en el sentido de la presente invención es un área espacial, en la que los parámetros físicos y la composición química son homogéneos. Una fase difiere de otra fase por diferentes características, por ejemplo ingredientes, propiedades físicas, apariencia externa, etc. Con preferencia, es posible diferenciar visualmente diferentes fases. Para el consumidor, la al menos una primera fase debe distinguirse claramente de la al menos una segunda fase. Si el agente de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención presenta más de una primera fase, estas también se pueden distinguir en cada caso entre sí a simple vista, porque difieren entre sí por el color, por ejemplo. Lo mismo sucede cuando hay presentes dos o más segundas fases. También en este caso es posible una distinción visual entre las fases, por ejemplo, debido a una diferencia de color o de transparencia. Las fases en el sentido de la presente invención son, por lo tanto, áreas aisladas, que el consumidor puede distinguir visualmente entre sí a simple vista. Las fases individuales pueden presentar diferentes propiedades durante el uso, tal como, por ejemplo, la velocidad a la que se disuelve la fase en agua y, por lo tanto, la velocidad y el orden de liberación de los ingredientes contenidos en la fase respectiva.

60 De acuerdo con la invención, la al menos una segunda fase es dimensionalmente estable a temperatura ambiente. Durante la preparación, el al menos un polímero se pone en contacto con el al menos un alcohol polihidroxílico. De este modo se obtiene una mezcla fluida a la que se le puede dar la forma deseada. Tras un periodo de tiempo, se obtiene una segunda fase que permanece en la forma dada previamente, es decir, es dimensionalmente estable. Este periodo, el tiempo de solidificación, asciende preferentemente a 15 minutos o menos, preferentemente a 10 minutos

o menos, de manera especialmente preferente a 5 minutos. A este respecto, la al menos una segunda fase cede bajo presión, pero no se deforma por ello, sino que vuelve al estado inicial después de que se haya eliminado la presión. La al menos una segunda fase es preferentemente elástica, en particular con elasticidad lineal. La al menos una segunda fase también es preferentemente transparente, con lo que se obtiene una buena impresión visual.

La al menos una segunda fase es resistente al corte. Por ejemplo, se puede cortar con un cuchillo después de la solidificación, sin que, aparte del corte realizado, se destruya más. Además, la al menos una segunda fase es particularmente flexible. Debido a la flexibilidad y elasticidad, puede adoptar cualquier forma. Esto implica también una resistencia a la rotura, lo que permite un buen manejo, especialmente en cuanto al transporte y almacenamiento, pero también en cuanto al consumo.

Estos y otros aspectos, características y ventajas de la invención se hacen evidentes para el experto en la materia a partir del estudio de la siguiente descripción detallada y reivindicaciones. A este respecto, cada característica de un aspecto de la invención puede emplearse en cualquier otro aspecto de la invención. Asimismo, es evidente que los ejemplos contenidos en el presente documento describirán e ilustrarán la invención, pero sin limitarla y en particular la invención no está limitada a estos ejemplos. Todos los datos de porcentaje son, a no ser que se indique lo contrario, % en peso. Los intervalos numéricos, que están indicados en el formato "de x a y", incluyen los valores mencionados. Cuando están indicados varios intervalos numéricos preferidos en este formato, es evidente que todos los intervalos, que se generan por la combinación de los distintos puntos finales, se comprenden igualmente.

"Al menos uno", tal como se usa en el presente documento, significa 1 o más, es decir, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o más. Con respecto a un ingrediente, la indicación hace referencia al tipo de ingrediente y no al número absoluto de moléculas. Por lo tanto, "al menos un catalizador de blanqueo" significa, por ejemplo, al menos un tipo de catalizador de blanqueo, es decir, puede significar un tipo de catalizador de blanqueo o una mezcla de varios catalizadores de blanqueo diferentes. Junto con las indicaciones de peso, la indicación hace referencia a todos los compuestos del tipo indicado que están contenidos en la composición/mezcla, es decir, que la composición no contiene ningún otro compuesto de este tipo más allá de la cantidad indicada de los compuestos correspondientes.

Cuando en el presente documento se hace referencia a pesos moleculares, estas indicaciones siempre se refieren al peso molecular promedio en número M_n , a menos que se indique explícitamente lo contrario. El promedio en número del peso molecular se puede determinar, por ejemplo, mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de acuerdo con DIN 55672-1: 2007-08 con THF como eluyente. El peso molecular promedio en peso M_w también se puede determinar mediante GPC, tal y como se ha descrito para M_n .

Todas las indicaciones de porcentaje que se hacen en relación con las composiciones descritas en el presente documento se refieren, a no ser que se indique explícitamente otra cosa, al % en peso, en cada caso con respecto a la mezcla en cuestión.

En una forma de realización preferente, la al menos una primera fase está presente en forma comprimida. En esta forma de realización, el agente de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención comprende, por tanto, al menos una primera fase sólida, comprimida, así como al menos una segunda fase, que comprende al menos un polímero, así como al menos un alcohol polihidroxílico.

Se imponen ciertos requisitos mínimos a las formulaciones de la al menos una segunda fase. Así, como ya se ha expuesto, la segunda fase debe solidificarse en el menor tiempo posible. Unos tiempos de solidificación largos conducirían a tiempos de producción largos y, por lo tanto, a costes elevados. De acuerdo con la invención, tiempo de solidificación significa el periodo dentro del cual, durante la preparación, la al menos una segunda fase pasa de un estado fluido a un estado no fluido a temperatura ambiente, dimensionalmente estable. Por temperatura ambiente se entiende, a este respecto, una temperatura de 20 °C. Esto puede tener lugar, aunque sin quedar limitados a ello, mediante una reticulación del al menos un polímero.

Además, la segunda fase debe ser estable en almacenamiento, en concreto, en condiciones normales de almacenamiento. La segunda fase de acuerdo con la invención forma parte constituyente de un agente de lavado o de limpieza. Los agentes de lavado o de limpieza normalmente se almacenan en el hogar durante un cierto periodo de tiempo. El almacenamiento suele ser cerca de la lavadora. La segunda fase debe ser estable para tal almacenamiento. Por lo tanto, la segunda fase debería ser estable, en particular, también después de un tiempo de almacenamiento, por ejemplo, de 4 a 12, en particular de 10 a 12 semanas o más a una temperatura de hasta 40 °C, especialmente a 30 °C, en particular, a 25 °C o a 20 °C y no deformarse ni cambiar de consistencia de ninguna otra manera durante este tiempo.

Visualmente, la superficie de la segunda fase debería diferir significativamente de la primera fase, por ejemplo, por un brillo pronunciado. La superficie de la al menos una primera fase sólida normalmente no es brillante sino mate, sin brillo u opaca, de modo que mediante un brillo es posible una buena distinción, que hace que el agente de lavado o de limpieza sea atractivo para el consumidor.

Una desventaja sería un cambio de volumen o una contracción durante el almacenamiento, ya que la aceptación del

producto por parte del consumidor sería baja. La fuga de líquido o la exudación de constituyentes de la segunda fase también es indeseable. También en este caso, la impresión visual es relevante. Debido a la fuga de líquido, como, por ejemplo, disolventes, la estabilidad de la segunda fase puede verse afectada, de modo que los constituyentes ya no estén contenidos de manera estable y el efecto de lavado o de limpieza también puede verse afectado por ello.

Además, debería ser posible que la al menos una primera fase y la al menos una segunda fase estén en contacto directo entre sí. En este caso, no debería haber interacción negativa entre la primera fase y la segunda fase. Ninguna interacción negativa significa, en este caso, por ejemplo, que ningún ingrediente o disolvente pase de una fase a la otra o que se vea afectada la estabilidad, en particular la estabilidad en almacenamiento, con preferencia durante 4 semanas y a 30 °C de temperatura de almacenamiento, y/o la estética del producto en cualquier forma, por ejemplo, por variación del color, formación de bordes humedecidos, límite borroso entre las dos fases o similares.

Sorprendentemente, se ha demostrado que se logra una estabilidad en almacenamiento especialmente buena cuando la segunda fase es esencialmente anhidra. Esto significa que la segunda fase con preferencia está esencialmente libre de agua. "Esencialmente libre" significa, en este caso, que pueden estar presentes pequeñas cantidades de agua en la segunda fase. Esta agua puede introducirse en la fase, por ejemplo, por un disolvente o como agua de cristalización o debido a reacciones de constituyentes de la fase entre sí. Sin embargo, no se usa agua como disolvente para la preparación de la segunda fase. La proporción de agua en la segunda fase es en particular del 15 % en peso o menos o del 10 % en peso o menos, especialmente del 7 % en peso, o menos, en particular del 6 % en peso o del 5 % en peso o menos, con preferencia del 2 % en peso o menos, en particular del 1 % en peso o menos, especialmente del 0,5 % en peso o menos, en particular del 0,1 % en peso o del 0,05 % en peso o menos. Los porcentajes en peso se refieren al peso total de la segunda fase.

La al menos una segunda fase comprende al menos un polímero. El al menos un polímero es particularmente adecuado para formar una redícula. De acuerdo con la invención, la al menos una segunda fase puede presentar un polímero, dos o más polímeros diferentes entre sí. En particular, presenta uno, dos o más, en particular uno o dos, con preferencia un polímero, que es adecuado para la formación de una redícula. Además, la al menos una segunda fase puede presentar uno o más polímeros, que no forman una redícula, pero que conducen a un engrosamiento y, por lo tanto, a un aumento de la estabilidad dimensional de la al menos una segunda fase, denominados polímeros espesantes. En una forma de realización preferente, la al menos una segunda fase comprende, por lo tanto, al menos uno, con preferencia un polímero para la formación de redículas, así como uno o más polímeros espesantes.

La al menos una segunda fase comprende PVA ((poli(alcohol vinílico)) y/o gelatina como polímeros adecuados para la formación de redículas. Además, la al menos una segunda fase comprende, con preferencia, un polímero espesante y en particular policarboxilatos como polímero espesante. Los poli(alcoholes vinílicos) son plásticos termoplásticos, que se preparan principalmente como polvo blanco a amarillento por hidrólisis de poli(acetato de vinilo). El poli(alcohol vinílico) (PVA) es resistente a casi todos los disolventes orgánicos anhidros. Se prefieren los poli(alcoholes vinílicos) con un peso molecular de 30 000 a 60 000 g/mol.

La gelatina es una mezcla de sustancias de proteína animal insípida. El constituyente principal es el colágeno desnaturalizado o hidrolizado, que se produce a partir del tejido conectivo de diversas especies animales. La gelatina carece del aminoácido esencial triptófano, por lo que no se considera una proteína completa. La gelatina se hincha en agua y se disuelve cuando se calienta por encima de 50 °C. Cuando se enfría, se forma un gel que se vuelve líquido nuevamente cuando se calienta de nuevo.

Sorprendentemente, se ha demostrado que el PVA y/o la gelatina son especialmente adecuados para la preparación de segundas fases que cumplan los requisitos arriba señalados. Por lo tanto, se prefiere especialmente al menos una segunda fase que presente gelatina y/o PVA así como al menos un alcohol polihidroxílico. De manera especialmente preferente, la al menos una segunda fase presenta gelatina y al menos un alcohol polihidroxílico. Con preferencia, la al menos una segunda fase presenta igualmente PVA y al menos un alcohol polihidroxílico.

De acuerdo con la invención, la al menos una segunda fase comprende el polímero adecuado para la formación de redículas en una proporción de aproximadamente el 5 % en peso al 40 % en peso, en particular del 10 % en peso al 35 % en peso, con preferencia del 15 % en peso al 20 % en peso. Proporciones significativamente más bajas de polímero, en particular gelatina y/o PVA, no conducen a la formación de una segunda fase estable de tipo gel. Por el contrario, puede observarse en este caso una delicuescencia permanente. Proporciones de más del 40 % en peso y, en particular, más del 20 % en peso conducen a un tiempo de endurecimiento prolongado. Las fases permanecen blandas durante más tiempo. lo que conduce a un proceso de fabricación más largo. Los valores se refieren al peso total de la segunda fase.

De manera especialmente preferente, la al menos una segunda fase comprende gelatina. Sorprendentemente, se ha demostrado que con la ayuda de gelatina se pueden preparar segundas fases dimensionalmente estables en un tiempo de curado corto. Además, la forma y el tamaño de las fases preparadas de esta manera se mantienen estables durante un largo periodo de tiempo. No se puede observar contracción en el tamaño. A este respecto, se ha demostrado que la cantidad requerida de gelatina utilizada varía en función del valor de Bloom. Por lo tanto, la segunda fase presenta, con preferencia, gelatina con un valor de Bloom en el intervalo de 60 a 225. A este respecto, el valor de Bloom describe

la solidez del gel o la fuerza gelificante de la gelatina. El índice es, a este respecto, el peso en gramos que se necesita para que un punzón de 0,5 pulgadas de diámetro deforme la superficie de una mezcla de gelatina/agua al 6,67 % a cuatro milímetros de profundidad, sin destrozarla. El ensayo se realiza de manera estandarizada a exactamente 10 °C con un envejecimiento previo de la gelatina de 17 horas.

5 Si la al menos una segunda fase comprende gelatina con un valor de Bloom de 150 o más, en particular de 180 a 225, con preferencia de 200 a 225, la proporción de gelatina con respecto al peso total de la segunda fase se sitúa preferentemente en el intervalo del 10 % en peso al 20 % en peso, en particular del 15 % en peso al 18 % en peso. Si el valor de Bloom es inferior a 150, en particular de 60 a 120, con preferencia de 60 a 100, la proporción de gelatina con respecto al peso total de la segunda fase se sitúa preferentemente en el intervalo del 15 % en peso al 30 % en peso, en particular del 20 % en peso al 25 % en peso. Se prefiere gelatina con un valor de Bloom de 180 o más, en particular de 200 o más, especialmente de 225. La viscosidad de la segunda fase se puede controlar adecuadamente en la preparación mediante gelatina con un valor de Bloom apropiado. Además, la cantidad de gelatina requerida en este caso es menor que cuando se usa gelatina con un valor de Bloom más bajo, lo que puede conducir a una reducción de costes.

Si la al menos una segunda fase comprende PVA además de gelatina, aumenta la tenacidad de la segunda fase en la preparación.

20 Sorprendentemente, se ha demostrado que la gelatina junto con polímeros o copolímeros aniónicos, en particular con sulfopolímeros, conduce a la formación de segundas fases con superficies insensibles. El consumidor final puede tocar las correspondientes superficies, sin que se le quede material pegado a las manos. Tampoco se desprende material en el embalaje. Por lo tanto, la segunda fase comprende, con preferencia, gelatina y un copolímero/polímero aniónico. La proporción de polímero aniónico es preferentemente del 1 % en peso al 35 % en peso, en particular del 3 % en peso al 30 % en peso, especialmente del 5 % en peso al 25 % en peso, con preferencia del 5 % en peso al 20 % en peso con respecto al peso total de la segunda fase. Los sulfopolímeros también aseguran un excelente brillo en la superficie. Además, tampoco se mantienen las huellas de los dedos. Por lo tanto, la proporción de sulfopolímeros, en particular de sulfopolímeros con AMPS como monómero que contiene grupos ácido sulfónico, por ejemplo, Acusol 590, Acusol 588 o Sokalan CP50, es preferentemente del 1 % en peso al 25 % en peso, en particular del 3 % en peso al 15 % en peso, especialmente del 4 % en peso al 12 % en peso, con preferencia del 5 % en peso al 10 % en peso con respecto al peso de la segunda fase. En una forma de realización especialmente preferente, la al menos una segunda fase comprende por lo tanto gelatina, así como un sulfopolímero y al menos un alcohol polihidroxílico.

35 De acuerdo con la invención, la al menos una segunda fase puede comprender además un polímero espesante. Este es, con preferencia, un policarboxilato. Como policarboxilato se utiliza, preferentemente, un poliácido copolimérico, preferentemente un sulfopolímero, preferentemente un polisulfonato copolimérico, preferentemente un polisulfonato copolimérico modificado hidrofóbicamente. Los copolímeros pueden presentar dos, tres, cuatro o más unidades de monómeros diferentes. Los polisulfonatos copoliméricos preferentes contienen, además de monómero/s que contiene/n grupos ácido sulfónico, al menos un monómero del grupo de los ácidos carboxílicos insaturados.

40 Como ácido/s carboxílico/s insaturado/s se usa/n con especial preferencia ácidos carboxílicos insaturados de fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la que R^1 a R^3 independientemente entre sí se refieren a -H, -CH₃, un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno de cadena lineal o ramificado, mono- o poliinsaturado con 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos con -NH₂, -OH o -COOH tal como se ha definido anteriormente o a -COOH o -COOR⁴, en la que R⁴ es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono.

50 Ácidos carboxílicos insaturados especialmente preferentes son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α -cloroacrílico, ácido α -cianoacrílico, ácido crotónico, ácido α -fenil-acrílico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido metilmalónico, ácido sórbico, ácido cinámico o sus mezclas. Pueden usarse evidentemente también los ácidos dicarboxílicos insaturados.

En los monómeros que contienen grupos del ácido sulfónico son preferentes los de fórmula $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$, en la que R^5 a R^7 independientemente entre sí se refieren a -H, -CH₃, un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno de cadena lineal o ramificado, mono- o poliinsaturado con 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos con -NH₂, -OH o -COOH o a -COOH o -COOR⁴, en la que R⁴ es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono, y refiriéndose X a un grupo espaciador presente opcionalmente, que está seleccionado de -(CH₂)_n- con n = 0 a 4, -COO-(CH₂)_k- con k = 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- y -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-.

60 Entre estos monómeros son preferentes los de fórmulas $H_2C=CH-X-SO_3H$, $H_2C=C(CH_3)-X-SO_3H$ o $HO_3S-X-(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$, en las que R⁶ y R⁷ independientemente entre sí están seleccionados de -H, -CH₃, -CH₂CH₃-, -CH₂CH₂CH₃ y -CH(CH₃)₂ y X se refiere a un grupo espaciador presente opcionalmente, que está seleccionado de -(CH₂)_n- con n = 0 a 4, -COO-(CH₂)_k- con k = 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- y -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-.

Son monómeros que contienen grupos ácido sulfónico especialmente preferentes, a este respecto, ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propen-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometacrilamida, sulfometilmetacrilamida así como mezclas de los ácidos mencionados o sus sales solubles en agua. En los polímeros pueden estar presentes los grupos ácido sulfónico completamente o parcialmente en forma neutralizada, es decir que el átomo de hidrógeno ácido del grupo ácido sulfónico en algunos o todos los grupos ácido sulfónico puede estar sustituido por iones de metal, preferentemente iones de metal alcalinotérreo y en particular por iones sodio. De acuerdo con la invención se prefiere el uso de copolímeros parcial o completamente neutralizados que contienen grupos ácido sulfónico.

La distribución de monómeros de los copolímeros usados con preferencia de acuerdo con la invención asciende en el caso de los copolímeros que contienen solo monómeros que contienen grupos del ácido carboxílico y monómeros que contienen grupos del ácido sulfónico, preferentemente, en cada caso del 5 al 95 % en peso, de manera particularmente preferente la proporción del monómero que contiene grupos ácido sulfónico asciende a del 50 al 90 % en peso y la proporción del monómero que contiene grupos ácido carboxílico asciende a del 10 al 50 % en peso, los monómeros están seleccionados en este caso preferentemente de los mencionados anteriormente. El peso molecular de los copolímeros sulfónicos utilizados con preferencia de acuerdo con la invención puede variarse para adaptar las propiedades de los polímeros a la finalidad de uso deseada. Los agentes de limpieza preferentes están caracterizados por que los copolímeros presentan pesos moleculares de 2000 a 200 000 g·mol⁻¹, preferentemente de 4000 a 25 000 g·mol⁻¹ y en particular de 5000 a 15 000 g·mol⁻¹.

En otra forma de realización preferente, los copolímeros, aparte de monómero que contiene grupos carboxilo y monómero que contiene grupos ácido sulfónico, comprenden además al menos un monómero no iónico, preferentemente hidrófobo. Mediante el uso de estos polímeros modificados hidrófobamente pudo mejorarse en particular el rendimiento de aclarado de agentes para el lavado de la vajilla de acuerdo con la invención.

La al menos una segunda fase comprende de manera especialmente preferente, además, un copolímero aniónico, en donde como copolímero aniónico se utiliza un copolímero que comprende

- i) monómeros que contienen grupos ácido carboxílico
- ii) monómeros que contienen grupos ácido sulfónico
- iii) monómeros no iónicos, en particular monómeros hidrófobos.

Como monómeros no iónicos se utilizan con preferencia monómeros de fórmula general R¹(R²)C=C(R³)-X-R⁴, en la que R¹ a R³ independientemente entre sí se refieren a -H, -CH₃ o -C₂H₅, X se refiere a un grupo espaciador presente opcionalmente, que se selecciona de -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R⁴ se refiere a un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 22 átomos de carbono o a un resto insaturado, preferentemente resto aromático con 6 a 22 átomos de carbono.

Son monómeros no iónicos especialmente preferentes buteno, isobuteno, penteno, 3-metilbuteno, 2-metilbuteno, ciclopenteno, hexeno, hexen-1, 2-metilpenten-1, 3-metilpenten-1, ciclohexeno, metilciclopenteno, ciclohepteno, metilciclohexeno, 2,4,4-trimetilpenteno-1, 2,4,4-trimetilpenteno-2,2,3-dimetilhexeno-1, 2,4-dimetilhexeno-1, 2,5-dimetilhexeno-1, 3,5-dimetilhexeno-1, 4,4-dimetilhexano-1, etilcilcohexina, 1-octeno, α-olefinas con 10 o más átomos de carbono tal como por ejemplo 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y C₂₂-α-olefina, 2-estireno, α-metilestireno, 3-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 1-vinilnaftalina, 2-vinilnaftalina, éster metílico del ácido acrílico, éster etílico del ácido acrílico, éster propílico del ácido acrílico, éster butílico del ácido acrílico, éster pentílico del ácido acrílico, éster hexílico del ácido acrílico, éster metílico del ácido metacrílico, N-(metil)acrilamida, éster 2-etilhexílico del ácido acrílico, éster 2-etilhexílico del ácido metacrílico, N-(2-etilhexil)acrilamida, éster octílico del ácido acrílico, éster octílico del ácido metacrílico, N-(octil)acrilamida, éster laurílico del ácido acrílico, éster laurílico del ácido metacrílico, N-(lauril)acrilamida, éster estearílico del ácido acrílico, éster estearílico del ácido metacrílico, N-(estearil)acrilamida, éster behenílico del ácido acrílico, éster behenílico del ácido metacrílico y N-(behenil)acrilamida o sus mezclas, en particular ácido acrílico, acrilato de etilo, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS) así como sus mezclas.

De acuerdo con la invención, la al menos una segunda fase puede comprender también polímeros adicionales, como, por ejemplo, PEG, en particular aquellos polietilenglicoles con un peso molecular promedio entre aproximadamente 200 y 8000, entre aproximadamente 800 y 4000 g/mol, de manera especialmente preferente con un peso molecular promedio entre 1000 y 2000 g/mol, por ejemplo, alrededor de 1500 g/mol (INCI: PEG1500), que aumentan la estabilidad de la segunda fase.

La al menos una segunda fase comprende al menos un alcohol polihidroxílico. El al menos un alcohol polihidroxílico permite preparar una segunda fase no fluida, dimensionalmente estable, en de un corto tiempo de solidificación, de 15 min o menos, en particular de 10 min o menos. Los alcoholes polihidroxílicos en el sentido de la presente invención son hidrocarburos en los que dos, tres o más átomos de hidrógeno están sustituidos por grupos OH. Los grupos OH

están unidos a en cada caso diferentes átomos de carbono. Un átomo de carbono no presenta dos grupos OH. Esto difiere de los (simples) unidos. Un átomo de carbono no presenta dos grupos OH. Esto difiere de los (simples)

alcoholes en los que, en hidrocarburos, solo un átomo de hidrógeno es sustituido por un grupo OH. Los alcoholes polihidroxílicos con dos grupos OH se denominan alcanodiolos y los alcoholes polihidroxílicos con tres grupos OH se denominan alcanotriolos. Un alcohol polihidroxílico corresponde así a la fórmula general $[KW](OH)_x$, en donde KW se refiere a un hidrocarburo, que es lineal o ramificado, saturado o insaturado, sustituido o no sustituido. Una sustitución puede tener lugar, por ejemplo, con grupos -SH o -NH. Con preferencia, KW es un hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, no sustituido. A este respecto, KW comprende al menos dos átomos de carbono. El alcohol polihidroxílico comprende 2, 3 o más grupos OH ($x = 2, 3, 4 \dots$), en donde solo un grupo OH está unido a cada átomo de C del KW. De manera especialmente preferente, KW comprende de 2 a 10, es decir, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 átomos de carbono. En particular, se pueden utilizar alcoholes polihidroxílicos con $x = 2, 3$ o 4 (por ejemplo, pentaeritritol con $x = 4$). Se prefiere $X = 2$ (alcanodiol) y/o $x = 3$ (alcanotriol).

La al menos una segunda fase comprende al menos un alcanotriol y/o al menos un alcanodiol, en particular al menos un alcanotriol C_3-C_{10} y/o al menos un alcanodiol C_3-C_{10} , con preferencia al menos un alcanotriol C_3-C_8 y/o al menos un alcanodiol C_3-C_8 , especialmente al menos un alcanotriol C_3-C_6 y/o al menos un alcanodiol C_3-C_5 como alcohol polihidroxílico. Con preferencia, comprende un alcanotriol y un alcanodiol como al menos un alcohol polihidroxílico. La al menos segunda fase comprende, por lo tanto, al menos un polímero, gelatina y/o PVA, así como al menos un alcanodiol y al menos un alcanotriol, en particular un alcanotriol y un alcanodiol. Se prefiere igualmente una segunda fase que comprende al menos un polímero, en particular gelatina y/o PVA, así como un alcanodiol C_3-C_8 y un alcanotriol C_3-C_8 . Se prefiere además una segunda fase que comprende al menos un polímero, en particular gelatina y/o PVA, así como un alcanodiol C_3-C_5 y un alcanotriol C_3-C_6 .

Sorprendentemente, se ha demostrado que se pueden lograr tiempos de solidificación especialmente cortos cuando se combina un triol apropiado (alcanotriol) con un diol apropiado (alcanodiol). Las segundas fases obtenidas son además transparentes y presentan una superficie brillante, que le da una impresión visual atractiva al agente de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención. Los términos diol y alcanodiol se usan como sinónimos en el presente documento. Lo mismo sucede para triol y alcanotriol.

De acuerdo con la invención, los alcoholes polihidroxílicos no comprenden derivados, tales como éter, éster, etc. de los mismos.

La cantidad de alcohol polihidroxílico o alcoholes polihidroxílicos utilizados en las segundas fases de acuerdo con la invención se sitúa preferentemente en al menos el 45 % en peso, en particular el 55 % en peso o más. Intervalos cuantitativos preferentes son en este caso del 5 % en peso al 75 % en peso, en particular del 10 % en peso al 70 % en peso, con respecto al peso total de la segunda fase.

Se prefiere el alcanotriol C_3-C_6 glicerina y/o 2-etil-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol (también llamado 1,1,1-trimetilopropano) y/o 2-amino-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol (TRIS, trishidroximetilaminoetano).

Se prefiere especialmente el alcanotriol C_3-C_6 glicerina y/o 2-etil-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol (también llamado 1,1,1-trimetilopropano). El alcanodiol C_3-C_5 es preferentemente 1,3-propanodiol y/o 1,2-propanodiol. Sorprendentemente, se ha demostrado que la longitud de cadena del diol y, en particular, la posición de los grupos OH influyen en la transparencia de la segunda fase. Por lo tanto, preferentemente, los grupos OH del diol no están dispuestos en átomos de C inmediatamente adyacentes. En particular, hay tres o cuatro átomos de carbono entre los dos grupos OH del diol, en particular 3 átomos de carbono. Se prefiere especialmente el diol 1,3-propanodiol. Sorprendentemente, se ha demostrado que con mezclas que comprenden glicerina y 1,3-propanodiol y/o 1,2-propanodiol se pueden lograr resultados particularmente buenos. De manera especialmente preferente, la segunda fase comprende gelatina, glicerina y 1,3-propanodiol o gelatina, 1,1,1-trimetilopropano y 1,3-propanodiol. En este caso, dentro de un tiempo de solidificación de 10 minutos o menos, puede lograrse una consistencia no fluida, dimensionalmente estable a temperatura ambiente, que permanece dimensionalmente estable incluso después de un tiempo de almacenamiento prolongado. La fase correspondiente también es transparente y presenta una superficie brillante. Por lo tanto, una segunda fase especialmente preferente comprende gelatina o PVA como polímero y 1,3-propanodiol y glicerina o 1,1,1-trimetilopropano como alcoholes polihidroxílicos.

Si la segunda fase comprende un alcanotriol, especialmente glicerina o 1,1,1-trimetilopropano, la proporción de alcanotriol, especialmente glicerina o 1,1,1-trimetilopropano, con respecto al peso total de la segunda fase, es con preferencia del 5 % en peso al 70 % en peso, en particular del 10 % en peso al 65 % en peso, especialmente 20 % en peso al 40 % en peso.

Si la segunda fase comprende, dado el caso, varios alcanotriol(es), la proporción total de alcanotriol(es), con respecto al peso total de la segunda fase, es con preferencia del 5 % en peso al 70 % en peso, en particular del 10 % en peso al 65 % en peso, especialmente 20 % en peso al 40 % en peso.

Si la glicerina está contenida como alcanotriol en la segunda fase, la proporción de glicerina, con respecto al peso total

de la segunda fase, es con preferencia del 5 % en peso al 70 % en peso, en particular del 10 % en peso al 65% en peso, especialmente 20 % en peso al 40 % en peso.

5 Si el 1,1,1-trimetilolpropano está contenido en la segunda fase, la proporción de 1,1,1-trimetilolpropano, con respecto al peso total de la segunda fase, es con preferencia del 5 % en peso al 70 % en peso, en particular del 10 % en peso al 65% en peso, especialmente 20 % en peso al 40 % en peso. Si hay 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol

10 Si hay 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol en la segunda fase, la proporción de 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol, con respecto al peso total de la segunda fase, es con preferencia del 5 % en peso al 70 % en peso, en particular del 10 % en peso al 65% en peso, especialmente 20 % en peso al 40 % en peso.

15 Si hay, dado el caso, varios alcanodiolos en la segunda fase, la proporción de alcanodiolos, con respecto al peso total de la segunda fase, es con preferencia del 5 % en peso al 70 % en peso, en particular del 10 % en peso al 65% en peso, especialmente 20 % en peso al 40 % en peso.

20 Si la segunda fase comprende un alcanodiol, en particular 1,3-propanodiol, la proporción de alcanodiol, en particular 1,3-propanodiol, con respecto al peso total de la segunda fase, es con preferencia del 5 % en peso al 70 % en peso, en particular del 10 % en peso al 65% en peso, especialmente del 20 % en peso al 45 % en peso. Si está contenido 1,3-propanodiol en la segunda fase, la proporción de 1,3-propanodiol es, con respecto al peso total de la segunda fase, en particular del 10 % en peso al 65% en peso, especialmente del 20 % en peso al 45 % en peso.

25 Se prefiere una segunda fase que contenga del 20 al 45 % en peso de 1,3-propanodiol y del 10 % en peso al 65 % en peso de 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol, en cada caso con respecto al peso total de la segunda fase. También se prefiere una segunda fase que contenga del 20 al 45 % en peso de 1,3-propanodiol y del 10 % en peso al 65 % en peso de 1,1,1-trimetilolpropano, en cada caso con respecto al peso total de la segunda fase. Se prefiere especialmente una segunda fase que contenga del 20 al 45 % en peso de 1,3-propanodiol y del 10 % en peso al 65% en peso de glicerina, en cada caso con respecto al peso total de la segunda fase.

30 Se ha demostrado que, en estos intervalos, es posible una solidificación rápida a 20 °C de una segunda fase, y que las fases obtenidas sean estables en almacenamiento y transparentes. En particular, la proporción de glicerina tiene un efecto sobre el tiempo de curado.

35 Si la al menos una segunda fase de acuerdo con la invención presenta un alcanotriol C₃-C₆ y un alcanodiol C₃-C₅, la relación en peso es preferentemente de 3:1 a 2:1. En particular, la relación en peso es de 2:1, si hay contenida glicerina y 1,3-propanodiol como alcoholes polihidroxílicos. Sorprendentemente, se ha demostrado que, con estas relaciones en peso, en cortos tiempos de solidificación a 20 °C de 10 minutos o menos, pueden obtenerse segundas fases estables en almacenamiento, brillantes y transparentes.

40 El agente de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención comprende preferentemente al menos un tensioactivo. Este tensioactivo está seleccionado del grupo de los tensioactivos aniónicos, no iónicos y catiónicos. El agente de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención también puede contener mezclas de varios tensioactivos seleccionados del mismo grupo.

45 De acuerdo con la invención, la al menos una primera fase y la al menos una segunda fase comprenden en cada caso al menos un tensioactivo. Sin embargo, también es posible que solo la al menos una primera fase o solo la al menos una segunda fase comprendan al menos un tensioactivo. Si ambas fases incluyen un tensioactivo, preferentemente serán tensioactivos diferentes entre sí. Sin embargo, también es posible que la primera y la segunda fase presenten el mismo tensioactivo o los mismos tensioactivos. Las al menos una primera y/o segunda fases de acuerdo con la invención contienen preferentemente al menos un tensioactivo no iónico. Como tensioactivos no iónicos pueden emplearse todos los tensioactivos no iónicos conocidos por el experto en la materia. Con preferencia, se emplean tensioactivos no iónicos de débil formación de espuma, en particular tensioactivos no iónicos de débil formación de espuma alcoxilados, sobre todo etoxilados. Estos se especifican con más detalle a continuación.

55 Son tensioactivos no iónicos adecuados, por ejemplo, los alquilglucósidos de fórmula general RO(G)_x en la que R corresponde a una cadena primaria de cadena lineal o ramificada con metilo, en particular un resto alifático ramificado con metilo en la posición 2 con de 8 a 22, preferentemente de 12 a 18 átomos de C, y G es el símbolo que significa una unidad glucosídica con 5 o 6 átomos de carbono, preferentemente glucosa. El grado de oligomerización x, que indica la distribución de monoglucósidos y oligoglucósidos, es un número cualquiera entre 1 y 10; x se encuentra preferentemente de 1,2 a 1,4.

60 Otra clase de tensioactivos no iónicos empleados con preferencia, que se emplean o bien como el único tensioactivo no iónico o bien en combinación con otros tensioactivos no iónicos, son ésteres alquílicos de ácido graso alcoxilados, preferentemente etoxilados o etoxilados y propoxilados, preferentemente con de 1 a 4 átomos de carbono en la cadena de alquilo.

65 También pueden emplearse tensioactivos no iónicos del tipo de los óxidos de amina, por ejemplo, óxido de N-

cocoalquil-N,N-dimetilamina y óxido de N-seboalquil-N,N-dihidroxiethylamina, y de las alcanolamidas de ácido graso. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos asciende preferentemente a no más que la de los alcoholes grasos etoxilados, en particular no más de la mitad de ellos.

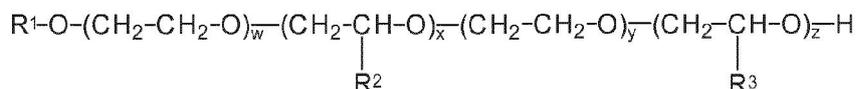
5 Otros tensioactivos adecuados son las amidas de ácido polihidroxi-graso conocidas como PHFA. Con particular preferencia, los agentes de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención, en particular agentes de limpieza para el lavado a máquina de la vajilla, contienen tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados. Como tensioactivos no iónicos se utilizan preferentemente alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados, en particular primarios, con preferentemente de 8 a 18 átomos de C y un promedio de 1 a 12 moles de óxido de etileno (OE) por mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede ser lineal o preferentemente ramificado con metilo en posición 2 o puede contener restos lineales y ramificados con metilo en mezcla, tal como se encuentran habitualmente en restos oxoalcohol. En particular, se prefieren, sin embargo, etoxilados de alcohol con restos lineales de alcoholes de origen nativo con de 12 a 18 átomos de C, por ejemplo, de alcohol de coco, de palma, graso de sebo u oleílico, y en promedio de 2 a 8 moles de OE por mol de alcohol. Entre los alcoholes etoxilados preferentes se encuentran, por ejemplo, alcoholes C₁₂₋₁₄ con 3 OE o 4 OE, alcohol C₈₋₁₁ con 7 OE, alcoholes C₁₃₋₁₅ con 3 OE, 5 OE, 7 OE u 8 OE, alcoholes C₁₂₋₁₈ con 3 OE, 5 OE o 7 OE y mezclas de los mismos, tales como mezclas de alcohol C₁₂₋₁₄ con 3 OE y alcohol C₁₂₋₁₈ con 5 OE.

Los etoxilados de alcohol preferentes presentan una distribución de homólogos estrecha (*narrow range ethoxylates*, NRE). Además de estos tensioactivos no iónicos, también pueden emplearse alcoholes grasos con más de 12 OE. Ejemplos de ello son alcohol graso de sebo con 14 OE, 25 OE, 30 OE o 40 OE.

Con particular preferencia se utilizan los tensioactivos no iónicos etoxilados, obtenidos a partir de monohidroxi-alcanoles C₆₋₂₀ o alquifenoles C₆₋₂₀ o alcoholes grasos C₁₆₋₂₀ y más de 12 moles, preferentemente más de 15 moles y en particular más de 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Se obtiene un tensioactivo no iónico especialmente preferente a partir de un alcohol graso de cadena lineal con de 16 a 20 átomos de carbono (alcohol C₁₆₋₂₀), preferentemente un alcohol C₁₈ y al menos 12 moles, preferentemente al menos 15 moles y en particular al menos 20 moles de óxido de etileno. Entre estos, se prefieren especialmente los denominados "narrow range ethoxylates".

Los tensioactivos que se deben emplear con preferencia proceden de los grupos de los tensioactivos no iónicos alcoxilados, en particular de los alcoholes primarios etoxilados y mezclas de estos tensioactivos con tensioactivos formados estructuralmente de forma más complicada, tales como polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (tensioactivos de (OP/OE/OP)). Tales tensioactivos no iónicos de (OP/OE/OP) se caracterizan además por un buen control de espuma.

En el marco de la presente invención, han demostrado ser especialmente preferentes como tensioactivos no iónicos los tensioactivos no iónicos de débil formación espuma, que presentan unidades alternas de óxido de etileno y de óxido de alquileo. Entre los mismos se prefieren a su vez tensioactivos con bloques de OE-OA-OE-OA, estando unidos en cada caso de uno a diez grupos OE u OA entre sí, antes de que siga un bloque de los respectivamente otros grupos. En este caso se prefieren tensioactivos no iónicos de la fórmula general



45 en la que R¹ se refiere a un resto alquilo o alquenido C₆₋₂₄ de cadena lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado; cada grupo R² o R³ está seleccionado independientemente entre sí de -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, CH(CH₃)₂ y los índices w, x, y, z se refieren independientemente entre sí a números enteros de 1 a 6.

Los tensioactivos no iónicos preferentes de la fórmula anterior se pueden preparar mediante métodos conocidos a partir de los alcoholes correspondientes R¹-OH y óxido de etileno o alquileo. El resto R¹ en la fórmula anterior puede variar en función del origen del alcohol. Si se utilizan fuentes nativas, el resto R¹ tiene un número par de átomos de carbono y generalmente no está ramificado, siendo preferidos los restos lineales de alcoholes de origen nativo con de 12 a 18 átomos de carbono, por ejemplo, de alcohol de coco, de palma, de grasa de sebo u oleílico. Los alcoholes accesibles a partir de fuentes sintéticas son, por ejemplo, los alcoholes Guerbet o mezclas de restos ramificados con metilo o lineales y ramificados con metilo en la posición 2, tal como se encuentran habitualmente en restos oxoalcohol. Independientemente del tipo de alcohol utilizado para preparar los tensioactivos no iónicos contenidos en los agentes, se prefieren los tensioactivos no iónicos en los que R¹ en la fórmula anterior se refiere a un resto alquilo con de 6 a 24, preferentemente de 8 a 20, de manera especialmente preferente de 9 a 15 y en particular de 9 a 11 átomos de carbono.

60 Como una unidad de óxido de alquileo contenida en los tensioactivos no iónicos preferentes de manera alterna con la unidad de óxido de etileno, se considera, en particular, el óxido de butileno además del óxido de propileno. Sin embargo, también son adecuados otros óxidos de alquileo, en los que R² o R³ se seleccionan independientemente entre sí a partir de -CH₂CH₂-CH₃ o -CH(CH₃)₂. Con preferencia se utilizan tensioactivos no iónicos de la fórmula en los

que R² o R³ se refieren a un resto -CH₃, w y x se refieren, independientemente entre sí, a valores de 3 o 4 e y y z se refieren, independientemente entre sí, a valores de 1 o 2.

Otros tensioactivos no iónicos de la primera fase utilizados con preferencia son los tensioactivos no iónicos de la fórmula general R¹O(AlkO)_xM(OAlk)_yOR², en donde

R¹ y R² se refieren, independientemente entre sí, a un resto alquilo ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, dado el caso hidroxilado con de 4 a 22 átomos de carbono; Alk se refiere a un resto alquilo ramificado o no ramificado con de 2 a 4 átomos de carbono; x e y se refieren, independientemente entre sí, a valores de entre 1 y 70; y M se refiere a un resto alquilo del grupo CH₂, CHR³, CR³R⁴, CH₂CHR³ y CHR³CHR⁴, en donde R³ y R⁴ se refieren, independientemente entre sí, a un resto alquilo ramificado o no ramificado, saturado o insaturado con de 1 a 18 átomos de carbono.

Se prefieren en este caso tensioactivos no iónicos de la fórmula general R¹-CH(OH)CH₂-O(CH₂CH₂O)_xCH₂CHR(OCH₂CH₂)_y-CH₂CH(OH)-R², en donde R, R¹ y R² se refieren, independientemente entre sí, a un resto alquilo o resto alqueno con de 6 a 22 átomos de carbono; x e y se refieren, independientemente entre sí, a valores de entre 1 y 40.

Se prefieren en este caso, en particular, compuestos de la fórmula general R¹-CH(OH)CH₂-O(CH₂CH₂O)_xCH₂CHR(OCH₂CH₂)_yO-CH₂CH(OH)-R²,

en los que R se refiere a un radical alquilo lineal, saturado, con de 8 a 16 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 14 átomos de carbono y n y m presentan, independientemente entre sí, valores de 20 a 30. Correspondientes compuestos pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de alquildioles HO-CHR-CH₂-OH con óxido de etileno, realizándose a continuación una reacción con un alquilepóxido para el cierre de las funciones OH libres con formación de un dihidroxiéter.

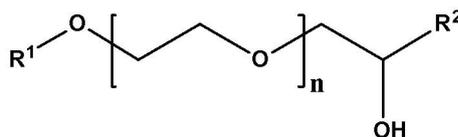
Son tensioactivos no iónicos preferentes en este caso todos los de la fórmula general R¹-CH(OH)CH₂O-(AO)_w-(AO)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R², en la que

- R¹ se refiere a un resto alquilo o alqueno C₆₋₂₄ de cadena lineal o ramificado, saturado o mono o poliinsaturado;
- R² se refiere a hidrógeno o a un resto hidrocarburo lineal o ramificado con de 2 a 26 átomos de carbono;
- A, A', A'' y A''' se refieren, independientemente entre sí, a un resto del grupo -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃),
- w, x, y y z se refieren a valores entre 0,5 y 120, en donde x, y y/o z también pueden ser 0.

Gracias a la adición de los tensioactivos no iónicos que se han mencionado anteriormente de la fórmula general R¹-CH(OH)CH₂O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R², a continuación denominados también "hidroxiéteres mixtos", puede mejorarse significativamente de manera sorprendente el rendimiento de limpieza de preparaciones de acuerdo con la invención y en concreto tanto en comparación con un sistema libre de tensioactivos así como en comparación con sistemas que contienen tensioactivos no iónicos alternativos, por ejemplo del grupo de los alcoholes grasos polialcoxilados.

Mediante el uso de estos tensioactivos no iónicos con uno o varios grupos hidroxilo libres en uno o ambos restos alquilo terminales puede mejorarse significativamente la estabilidad de las enzimas contenidas en las preparaciones de agentes de limpieza de acuerdo con la invención.

Se prefieren en particular los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) protegidos con grupo terminal que, de acuerdo con la siguiente fórmula,



aparte de un resto R¹, que se refiere a restos hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 2 a 30 átomos de carbono, con preferencia con de 4 a 22 átomos de carbono, además presenta un resto hidrocarburo R² lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático con de 1 a 30 átomos de carbono, en donde x se refiere a valores entre 1 y 90, con preferencia a valores entre 10 y 80 y en particular a valores entre 20 y 60. Son especialmente preferentes los tensioactivos de la fórmula anterior en los que R¹ se refiere a C₇ a C₁₃, n a un número entero de 16 a 28 y R² a C₈ a C₁₂.

Son especialmente preferentes los tensioactivos de la fórmula R¹O[CH₂CH(CH₃)O]_x[CH₂CH₂O]_yCH₂CH(OH)R², en la que R¹ se refiere a un resto hidrocarburo alifático, lineal o ramificado, con de 4 a 18 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R² se refiere a un resto hidrocarburo lineal o ramificado con de 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y x se refiere a valores entre 0,5 y 1,5 así como y a un valor de al menos 15. Al grupo de estos tensioactivos

no iónicos pertenecen, por ejemplo, los éteres de alcohol graso $C_{2-26}-(OP)_1-(OE)_{15-40}$ -2-hidroxiálquilo, en particular también los éteres de alcohol graso $C_{8-10}-(OP)_1-(OE)_{22}$ -2-hidroxi decilo.

Se prefieren especialmente, además, los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) protegidos con grupo terminal de fórmula $R^1O[CH_2CH_2O]_x[CH_2CH(R^3)O]_yCH_2CH(OH)R^2$,

en la que R^1 y R^2 se refieren independientemente entre sí a un resto hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado con de 2 a 26 átomos de carbono, R^3 independientemente entre sí está seleccionado de $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, preferentemente, no obstante, se refiere a $-CH_3$, así como x e y independientemente entre sí se refieren a valores entre 1 y 32, siendo muy especialmente preferentes tensioactivos no iónicos con $R^3 = -CH_3$ y valores para x de 15 a 32 e y de 0,5 y 1,5.

Son otros tensioactivos no iónicos que pueden usarse de manera preferente los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) protegidos con grupo terminal de fórmula $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$,

en la que R^1 y R^2 se refieren a restos hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, con de 1 a 30 átomos de carbono, R^3 se refiere a H o a un resto metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x se refiere a valores entre 1 y 30, k y j se refieren a valores entre 1 y 12, preferentemente entre 1 y 5. Cuando el valor x es > 2 , cada R^3 en la fórmula anterior $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$ puede ser diferente. R^1 y R^2 son preferentemente restos hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, con de 6 a 22 átomos de carbono, siendo especialmente preferentes restos con de 8 a 18 átomos de C. Para el resto R^3 se prefieren en particular H, $-CH_3$ o $-CH_2CH_3$. Los valores especialmente preferentes para x se sitúan en el intervalo de 1 a 20, en particular de 6 a 15.

Como se describió anteriormente, cada R^3 en la fórmula anterior puede ser diferente en caso de que x sea > 2 . En este sentido, la unidad de óxido de alquileo puede variar en los corchetes. Si x se refiere, por ejemplo, a 3, el resto R^3 puede seleccionarse para formar unidades de óxido de etileno ($R^3 = H$) u óxido de propileno ($R^3 = CH_3$), que se pueden unir en cualquier orden, por ejemplo $(OE)(OP)(OE)$, $(OE)(OE)(OP)$, $(OE)(OE)(OE)$, $(OP)(OE)(OP)$, $(OP)(OP)(OE)$ y $(OP)(OP)(OP)$. El valor 3 para x se ha seleccionado en este caso a modo de ejemplo y puede ser bastante mayor, aumentando la anchura de variación con valores crecientes de x e incluyendo por ejemplo una gran cantidad de grupos (OE) en combinación en una reducida cantidad de grupos (OP) o viceversa.

Los alcoholes poli(oxialquilados) protegidos con grupo terminal especialmente preferentes de la fórmula anterior presentan valores de $k = 1$ y $j = 1$, de modo que se simplifica la fórmula anterior a $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$. En la fórmula mencionada en último lugar, R^1 , R^2 y R^3 son como se ha definido anteriormente y x se refiere a números del 1 al 30, con preferencia del 1 al 20 y en particular del 6 al 18. Son especialmente preferentes tensioactivos en los que los restos R^1 y R^2 presentan de 9 a 14 átomos de C, R^3 se refiere a H y x adopta valores de 6 a 15. Finalmente, han demostrado ser especialmente eficaces los tensioactivos no iónicos de fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$, en la que

- R^1 se refiere a un resto alquilo o alquenilo C_{6-24} de cadena lineal o ramificado, saturado o mono o poliinsaturado;
- R^2 se refiere a un resto hidrocarburo lineal o ramificado con de 2 a 26 átomos de carbono;
- A se refiere a un resto del grupo CH_2CH_2 , $CH_2CH_2CH_2$, $CH_2CH(CH_3)$, preferentemente a CH_2CH_2 , y
- w se refiere a valores entre 1 y 120, con preferencia de 10 a 80, en particular 20 a 40.

Al grupo de estos tensioactivos no iónicos pertenecen por ejemplo los éteres de alcohol graso $C_{4-22}-(OE)_{10-80}$ -2-hidroxiálquilo, en particular también los éteres de alcohol graso $C_{8-12}-(OE)_{22}$ -2-hidroxi decilo y los éteres de alcohol graso $C_{4-22}-(OE)_{40-80}$ -2-hidroxiálquilo.

La al menos una primera y/o la al menos una segunda fase contiene, con preferencia, al menos un tensioactivo no iónico, preferentemente un tensioactivo no iónico del grupo de los hidroéteres mixtos, en donde la proporción en peso del tensioactivo no iónico en el peso total de la segunda fase es preferentemente del 0,5 % en peso al 30 % en peso, con preferencia del 5 % en peso al 25 % en peso y en particular del 10 % en peso al 20 % en peso.

En una forma de realización preferente adicional, el tensioactivo no iónico de la primera y/o segunda fase se selecciona de tensioactivos no iónicos de la fórmula general $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, en la que R^1 y R^2 se refieren independientemente entre sí a un resto alquilo o resto alquenilo con de 4 a 22 átomos de carbono; R^3 y R^4 se refieren independientemente entre sí a H o a un radical alquilo o radical alquenilo con de 1 a 18 átomos de carbono y x e y se refieren independientemente entre sí a valores entre 1 y 40.

Se prefieren en este caso, en particular, compuestos de la fórmula general $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, en la que R^3 y R^4 se refieren a H y los índices x e y adoptan independientemente entre sí valores de 1 a 40, preferentemente de 1 a 15.

Son especialmente preferentes, en particular, compuestos de fórmula general $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, en la que los restos R^1 y R^2 independientemente entre sí representan restos alquilo saturados con 4 a 14 átomos de carbono y los índices x e y independientemente entre sí adoptan valores de 1 a 15 y en particular de 1 a 12.

Además, se prefieren los compuestos de fórmula general $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, en la que uno de los restos R^1 y R^2 está ramificado. Se prefieren muy especialmente compuestos de fórmula general $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, en la que los índices x e y independientemente entre sí adoptan valores de 8 a 12.

5 Las longitudes de la cadena C indicadas, así como los grados de etoxilación o alcoxilación de los tensioactivos no iónicos representan valores medios estadísticos, que pueden ser un número entero o una fracción para un producto específico. Debido al procedimiento de preparación, los productos comerciales de las fórmulas mencionadas generalmente no consisten en un representante individual, sino en mezclas, por lo que tanto la longitud de la cadena C como los grados de etoxilación o alcoxilación pueden dar como resultado valores medios y fracciones resultantes.

Por supuesto, los tensioactivos no iónicos mencionados anteriormente no solo pueden usarse como sustancias individuales, sino también como una mezcla tensioactiva de dos, tres, cuatro o más tensioactivos.

15 Son particularmente preferentes en la al menos una primera fase los tensioactivos no iónicos que presentan un punto de fusión por encima de la temperatura ambiente. El tensioactivo o tensioactivos no iónicos con un punto de fusión por encima de 20 °C, preferentemente por encima de 25 °C, de forma particularmente preferente entre 25 y 60 °C y en particular entre 26,6 y 43,3 °C, son particularmente preferidos.

20 Tensioactivos no iónicos adecuados, que tienen puntos de fusión o ablandamiento en el intervalo de temperatura mencionado, son, por ejemplo, tensioactivos no iónicos de débil formación de espuma, que pueden ser sólidos o muy viscosos a temperatura ambiente. Si se usan tensioactivos no iónicos que son muy viscosos a temperatura ambiente, entonces es preferible que estos presenten una viscosidad por encima de 20 Pa·s, preferentemente por encima de 35 Pa·s y en particular por encima de 40 Pa·s. También se prefieren tensioactivos no iónicos que tienen una consistencia cerosa a temperatura ambiente.

El tensioactivo no iónico que es sólido a temperatura ambiente tiene preferentemente unidades de óxido de propileno (OP) en la molécula. Tales unidades de OP preferentemente constituyen hasta el 25 % en peso, de manera especialmente preferente hasta el 20 % en peso y en particular hasta el 15 % en peso del peso molecular total del tensioactivo no iónico. Son tensioactivos no iónicos particularmente preferentes los monohidroalcanoles etoxilados o los alquilfenoles, que adicionalmente presentan unidades de copolímero de bloque de polioxietileno-polioxipropileno. La parte de alcohol o alquilfenol de tales moléculas tensioactivas no iónicas constituye a este respecto, preferentemente, más del 30 % en peso, de manera especialmente preferente más del 50 % en peso y en particular más del 70 % en peso del peso molecular total de tales tensioactivos no iónicos. Los agentes preferentes están caracterizados por que contienen tensioactivos no iónicos etoxilados y propoxilados, en los que las unidades de óxido de propileno en la molécula constituyen hasta el 25 % en peso, con preferencia hasta el 20 % en peso y en particular hasta el 15 % en peso del peso molecular total del tensioactivo no iónico.

40 Otros tensioactivos no iónicos con puntos de fusión por encima de la temperatura ambiente que se usan de manera especialmente preferente en la primera fase contienen del 40 al 70 % de una mezcla de polímeros de bloque de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno, el 75 % en peso de un copolímero de bloque invertido de polioxietileno y polioxipropileno con 17 moles de óxido de etileno y 44 moles de óxido de propileno y el 25 % en peso de un copolímero de bloque de polioxietileno y polioxipropileno, iniciado con trimetilopropano y que contiene 24 moles de óxido de etileno y 99 moles de óxido de propileno por mol de trimetilopropano.

45 En una forma de realización preferente, la proporción en peso del tensioactivo no iónico en el peso total de la primera fase es del 0,1 al 20 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,5 al 15 % en peso, en particular del 2,5 al 10 % en peso.

50 Todas las sustancias con actividad superficial aniónicas son adecuadas como tensioactivos aniónicos en los agentes para el lavado de la vajilla. Estas se caracterizan por un grupo aniónico solubilizador en agua, tal como, por ejemplo, un grupo carboxilato, sulfato, sulfonato o fosfato y un grupo alquilo lipofílico con aproximadamente de 8 a 30 átomos de carbono. Además, en la molécula pueden estar incluidos grupos glicol o poliglicol éter, éster, éter y amida así como grupos hidroxilo. Los tensioactivos aniónicos adecuados están presentes, preferentemente, en forma de sales de sodio, potasio y amonio, así como de mono, di y trialcanolamonio con de 2 a 4 átomos de carbono en el grupo alcohol, aunque también pueden servir como contraiones el zinc, el manganeso(II), el magnesio, el calcio o sus mezclas.

55 Son tensioactivos aniónicos preferentes los alquilsulfatos, los alquilpoliglicol éter sulfatos y ácidos étercarboxílicos con de 10 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y hasta 12 grupos glicol éter en la molécula.

60 En lugar de los tensioactivos mencionados o junto con ellos, también es posible usar tensioactivos catiónicos y/o anfóteros, tales como betaínas o compuestos de amonio cuaternario. Sin embargo, es preferible que no se utilicen tensioactivos catiónicos y/o anfóteros.

65 Los tensioactivos influyen en la opacidad de la segunda fase. En otra forma de realización igualmente preferente, la segunda fase está, por lo tanto, libre de tensioactivos, en particular de tensioactivos no iónicos.

Los agentes de lavado o de limpieza preferentes de acuerdo con la invención están caracterizados, además, por que en la al menos una primera fase y/o la al menos una segunda fase, en particular en la primera fase, contienen menos del 1,0 % en peso y, en particular, no contienen tensioactivos aniónicos, dado que la adición de tensioactivos aniónicos ha demostrado ser desventajosa en cuanto a las propiedades de fase, en particular su dureza, friabilidad (comportamiento de abrasión) y comportamiento de reendurecimiento.

Sustancias que también sirven como ingredientes de productos cosméticos se denominan continuación, dado el caso, conforme a la Nomenclatura Internacional de Ingredientes Cosméticos (INCI). Los compuestos químicos tienen una denominación INCI en inglés. La denominación INCI puede tomarse del "International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook", 7.^a edición (1997), publicado por The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association (CTFA), Washington D.C. (EE. UU.). La indicación CAS significa que la siguiente secuencia de números es una denominación del Chemical Abstracts Service.

Además de los tensioactivos, la al menos una segunda fase también puede presentar azúcares. De acuerdo con la invención, los azúcares incluyen monosacáridos, disacáridos y oligosacáridos. La segunda fase comprende preferentemente disacáridos, en particular sacarosa. La proporción de sacarosa es del 0 % al 30 % en peso, en particular del 5 % en peso al 25 % en peso, de manera especialmente preferente del 10 % en peso al 20 % en peso, con respecto al peso de la segunda fase. En cantidades superiores, el azúcar no se disuelve completamente en la segunda fase y conduce a una turbidez de la misma. Al usar azúcares, en particular en una proporción del 10 % en peso al 15 % en peso, se reduce la generación de humedad y se mejora así la adherencia a la al menos una primera fase.

El uso de sustancias adyuvantes (sustancias de soporte) como los silicatos, los silicatos de aluminio (especialmente las zeolitas), sales de ácidos orgánicos di- y policarboxílicos y mezclas de estas sustancias, preferentemente sustancias adyuvantes solubles en agua, puede ser ventajoso.

En una forma de realización preferente de acuerdo con la invención se prescinde del uso de fosfatos (también polifosfatos) en gran medida o por completo. El agente contiene en esta forma de realización preferentemente menos del 5 % en peso, de manera especialmente preferente menos del 3 % en peso, en particular menos del 1 % en peso de fosfato(s). De manera especialmente preferente, el agente en esta forma de realización está completamente libre de fosfato, es decir, los agentes contienen menos del 0,1 % en peso de fosfato(s).

Las sustancias de soporte incluyen en particular carbonatos, citratos, fosfonatos, sustancias de soporte orgánicas y silicatos. La proporción en peso de las sustancias de soporte totales en el peso total de agentes de acuerdo con la invención es preferentemente del 15 al 80 % en peso y en particular del 20 al 70 % en peso.

Son sustancias de soporte orgánicas adecuadas de acuerdo con la invención, por ejemplo, los ácidos policarboxílicos (policarboxilatos) que se pueden usar en forma de sus sales de sodio, entendiéndose por ácidos policarboxílicos los ácidos carboxílicos que contienen más de una, en particular de dos a ocho funciones ácido, con preferencia de dos a seis, en particular dos, tres, cuatro o cinco funciones ácido en toda la molécula. Son ácidos policarboxílicos preferentes, por lo tanto, los ácidos dicarboxílicos, ácidos tricarboxílicos, ácidos tetracarboxílicos y ácidos pentacarboxílicos, en particular ácidos di-, tri- y tetracarboxílicos. A este respecto, los ácidos policarboxílicos también pueden contener otros grupos funcionales, como por ejemplo grupos hidroxilo o amino. Por ejemplo, estos son ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos sacáricos (con preferencia ácidos aldáricos, por ejemplo ácido galactárico y ácido glucárico), ácidos aminocarboxílicos, en particular ácidos aminodicarboxílicos, ácidos aminotricarboxílicos, ácidos aminotetracarboxílicos como, por ejemplo, el ácido nitrilotriacético (NTA), ácido glutamin-N,N-diacético (también conocido como ácido N,N-bis(carboximetil)-L-glutámico o GLDA), ácido metilglucindiacético (MGDA) y sus derivados y sus mezclas. Son sales preferidas las sales de los ácidos policarboxílicos tales como ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido tartárico, GLDA, MGDA y sus mezclas.

También son adecuados como sustancias de soporte orgánicas los policarboxilatos poliméricos (polímeros orgánicos con una gran cantidad de (en particular, más de diez) funciones carboxilato en la macromolécula), poliaspartatos, poliactetales y dextrinas.

Además de su acción de soporte, los ácidos libres también tienen la propiedad de ser un componente acidificante. En particular cabe mencionarse en este caso ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico y mezclas discrecionales de los mismos.

Agentes de lavado o de limpieza particularmente preferentes de acuerdo con la invención, en particular agentes para el lavado de la vajilla, preferentemente agentes para el lavado a máquina de la vajilla, contienen como una de sus sustancias de soporte esenciales una o más sales de ácido cítrico, es decir citrato. Estas están contenidas preferentemente en una proporción del 2 al 40 % en peso, en particular del 5 al 30 % en peso, especialmente del 7 al 28 % en peso, de manera especialmente preferente del 10 al 25 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 15 al 20 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente.

5 También es particularmente preferente el uso de carbonato(s) y/o hidrogenocarbonato(s), preferentemente carbonato(s) alcalino(s), de manera especialmente preferente, carbonato de sodio (sosa), en cantidades del 2 al 50 % en peso, preferentemente del 4 al 40 % en peso y en particular del 10 al 30 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 10 al 24 % en peso, en cada caso con respecto al peso del agente.

10 Agentes de lavado o de limpieza particularmente preferentes de acuerdo con la invención, en particular agentes para el lavado de la vajilla, preferentemente agentes para el lavado a máquina de la vajilla, están caracterizados por que contienen al menos dos sustancias de soporte del grupo de los silicatos, fosfonatos, carbonatos, ácidos aminocarboxílicos y citratos, en donde la proporción en peso de estas sustancias de soporte, con respecto al peso total del agente de limpieza de acuerdo con la invención, es con preferencia del 5 al 70 % en peso, preferentemente del 15 al 60 % en peso y en particular del 20 al 50 % en peso. La combinación de dos o más sustancias de soporte del grupo mencionado anteriormente ha demostrado ser ventajosa para el rendimiento de limpieza y aclarado de agentes de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención, en particular agentes para el lavado de la vajilla, preferentemente agentes para el lavado a máquina de la vajilla. Aparte de las sustancias de soporte mencionadas aquí, también pueden estar incluidos una o más sustancias de soporte distintas.

20 Los agentes de lavado o de limpieza preferentes, en particular agentes para el lavado de la vajilla, preferentemente agentes para el lavado a máquina de la vajilla, están caracterizados por una combinación de sustancias de soporte de citrato y carbonato y/o hidrogenocarbonato. En una forma de realización muy especialmente preferente de acuerdo con la invención se usa una mezcla de carbonato y citrato, en donde la cantidad de carbonato es preferentemente del 5 al 40 % en peso, en particular del 10 al 35 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 15 al 30 % en peso y la cantidad de citrato es preferentemente del 5 al 35 % en peso, en particular del 10 al 25 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 15 al 20 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total del agente de limpieza, siendo la cantidad total de estas dos sustancias de soporte preferentemente del 20 al 65 % en peso, en particular del 25 al 60 % en peso, con preferencia del 30 al 50 % en peso. Además, también pueden estar incluidos uno o más sustancias de soporte adicionales.

30 Los agentes de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención, en particular agentes para el lavado de la vajilla, preferentemente agentes para el lavado a máquina de la vajilla, puede contener en particular fosfonatos como sustancia de soporte adicional. Como compuesto de fosfonato se usa preferentemente un fosfonato de hidroxialcano y/o de aminoalcano. Entre los fosfonatos de hidroxialcano tiene especial importancia el 1,1-difosfonato de 1-hidroxietano (HEDP). Como fosfonatos de aminoalcano se consideran preferentemente fosfonato de etilendiamintetrametileno (EDTMP), fosfonato de dietilentriaminpentametileno (DTPMP) así como sus homólogos superiores. Los fosfonatos están contenidos en agentes de acuerdo con la invención preferentemente en cantidades del 0,1 al 10 % en peso, en particular en cantidades del 0,5 al 8 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 2,5 al 7,5 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente.

40 Se prefiere particularmente el uso combinado de citrato, (hidrogeno)carbonato y fosfonato. Estos pueden usarse en las cantidades mencionadas anteriormente. En particular, con esta combinación, se utilizan cantidades, en cada caso con respecto al peso total del agente, del 10 al 25 % en peso de citrato, del 10 a 30 % en peso de carbonato (o hidrogenocarbonato), así como del 2,5 al 7,5 % en peso de fosfonato.

45 Otros agentes de lavado o de limpieza especialmente preferentes, en particular agentes para el lavado de la vajilla, preferentemente agentes para el lavado a máquina de la vajilla, están caracterizados por que, además de citrato y (e hidrogeno)carbonato así como, dado el caso, fosfonato, contienen al menos otra sustancia de soporte libre de fósforo. En particular, esta se selecciona de los ácidos aminocarboxílicos, seleccionándose la sustancia de soporte libre de fósforo adicional preferentemente del ácido metilglicindiacético (MGDA), diacetato de ácido glutámico (GLDA), diacetato de ácido aspártico (ASDA), hidroxietiliminodiacetato (HEIDA), iminodisuccinato (IDS) y disuccinato de etilendiamina (EDDS), de manera especialmente preferente de MGDA o GLDA. Una combinación especialmente preferente es, por ejemplo, citrato, (hidrogeno)carbonato y MGDA así como, dado el caso, fosfonato.

50 La proporción en % en peso de la sustancia de soporte libre de fósforo adicional, en particular del MGDA y/o el GLDA, es preferentemente del 0 al 40 % en peso, en particular del 5 al 30 % en peso, sobre todo del 7 al 25 % en peso. Se prefiere particularmente el uso de MGDA o GLDA, en particular MGDA, como granulado. A este respecto son ventajosos los granulados de MGDA que contienen la menor cantidad de agua posible y/o que presentan en comparación con el polvo no granulado una menor higroscopicidad (absorción de agua a 25 °C, presión normal). La combinación de al menos tres, en particular, al menos cuatro sustancias de soporte del grupo mencionado anteriormente ha demostrado ser ventajosa para el rendimiento de limpieza y aclarado de los agentes de limpieza de acuerdo con la invención, en particular agentes para el lavado de la vajilla, preferentemente agentes para el lavado a máquina de la vajilla. Asimismo, pueden estar contenidas otras sustancias de soporte.

60 Como sustancias de soporte orgánicas son adecuados, además, los policarboxilatos poliméricos, estos son, por ejemplo, las sales de metal alcalino del poli(ácido acrílico) o del poli(ácido metacrílico), por ejemplo, aquellas con una masa molecular relativa de 500 a 70000 g/mol. Son polímeros adecuados, en particular, los poliácridatos que presentan preferentemente un peso molecular de 1000 a 20000 g/mol. A causa de su mayor solubilidad pueden preferirse de

este grupo, a su vez, los poliácridatos de cadena corta, que presentan pesos moleculares de 1100 a 10 000 g/mol, y de manera especialmente preferente de 1200 a 5000 g/mol.

5 El contenido de los agentes de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención, en particular agentes para el lavado de la vajilla, preferentemente agentes para el lavado a máquina de la vajilla, en policarboxilatos (homo)poliméricos es preferentemente del 0,5 al 20 % en peso, con preferencia del 2 al 15 % en peso y en particular del 4 al 10 % en peso.

10 Los agentes de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención, en particular agentes para el lavado de la vajilla, preferentemente agentes para el lavado a máquina de la vajilla, pueden contener como sustancia de soporte, además, silicatos cristalinos estratificados de fórmula general $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, en donde M representa sodio o hidrógeno, x un número del 1,9 al 22, preferentemente de 1,9 a 4, siendo valores particularmente preferentes para x 2, 3 o 4, e y se refiere a número de 0 a 33, preferentemente de 0 a 20. Pueden usarse también 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, que preferentemente son de disolución retardada y presentan propiedades de lavado secundarias.

15 En determinados agentes de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención, en particular agentes para el lavado de la vajilla, preferentemente agentes para el lavado a máquina de la vajilla, el contenido en silicatos, con respecto al peso total del agente de lavado o de limpieza, se limita a cantidades por debajo del 10 % en peso, preferentemente por debajo del 5 % en peso y en particular por debajo del 2 % en peso.

20 Complementando las sustancias de soporte mencionadas anteriormente, los agentes de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención pueden contener, además, hidróxidos de metal alcalino. Estos portadores alcalinos se utilizan con preferencia solo en pequeñas cantidades en los agentes de lavado o de limpieza y, en particular, en la al menos una segunda fase, preferentemente en cantidades por debajo del 10 % en peso, con preferencia por debajo del 6 % en peso, preferentemente por debajo del 5 % en peso, de manera especialmente preferente entre el 0,1 y el 5 % en peso y en particular entre el 0,5 y el 5 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente de lavado o de limpieza. Agentes de lavado o de limpieza alternativos de acuerdo con la invención están libres de hidróxidos de metal alcalino.

30 Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención contienen preferentemente enzima(s) como constituyente adicional en la al menos una primera y/o la al menos una segunda fase. Entre estas se encuentran, en particular, las proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas, perhidrolasas u oxidorreductasas, así como preferentemente sus mezclas. Estas enzimas son en principio de origen natural; partiendo de las moléculas naturales están disponibles para el uso en agentes de limpieza variantes mejoradas, que se usan correspondientemente con preferencia. Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención contienen enzimas preferentemente en cantidades totales del 1×10^{-6} % en peso al 5 % en peso con respecto a la proteína activa. La concentración de proteína puede determinarse con ayuda de métodos conocidos, por ejemplo, el procedimiento BCA o el procedimiento Biuret.

40 Entre las proteasas son preferentes las del tipo subtilisina. Son ejemplos de ello las subtilisinas BPN' y Carlsberg, así como sus formas perfeccionadas, la proteasa PB92, la subtilisina 147 y 309, la proteasa alcalina de *Bacillus lentus*, subtilisina DY y las enzimas que pueden asociarse a las subtilasas, aunque ya no a las subtilisinas en el sentido más restringido, termitasa, proteinasa K y las proteasas TW3 y TW7.

45 Son ejemplos de amilasas que pueden usarse de acuerdo con la invención las α -amilasas de *Bacillus licheniformis*, de *B. amyloliquefaciens*, de *B. stearothermophilus*, de *Aspergillus niger* y *A. oryzae*, así como los perfeccionamientos mejorados para el uso en agentes de limpieza de las amilasas mencionadas anteriormente. Además, deben destacarse para este fin la α -amilasa de *Bacillus sp. A 7-7* (DSM 12368) y la ciclodextrina glucanotransferasa (CGTasa) de *Bacillus agaradherens* (DSM 9948).

50 Pueden usarse de acuerdo con la invención, además, lipasas o cutinasas, en particular debido a sus actividades de separación de triglicéridos, aunque también para generar perácidos a partir de precursores adecuados *in situ*. Entre estas se encuentran, por ejemplo, aquellas que pueden obtenerse originalmente a partir de *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*), o lipasas más perfeccionadas, especialmente aquellas con el intercambio de aminoácidos en las posiciones D96LT213R y/o N233R, de manera especialmente preferente todas de las sustituciones D96L, T213R y N233R.

55 Además, pueden usarse enzimas que se engloban en el término hemicelulasas. A estas pertenecen, por ejemplo, las mananasas, xantanoliasas, pectinliasas (=pectinasas), pectinesterasas, pectatliasas, xiloglucanasas (=xilanasas), pululanasas y β -glucanasas.

60 Para aumentar el efecto blanqueador se pueden usar de acuerdo con la invención oxidorreductasas, por ejemplo oxidasas, oxigenasas, catalasas, peroxidadas, tales como halo-, cloro-, bromo-, lignina-, glucosa- o manganperoxidadas, dioxigenasas o lacasas (fenoloxidasas, polifenoloxidasas). Ventajosamente se añaden adicionalmente, de manera preferente, compuestos orgánicos, de manera especialmente preferente aromáticos, que interaccionan con las enzimas, para intensificar la actividad de las oxidorreductasas en cuestión (potenciadores) o para garantizar, en caso de potenciales redox fuertemente diferenciados entre las enzimas oxidantes y las impurezas, el flujo de electrones

65

(mediadores). Una proteína y/o enzima puede protegerse en particular durante el almacenamiento contra daños tales como, por ejemplo, inactivación, desnaturalización o descomposición por ejemplo debido a influencias físicas, oxidación o escisión proteolítica. Con la obtención microbiana de las proteínas y/o enzimas se prefiere en particular una inhibición de la proteólisis, en particular cuando también los agentes contienen proteasas. Los agentes de limpieza pueden contener con este fin estabilizantes; la provisión de tales agentes representa una forma de realización preferente de la presente invención.

Las proteasas y amilasas que son activas en la limpieza generalmente no se proporcionan en forma de proteína pura sino más bien en forma de preparaciones estabilizadas, almacenables y transportables. Entre estas preparaciones prefabricadas se encuentran, por ejemplo, las preparaciones sólidas obtenidas por granulación, extrusión o liofilización o, en particular en el caso de agentes líquidos o en forma de gel, soluciones de las enzimas, ventajosamente lo más concentradas posibles, pobres en agua y/o mezcladas con estabilizantes u otros coadyuvantes.

Alternativamente, las enzimas para la al menos una primera y/o la al menos una segunda fase pueden encapsularse, por ejemplo mediante secado por pulverización o extrusión de la solución enzimática junto con un polímero preferentemente natural o en forma de cápsulas, por ejemplo, aquellas en las que las enzimas están encerradas al igual que en un gel solidificado, o en las del tipo núcleo-envuelta, en el que un núcleo que contiene enzimas se reviste con una capa protectora impermeable al agua, al aire y/o a productos químicos. En capas superpuestas se pueden aplicar adicionalmente otras sustancias activas, por ejemplo estabilizantes, emulsionantes, pigmentos, sustancias blanqueadoras o colorantes. Las cápsulas de este tipo se aplican según métodos en sí conocidos, por ejemplo mediante granulación por agitación o con rodillos o en procesos de lecho fluidizado. De manera ventajosa, los granulados de este tipo, por ejemplo mediante la aplicación de formadores de película poliméricos, son pobres en polvo y, debido al revestimiento, estables en almacenamiento.

Además, es posible preparar dos o varias enzimas juntas, de modo que un único granulado presente varias actividades enzimáticas.

Como puede verse a partir de las realizaciones anteriores, la proteína enzimática forma solo una fracción del peso total de las preparaciones enzimáticas habituales. De acuerdo con la invención, las preparaciones de proteasa y amilasa usadas preferentemente contienen entre el 0,1 y el 40 % en peso, con preferencia entre el 0,2 y el 30 % en peso, de manera especialmente preferente entre el 0,4 y el 20 % en peso y en particular entre el 0,8 y el 10 % en peso de la proteína enzimática. Se prefieren en particular los agentes de limpieza que, en cada caso con respecto a su peso total, contienen del 0,1 al 12 % en peso, preferentemente del 0,2 al 10 % en peso y en particular del 0,5 al 8 % en peso de las preparaciones enzimáticas respectivas.

Además de los constituyentes mencionados hasta ahora, la al menos una primera y/o la al menos una segunda fase del agente de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención pueden contener ingredientes adicionales. Entre estos se incluyen, por ejemplo, tensioactivos aniónicos, catiónicos y/o anfóteros, agentes blanqueantes, activadores de blanqueo, catalizadores de blanqueo, otros disolventes, espesantes, secuestrantes, electrolitos, inhibidores de la corrosión, en particular agentes de protección de plata, inhibidores de la corrosión de vidrio, inhibidores de espuma, colorantes, fragancias (en particular en la al menos una primera fase), aditivos para mejorar el comportamiento de descarga y de secado, para ajustar la viscosidad, para la estabilización, estabilizadores de UV, agentes nacarantes (agentes opacificadores INCI; por ejemplo diestearato de glicol, por ejemplo Cutina® AGS de la empresa Cognis, o mezclas que los contienen, por ejemplo Euperlane® de la empresa Cognis), conservantes (por ejemplo, el 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol técnico (CAS 52-51-7), también conocido como bronopol), disponible comercialmente, por ejemplo, como Myacide® BT o como Boots Bronopol BT de la empresa Boots), agentes antimicrobianos (desinfectantes), agentes de ajuste del pH, generalmente contenidos en cantidades de no más del 5 % en peso.

Como disolvente adicional contienen los agentes de acuerdo con la invención preferentemente al menos una alcanolamina. La alcanolamina está seleccionada en este caso preferentemente del grupo compuesto por mono-, di-, trietanol- y propanolamina y sus mezclas. La alcanolamina está contenida en agentes de acuerdo con la invención preferentemente en una cantidad del 0,5 al 10 % en peso, en particular en una cantidad del 1 al 6 % en peso. En un agente de lavado o de limpieza preferente, la al menos una segunda fase está libre de alcanolamina y la alcanolamina solo está presente en la al menos una primera fase.

Los agentes de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención, en particular agentes para el lavado de la vajilla, contienen en una forma de realización preferente como constituyente adicional al menos una sal de zinc como inhibidor de la corrosión de vidrio. La sal de zinc puede ser, en este caso, una sal de zinc inorgánica u orgánica. La sal de zinc que se debe usar de acuerdo con la invención tiene preferentemente una solubilidad en agua por encima de 100 mg/l, preferentemente por encima de 500 mg/l, de manera especialmente preferente por encima de 1 g/l y en particular por encima de 5 g/l (todas las solubilidades a 20 °C de temperatura del agua). La sal de zinc inorgánica se selecciona preferentemente del grupo que consiste en bromuro de zinc, cloruro de zinc, yoduro de zinc, nitrato de zinc y sulfato de zinc. La sal de zinc orgánica se selecciona preferentemente del grupo que consiste en sales de zinc de ácidos orgánicos monoméricos o poliméricos, en particular del grupo de acetato de zinc, acetilacetato de zinc, benzoato de zinc, formiato de zinc, lactato de zinc, gluconato de zinc, ricinoleato de zinc, abietato de zinc, valerato de zinc y p-toluenosulfonato de zinc. En una forma de realización particularmente preferente de acuerdo con la invención, se usa

acetato de zinc como sal de zinc. La sal de zinc en los agentes de limpieza de acuerdo con la invención está contenida preferentemente en una cantidad del 0,01 % en peso al 5 % en peso, de manera especialmente preferente en una cantidad del 0,05 % en peso al 3% en peso, en particular en una cantidad del 0,1 % en peso al 2 % en peso, con respecto al peso total del agente de limpieza. Adicionalmente o como alternativa a las sales anteriormente mencionadas (en particular las sales de zinc), pueden utilizarse polietileniminas, tal como pueden obtenerse con el nombre Lupasol® (BASF), preferentemente en una cantidad del 0 al 5 % en peso, en particular del 0,01 al 2 % en peso, como inhibidores de la corrosión de vidrio.

Son polímeros adecuados como aditivos, en particular, la sal de Na del copolímero de ácido maleico-ácido acrílico (por ejemplo Sokalan® CP 5 de la empresa BASF, Ludwigshafen (Alemania)), la sal de Na del ácido poliacrílico modificada (por ejemplo Sokalan® CP 10 de la empresa BASF, Ludwigshafen (Alemania)), la sal de Na de policarboxilato modificada (por ejemplo Sokalan® HP 25 de la empresa BASF, Ludwigshafen (Alemania)), el óxido de polialquileño, el heptametiltrisiloxano modificado (por ejemplo, Silwet® L-77 de la empresa BASF, Ludwigshafen (Alemania)), el óxido de polialquileño, el heptametiltrisiloxano modificado (por ejemplo, Silwet® L-7608 de la empresa BASF, Ludwigshafen (Alemania)) así como poliéter siloxanos (copolímeros de polimetilsiloxanos con segmentos de óxido de etileno/óxido de propileno (bloques de poliéter)), preferentemente poliéter siloxanos lineales solubles en agua con bloques de poliéter terminales, tales como Tegopren® 5840, Tegopren® 5843, Tegopren® 5847, Tegopren® 5851, Tegopren® 5863 o Tegopren® 5878 de la empresa Evonik, Essen (Alemania). Son sustancias de soporte adecuadas como aditivos, en particular, la sal de Na del ácido poliaspártico, cocoalquil acetamida de triacetato de etilendiamina (por ejemplo, Rewopol® CHT 12 de la empresa Evonik, Essen (Alemania)), sal trisódica del ácido metilglicindiacético y ácido acetofosfónico. Las mezclas con tensioactivos o aditivos poliméricos muestran sinergias en el caso de Tegopren® 5843 y Tegopren® 5863. Sin embargo, el uso de los tipos 5843 y 5863 de Tegopren es menos preferido en caso de aplicación sobre superficies duras de vidrio, en particular cristalería, porque estos tensioactivos de silicona pueden adherirse al vidrio. En una forma de realización particular de la invención se prescinde de los aditivos mencionados.

Un agente de lavado o de limpieza preferente, en particular agentes para el lavado de la vajilla, comprende preferentemente, además, un blanqueador, en particular un agente blanqueador de oxígeno así como, dado el caso, un activador de blanqueo y/o catalizador de blanqueo. Estos están contenidos, siempre que estén presentes, exclusivamente en la al menos una primera fase.

Como agente blanqueador preferente, los agentes de limpieza de acuerdo con la invención contienen un agente blanqueador de oxígeno del grupo de percarbonato de sodio, perborato de sodio tetrahidrato y perborato de sodio monohidrato. Otros agentes blanqueadores útiles son, por ejemplo, peroxipirofosfatos, perhidratos de citrato así como sales perácidas que proporcionan H₂O₂ o perácidos, tales como perbenzoatos, peroxofalatos, ácido diperazelaico, perácido ftaloimínico o ácido diperdodecanodioico. También se pueden usar agentes blanqueadores del grupo de los agentes blanqueadores orgánicos. Son agentes de blanqueo orgánicos típicos los peróxidos de diacilo, como por ejemplo el peróxido de dibenzoilo. Otros agentes blanqueadores orgánicos típicos son los peroxiácidos, pudiendo mencionarse como ejemplos, especialmente, los alquil peroxiácidos y los aril peroxiácidos. El percarbonato de sodio es especialmente preferido por su buen rendimiento de blanqueo. Un blanqueador de oxígeno especialmente preferido es el percarbonato de sodio.

Como activadores de blanqueo se pueden emplear compuestos que, en condiciones de perhidrólisis, dan lugar a ácidos peroxocarbónicos alifáticos con preferentemente de 1 a 10 átomos de C, en particular de 2 a 4 átomos de C y/o ácido perbenzoico dado el caso sustituido. Son adecuadas sustancias que incluyen grupos O- y/o N-acilo con el número de átomos de carbono mencionado y/o grupos benzoilo dado el caso sustituidos. Se prefieren las alquilendiaminas multiaciladas, en donde la tetraacetiletildiamina (TAED) ha demostrado ser particularmente adecuada.

Los catalizadores de blanqueo son sales de metales de transición que mejoran el blanqueo o complejos metálicos de transición como, por ejemplo, complejos de sal o complejos de carbonilo de Mn, Fe, Co, Ru o Mo. También pueden usarse como catalizadores de blanqueo complejos de Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V y Cu con ligandos de trípode que contienen N así como complejos de amina de Co, Fe, Cu y Ru. Se utilizan con especial preferencia complejos de manganeso en estado de oxidación II, III, IV o V, que preferentemente contienen uno o más ligandos macrocíclicos con las funciones de donante N, NR, PR, O y/o S. Preferentemente se usan ligandos que presentan funciones de donante de nitrógeno. A este respecto se prefiere especialmente usar catalizador(s) de blanqueo en los agentes de acuerdo con la invención que como ligando macromolecular contienen 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me-TACN), 1,4,7-triazaciclononano (TACN), 1,5,9-trimetil-1,5,9-triazaciclododecano (Me-TACD), 2-metil-1-1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me/Me-TACN) y/o 2-metil-1,4,7-triazaciclononano (Me/TACN). Son complejos de manganeso adecuados, por ejemplo, [Mn^{III}₂(μ-O)₁(μ-OAc)₂(TACN)₂](ClO₄)₂, [Mn^{III}Mn^{IV}(μ-O)₂(μ-OAc)₁(TACN)₂](BPh₄)₂, [Mn^{IV}₄(μ-O)₆(TACN)₄](ClO₄)₄, [Mn^{III}₂(μ-O)₁(μ-OAc)₂(Me-TACN)₂](ClO₄)₂, [Mn^{III}Mn^{IV}(μ-O)₁(μ-OAc)₂(Me-TACN)₂](ClO₄)₃, [Mn^{IV}₂(μ-O)₃(Me-TACN)₂](PF₆)₂ y [Mn^{IV}₂(μ-O)₃(Me/Me-TACN)₂](PF₆)₂(con OAc = OC(O)CH₃).

Cuando se usa ácido benzoico, ácido salicílico o ácido láctico como reguladores del pH y/o sustancias tampón, estos compuestos pueden favorecer o reforzar el efecto antibacteriano de la plata y/o el compuesto de plata.

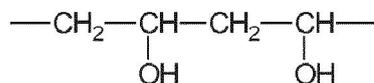
El agente de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención comprende al menos una primera fase (1) y al menos una segunda fase (2). El agente de lavado o de limpieza puede presentar, por tanto, una, dos, tres o más primeras fases (1) diferentes entre sí; igualmente puede presentar una, dos, tres o más segundas fases (2) diferentes entre sí. El agente de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención comprende con preferencia una primera fase (1) y una segunda fase (2). El agente de lavado o de limpieza comprende de manera especialmente preferente dos primeras fases (1) y una segunda fase (2). Con preferencia comprende dos primeras fases (1) y dos segundas fases (2). Se prefiere adicionalmente una forma de realización en la que el agente de lavado o de limpieza comprende tres primeras fases (1) y una o dos segundas fases (2). A este respecto, la relación en peso de la al menos una primera fase (1) con respecto a la al menos una segunda fase (2) es preferentemente de 20:1 a 8:1. El peso total de la fase (1) en una porción de agente de limpieza puede ser de entre 8 y 30 g, en particular de 10 a 25 g, con preferencia de 12 a 21 g, por ejemplo, de 14 a 19 g. Esta relación en peso da como resultado una buena concentración de los ingredientes respectivos de la primera (1) o segunda fase (2) en un proceso de limpieza.

De acuerdo con la invención, la al menos una primera fase (1) y la al menos una segunda fase (2) limitan la una con la otra en su totalidad o en parte de la superficie. A este respecto, se prefiere que las dos fases limiten directamente la una con la otra. Sin embargo, también es posible que la al menos una primera fase (1) o la al menos una segunda fase (2) o la al menos una primera fase (1) y la al menos una segunda fase (2) estén estrechamente envueltas por una película soluble en agua o estén contenidas en una bolsita soluble en agua. El agente completo está contenido con preferencia en una bolsita soluble en agua o, de manera especialmente preferente, envuelto estrechamente por una película soluble en agua.

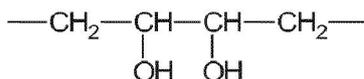
Si la al menos una primera fase (1) y la al menos una segunda fase (2) limitan directamente la una con la otra en su totalidad o en parte de la superficie, además de un tiempo de solidificación lo más corto posible de la al menos una segunda fase (2), es importante la estabilidad. La estabilidad significa en este caso que los constituyentes contenidos en la segunda fase no superan a los de la al menos una primera fase, sino que, incluso después de un almacenamiento prolongado, la al menos una primera fase y la segunda fase están visualmente separadas entre sí y no se encuentran en interacción mutua, como son, por ejemplo, la difusión de los constituyentes líquidos de una fase a la otra o la reacción de los constituyentes de una fase con los de la otra fase o la pérdida de adherencia de la segunda fase (2) a la primera fase (1) compactada, en particular comprimida, por fuga de líquido. Sorprendentemente, se ha demostrado que esto puede ser posible mediante una segunda fase que presenta glicerina, gelatina y al menos un alcanodiol de C₃ a C₅.

La película soluble en agua o la bolsita soluble en agua comprende preferentemente un polímero soluble en agua. Algunos polímeros solubles en agua preferentes, que se usan preferentemente como envase soluble en agua, son poli(alcoholes vinílicos), poli(alcoholes vinílicos) acetalizados, polivinilpirrolidona, óxidos de polietileno, celulosas y gelatinas, usándose poli(alcoholes vinílicos) y poli(alcoholes vinílicos) acetalizados de manera especialmente preferente.

"Poli(alcoholes vinílicos)" (abreviado PVAL, ocasionalmente también PVOH) es, a este respecto, la denominación para polímeros de estructura general



que contienen en bajas proporciones (aproximadamente el 2 %) también unidades estructurales del tipo.



Los poli(alcoholes vinílicos) habituales en el mercado, que se ofrecen como polvo blanco-amarillento o granulados con grados de polimerización en el intervalo de aproximadamente 100 a 2500 (pesos moleculares de aproximadamente 4000 a 100 000 g/mol), tienen grados de hidrólisis del 87-99 % en moles, es decir, contienen aún un contenido residual de grupos acetilo.

En el marco de la presente invención se prefiere que el envase soluble en agua comprenda al menos en proporción un poli(alcohol vinílico), cuyo grado de hidrólisis ascienda preferentemente a del 70 al 100 % en moles, en particular a del 80 al 90 % en moles, de manera especialmente preferente a del 81 al 89 % en moles y sobre todo a del 82 al 88 % en moles. En una forma de realización preferente, el envase soluble en agua se compone, hasta al menos el 20 % en peso, de manera especialmente preferente hasta al menos el 40 % en peso, de manera muy especialmente preferente hasta al menos el 60 % en peso y en particular hasta al menos el 80 % en peso, de un poli(alcohol vinílico),

cuyo grado de hidrólisis asciende a del 70 al 100 % en moles, preferentemente a del 80 al 90 % en moles, de manera especialmente preferente a del 81 al 89 % en moles y en particular a del 82 al 88 % en moles.

5 Preferentemente se usan como materiales para el envase poli(alcoholes vinílicos) de un intervalo de peso molecular determinado, prefiriéndose de acuerdo con la invención que el material del envase comprenda un poli(alcohol vinílico), cuyo peso molecular se sitúe en el intervalo de 5000 g·mol⁻¹ a 100 000 g·mol⁻¹, preferentemente de 10 000 g·mol⁻¹ a 90 000 g·mol⁻¹, de manera especialmente preferente de 12 000 g·mol⁻¹ a 80 000 g·mol⁻¹ y en particular de 15 000 g·mol⁻¹ a 70 000 g·mol⁻¹.

10 El grado de polimerización de tales poli(alcoholes vinílicos) preferentes se sitúa entre aproximadamente 200 y aproximadamente 2100, preferentemente entre aproximadamente 220 y aproximadamente 1890, de manera especialmente preferente entre aproximadamente 240 y aproximadamente 1680 y en particular entre aproximadamente 260 y aproximadamente 1500.

15 La solubilidad en agua del poli(alcohol vinílico) puede modificarse mediante el tratamiento posterior con aldehídos (acetalización) o cetonas (cetalización). Han demostrado ser especialmente preferentes y especialmente ventajosos debido a su excelente solubilidad en agua fría en este caso los poli(alcoholes vinílicos) que se acetalizan o cetalizan con los grupos aldehído o ceto de sacáridos o polisacáridos o mezclas de los mismos. Se usan de manera
20 extraordinariamente ventajosa los productos de reacción de poli(alcohol vinílico) y almidón. Además, la solubilidad en agua se puede variar formando complejos con sales de Ni o Cu o mediante tratamiento con dicromatos, ácido bórico, bórax y ajustarse así específicamente a los valores deseados.

25 La bolsita soluble en agua tiene preferentemente un espesor de 10 µm a 500 µm, en particular de 20 µm a 400 µm, de manera especialmente preferente de 30 µm a 300 µm, sobre todo de 40 µm a 200 µm, en particular de 50 µm a 150 µm. Un poli(alcohol vinílico) usado de manera especialmente preferente puede obtenerse, por ejemplo, con la denominación comercial M8630 (monosol).

30 La película soluble en agua que se utiliza con preferencia para envoltorios estrechos, comprende de manera especialmente preferente poli(alcohol vinílico), como se describió anteriormente, empleándose como espesor inicial preferentemente un espesor de 10 µm a 100 µm, en particular de 12 µm a 60 µm, de manera especialmente preferente de 15 µm a 50 µm, sobre todo de 20 µm a 40 µm, en particular de 22 µm a 35 µm.

35 En el caso de una envoltura estrecha, se envuelve en cada caso una porción de un solo uso del agente de lavado o de limpieza. Para la porción de un solo uso de agente de lavado o de limpieza envuelto de acuerdo con la invención es importante que la envoltura se apoye de manera apretada contra la superficie de las pastillas en cada punto. Idealmente, la envoltura está incluso bajo tensión, aunque esto no es forzosamente necesario. Este apoyo apretado de la envoltura es necesario para la desintegración: En cuanto entre en contacto con agua, la envoltura dejará pasar una pequeña cantidad de agua en algún momento, sin que inicialmente tenga que disolverse en absoluto. En este
40 punto, el agente desintegrante contenido en la pastilla comienza a hincharse. Esto hace que la envoltura se rompa repentinamente como resultado del aumento en el volumen de la pastilla y la libera. Si la envoltura no está apoyada estrechamente, el mecanismo descrito aquí no funcionará, porque la pastilla podrá hincharse sin que se reviente la envoltura. A este respecto, el uso de un agente de desintegración hinchable es mejor que un sistema de generación de gas, dado que su efecto desintegrador en cualquier caso conduce a una rotura de la envoltura. En un sistema
45 generador de gas, el efecto desintegrador puede "disiparse" al escapar el gas por un punto de fuga en la envoltura.

50 Las porciones de un solo uso de agente de lavado o de limpieza preferentes de acuerdo con la invención están caracterizadas por que la distancia entre la porción de un solo uso y la envoltura soluble en agua por toda la superficie es de 0,1 a 1000 µm, preferentemente de 0,5 a 500 µm, de manera especialmente preferente de 1 a 250 µm y en particular de 2,5 a 100 µm.

55 En una forma de realización preferente, la envoltura de película se coloca primero holgadamente y se sella alrededor de una porción de agente de lavado y de limpieza y luego se encoge sobre la misma, de modo que haya un contacto estrecho entre el envase de película y el agente de limpieza concentrado. Por consiguiente, las porciones de un solo uso de agente de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención están caracterizadas por que la envoltura es un envase de película encogido sobre las mismas.

60 Por ejemplo, esta envoltura se puede hacer colocando una película inferior soluble en agua sobre una cadena de transporte o una herramienta (con)formadora, aplicando después una o más porciones de agente de lavado o de limpieza sobre la película inferior; colocando a continuación una película superior soluble en agua sobre la o las porciones de agente de lavado o de limpieza que están sobre la película inferior y fijándola después a la película inferior, encerrando la o las porciones de agente de lavado o de limpieza. Alternativamente, esta etapa también se puede llevar a cabo mediante una película de un solo ramal, que luego se coloca alrededor de las porciones de un solo uso a modo de tubo. A continuación, las láminas se sellan y opcionalmente se cortan. A continuación, la película se puede encoger usando aire caliente o radiación infrarroja, opcionalmente con compresión.

65 Tales envolturas solubles en agua también se describen en las solicitudes de patente WO 2004/031338 A y WO

2003/099985 A, cuya divulgación se incorpora por la presente en su totalidad.

5 La al menos una primera fase (1) del agente de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención, en particular del agente para el lavado de la vajilla, preferentemente del agente para el lavado a máquina de la vajilla, está presente en una forma de realización preferente en forma de un cuerpo conformado, en particular un compactado, sobre todo una pastilla. La al menos una primera fase (1) es de manera especialmente preferente un agente de lavado o de limpieza en polvo, que está presente compactada en forma de pastilla.

10 La al menos una primera fase (1) y la al menos una segunda fase (2) pueden, independientemente de que sea directa o indirectamente (por ejemplo, debido a la presencia de una película, envoltura o una bolsita como se describió anteriormente), estar dispuestas en cualquier combinación. Así, una primera fase (1) puede estar dispuesta sobre o junto a una segunda fase (2), como se muestra esquemáticamente en la figura 1. En esta forma de realización, el agente de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención presenta una primera fase (1) y una segunda fase (2).
15 También es concebible que una primera fase (1) esté envuelta por segundas fases (2), o al revés, como se muestra en las figuras 2a y 2b. También la incrustación de una fase en otra, como se muestra esquemáticamente en las figuras 3a y 3b, está incluido de acuerdo con la invención. Otra disposición particularmente preferida se muestra esquemáticamente en la figura 4. A este respecto, la segunda fase (2) está presente en forma de un núcleo, que está incrustado en la primera fase (1). Se prefiere particularmente una forma de cuenco de la primera fase (1) sólida, es decir, un molde con una cavidad, en la cual se introduce la segunda fase. A este respecto, la cavidad puede ser
20 redonda, ovalada o poligonal. También puede haber dos cavidades separadas, que se llenan con al menos una segunda fase (2). En esta forma de realización, el agente de lavado o de limpieza comprende dos segundas fases (2), en donde las dos segundas fases pueden presentar composiciones diferentes.

25 En principio es posible cualquier geometría. A este respecto, la forma rectangular que se muestra aquí es solo a modo de ejemplo. También es concebible una forma redonda u ovalada de las dos fases o cualquier configuración poligonal.

Otro objeto de la presente solicitud es un procedimiento para limpiar superficies duras, en particular vajilla, en el que la superficie se trata de una manera conocida *per se* usando un agente de limpieza de acuerdo con la invención. En particular, la superficie se pone a este respecto en contacto con el agente de lavado o de limpieza de acuerdo con la
30 invención. La limpieza se realiza, a este respecto, en particular con una máquina de limpieza, con preferencia un lavavajillas.

Otro objeto de la presente invención es también el uso de un agente de limpieza para limpiar superficies duras, en particular vajilla.
35

En una forma de realización preferente, la presente solicitud tiene por objeto agentes para el lavado a máquina de la vajilla. Según lo especificado en esta solicitud, se denominan agentes para el lavado a máquina de la vajilla composiciones que se puede emplear para limpiar vajilla sucia en un procedimiento de lavado a máquina de la vajilla. Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención se diferencian, por tanto, por ejemplo,
40 de los abrillantadores a máquina, que siempre se usan en combinación con agentes para el lavado a máquina de la vajilla y no tienen un efecto de limpieza propio.

En la medida en que se establece en la presente solicitud que el agente de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención comprende algo en su totalidad o en la al menos una primera fase (1) o en la al menos una segunda fase (2), también debe considerarse como divulgado que los agentes de lavado o de limpieza o la fase respectiva pueden consistir en ello. En el siguiente ejemplo de realización, el agente de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención se describe de manera no limitativa.
45

Ejemplos de realización:
50

Se prepararon agentes de limpieza de acuerdo con la invención que incluían una primera fase y una segunda fase. Se implementaron en este caso diferentes geometrías. También se prepararon agentes de limpieza que incluían dos primeras fases y una segunda fase. Las siguientes indicaciones se refieren al % en peso de sustancia activa con respecto al peso total de la fase respectiva.
55

Las primeras fases tenían, a este respecto, la siguiente composición:

	% en peso
Citrato, sal de Na	10-25
Fosfonato (por ejemplo, HEDP)	0-10
MGDA, sal de Na	0-40
Disilicato, sal de Na	0-40
Sosa	10-30
Percarbonato, sal de Na	5,0-20,0

(continuación)

	% en peso
Catalizador de blanqueo (preferentemente a base de Mn)	0,0-0,8
Activador de blanqueo (por ejemplo, TAED)	1,0-4,0
Tensioactivo(s) no iónico(s), por ejemplo alcoxilato de alcohol graso, preferentemente 20-40 OE, dado el caso de extremo encapsulado	1,5-15,0
Policarboxilato	0,5-15
Copolímero catiónico	0,0-1,0
Desintegrante - (por ejemplo, PVP reticulado)	0,0-3,0
Preparación de proteasa (tq)	1,0-7
Preparación de amilasa (tq)	0,2-6
Protección de plata (benzotriazol)	0,0-1,0
Perfume	0,0-0,5
Solución colorante	0,0-1,5
Sal de Zn (por ejemplo, acetato)	0,01-0,5
Sulfato de sodio	0,0-25
Agua	0,0-3
Agente de ajuste del pH (por ejemplo, ácido cítrico)	0,0-5
Coadyuvantes del proceso	0-10

Además, se crearon primeras fases que tenía la siguiente composición:

	% en peso
Citrato, sal de Na	15-20
Fosfonato (por ejemplo, HEDP)	2,5-7,5
MGDA, sal de Na	0-25
Disilicato, sal de Na	5-35
Sosa	10-25
Percarbonato, sal de Na	10-15
Catalizador de blanqueo (preferentemente a base de Mn)	0,02-0,5
Activador de blanqueo (por ejemplo, TAED)	1-3
Tensioactivo(s) no iónico(s), por ejemplo alcoxilato de alcohol graso, preferentemente 20-40 OE, dado el caso de extremo encapsulado	2,5-10
Policarboxilato	4-10
Copolímero catiónico	0-0,75
Desintegrante - (por ejemplo, PVP reticulado)	0-1,5
Preparación de proteasa (tq)	1,5-5
Preparación de amilasa (tq)	0,5-3
Protección de plata (benzotriazol)	0-0,5
Perfume	0,05-0,25
Solución colorante	0,0-1
Sal de Zn (por ejemplo, acetato)	0,1-0,3
Sulfato de sodio	0,0-10
Agua	0,0-1,5
Agente de ajuste del pH (por ejemplo, ácido cítrico)	0-1,5
Coadyuvantes del proceso	0-5

5 Estas primeras fases se presentaron en forma de pastillas compactadas con un rebaje en un lado. Se vertió una composición líquida en este, que una vez curada dio lugar a la segunda fase. El agente de limpieza obtenido presentó la forma mostrada en la figura 4. Otras primeras fases se presentaron sin rebaje. En este caso se puso en contacto directo una segunda fase sobre la superficie de la primera fase.

Las segundas fases tenían la siguiente composición:

	% en peso
Glicerina	10-50
Propanodiol (preferentemente 1,3-propanodiol)	10-50
Policarboxilato homo y/o copolímero con grupos con contenido en ácido sulfónico	0-30
Tensioactivo(s) no iónico(s), por ejemplo alcoxilato de alcohol graso, preferentemente 20-40 OE, dado el caso de extremo encapsulado	0-40
Polietilenglicol Mr promedio 1000-2000	0-20
Espesante (preferentemente gelatina o PVA)	5-50

(continuación)

	% en peso
Coadyuvantes del proceso	0-10
Solución colorante	0,0-1,5

Se prepararon otras segundas fases con la siguiente composición:

	% en peso
Glicerina	20-45
Propanodiol (preferentemente 1,3-propanodiol)	10-30
Policarboxilato; Homo y/o copolímero con grupos con contenido en ácido sulfónico	5-20
Tensioactivo(s) no iónico(s), por ejemplo alcoxilato de alcohol graso, preferentemente 20-40 OE, dado el caso de extremo encapsulado	5-25
Polietilenglicol Mr promedio 1000-2000	0-8
Espesante (preferentemente gelatina o PVA)	10-20
Coadyuvantes del proceso	0-5
Solución colorante	0,0-0,5

Las primeras y las segundas fases se pudieron combinar entre sí según discrecionalmente. La configuración espacial de la segunda fase, que era líquida tras la combinación de los ingredientes y tenía estabilidad dimensional durante de un tiempo de solidificación de aproximadamente 10 a 15 minutos, vino dada por la configuración espacial de la primera fase así como por moldes habituales en el mercado o de diseño propio. La segunda fase líquida se introdujo en estos moldes y después del tiempo de solidificación se retiraron los moldes, sin que la segunda fase cambiara. Esto permitió que fuera posible cualquier geometría de la segunda fase.

Tabla 1: Ejemplos de composiciones de una segunda fase

	A1	A2
1,2-propanodiol	0,0	31
1,3-propanodiol	31	0,0
Citrato trisódico * 2 H ₂ O	8	8
Glicerina	31	31
Gelatina 60 Bloom	15	15
Tensioactivo no iónico	15	15
Tiempo de solidificación (20 °C)/min	5	20
Háptica superficial después de 12 h de almacenamiento a 20 °C	seco	húmedo

Se puede ver en la Tabla 1 que el 1,3-propanodiol conduce a una solidificación más rápida de la segunda fase dimensionalmente estable.

Tabla 2: ejemplos adicionales de composiciones de una segunda fase

	B1	B2	B3	B4
1,2-propanodiol	45	0,0	0,0	0,0
1,3-propanodiol	0,0	45	0,0	0,0
1,3-butanodiol	0,0	0,0	45	0,0
1,4-butanodiol	0,0	0,0	0,0	45
Glicerina	29	29	29	29
Maltodextrina	5	5	5	5
Gelatina 60 Bloom	20	20	20	20
Tensioactivo no iónico	1	1	1	1
Tiempo de solidificación (20 °C)/min	15	5	5	5
Transparencia	transparente	transparente	opaco	opaco
Háptica superficial después de 12 h de almacenamiento a 20 °C	seco	seco	graso	graso

Tabla 3: Estabilidad en almacenamiento después de 12 días de almacenamiento a 40 °C de la segunda fase (vertida en la cavidad de una pastilla de agente lavavajillas)

	C1	C2
1,2-propanodiol	47	0,0
1,3-propanodiol	0,0	47
Glicerina	20	20
Polímero que contiene grupos de ácido sulfónico (molido)	8	8
Gelatina 180 Bloom	25	25

ES 2 809 824 T3

(continuación)

	C1	C2
Tiempo de solidificación (20 °C)/min	15	5
Después del almacenamiento, 40 °C, 12 días:		
Adherencia entre la primera y la segunda fase	reducida	muy buena
Háptica/óptica de la segunda fase (superficie)	seco, brillante, transparente	seco, brillante, transparente

REIVINDICACIONES

1. Agente de lavado o de limpieza que comprende al menos una primera fase (1) y al menos una segunda fase (2) diferente de esta, caracterizado por que
- 5 la al menos una primera fase (1) es sólida y, en particular, está comprimida y la al menos una segunda fase (2) comprende al menos un polímero así como al menos dos alcoholes polihidroxílicos, en donde un primer alcohol polihidroxílico es un alcanotriol y un segundo alcohol polihidroxílico es un alcanodiol y en donde la al menos una segunda fase (2) comprende gelatina y/o poli(alcohol vinílico) (PVA) como polímero.
- 10 2. Agente de lavado o de limpieza según la reivindicación 1, caracterizado por que la al menos una segunda fase (2) comprende al menos dos alcoholes polihidroxílicos, en donde un primer alcohol polihidroxílico es un alcanotriol de C₃ a C₁₀, y un segundo alcohol polihidroxílico es un alcanodiol de C₃ a C₁₀.
- 15 3. Agente de lavado o de limpieza según la reivindicación 2, caracterizado por que el primer alcohol polihidroxílico es un alcanotriol de C₃ a C₈, en particular un alcanotriol de C₃ a C₆, con preferencia glicerina y/o 1,1,1-trimetilolpropano y/o 2-amino-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol, especialmente glicerina y/o 1,1,1-trimetilolpropano, muy especialmente glicerina.
- 20 4. Agente de lavado o de limpieza según la reivindicación 2 o 3, caracterizado por que el segundo alcohol polihidroxílico es un alcanodiol de C₃ a C₈, en particular un alcanodiol de C₃ a C₅.
- 25 5. Agente de lavado o de limpieza según una de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado por que los dos grupos OH del alcanodiol no están dispuestos en átomos de C inmediatamente adyacentes de la cadena de alquilo y, en particular, hay tres o cuatro átomos de carbono entre los dos grupos OH.
- 30 6. Agente de lavado o de limpieza según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la al menos una segunda fase (2) es esencialmente anhidra.
- 35 7. Agente de lavado o de limpieza según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la al menos una primera fase (1) y/o la al menos una segunda fase (2) comprende al menos un tensioactivo, en particular al menos un tensioactivo no iónico.
8. Agente de lavado o de limpieza según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que está presente en forma de pastilla, en donde la relación en peso de la al menos una primera fase (1) con respecto a la al menos una segunda fase (2) es de 20:1 a 8:1.
9. Agente de lavado o de limpieza según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que es un agente para el lavado de la vajilla, en particular un agente para el lavado de la vajilla para la limpieza a máquina de la vajilla.

Fig. 1:

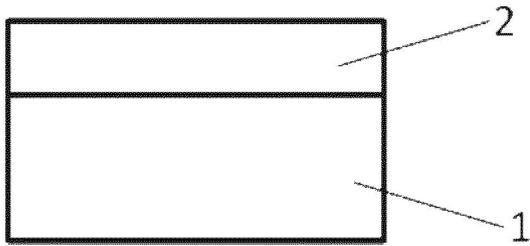


Fig. 2a

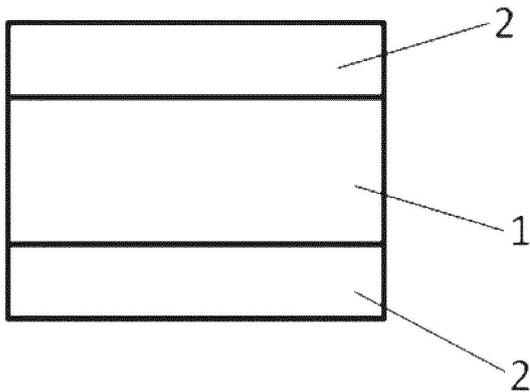


Fig. 2b:

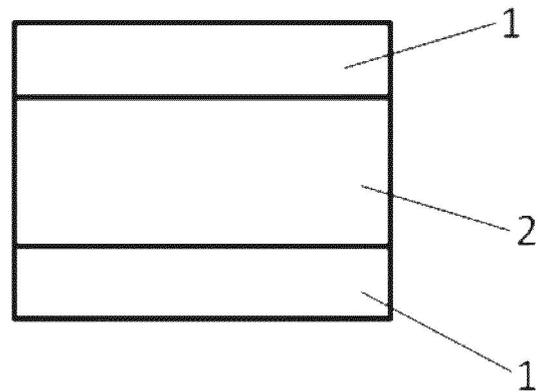


Fig. 3a

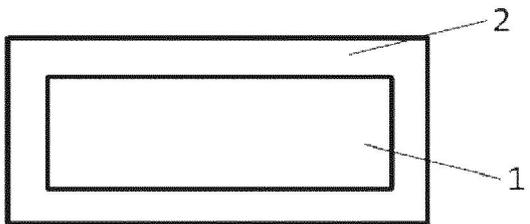


Fig. 3b:

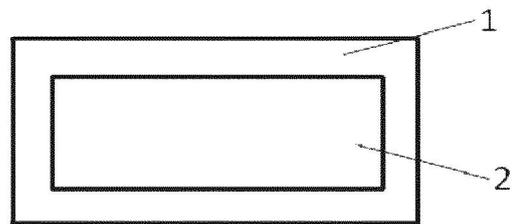


Fig. 4:

