

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 810 750**

51 Int. Cl.:

C11D 3/39 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

C11D 17/04 (2006.01)

C11D 3/33 (2006.01)

C11D 3/386 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.07.2016 PCT/EP2016/067263**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.01.2017 WO17013159**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2016 E 16741307 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2020 EP 3325597**

54 Título: **Agente para el lavado de la vajilla a máquina que contiene agentes de blanqueo, adyuvantes y enzimas**

30 Prioridad:

23.07.2015 DE 102015213940

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

09.03.2021

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)

Henkelstrasse 67

40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

VOCKENROTH, INGA KERSTIN;

ZIPFEL, JOHANNES;

MENKE, SILKE;

WEBER, THOMAS y

WRUBBEL, NOELLE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 810 750 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 para el lavado de la vajilla a máquina que contiene agentes de blanqueo, adyuvantes y enzimas

5 Agente para el lavado de la vajilla a máquina que contiene agentes de blanqueo, adyuvantes y enzimas

La presente invención se refiere a un agente para el lavado de la vajilla a máquina, que muestra un rendimiento de lavado mejorado, en particular en manchas sensibles a las enzimas, el uso de este agente para el lavado de la vajilla así como un procedimiento para el lavado de la vajilla a máquina con el uso de este agente para el lavado de la vajilla.

10 El criterio más importante en el lavado de la vajilla a máquina es el rendimiento de limpieza en distintas manchas, que se introducen en forma de restos de alimentos en la máquina para el lavado de la vajilla. En este sentido, existe una necesidad general de agentes para el lavado de la vajilla con un rendimiento de limpieza aumentado. Adicionalmente, se debe observar una tendencia general a prescindir de los fosfatos en el lavado de la vajilla a máquina por razones ambientales. Esto plantea el problema de proporcionar agentes para el lavado de la vajilla a máquina sin fosfato, sin que se perjudique el rendimiento de limpieza.

15 En el documento EP 2 217 690 A1 se describe una composición que presenta una enzima y un compuesto de blanqueo, formulándose la enzima y el compuesto de blanqueo en cada caso en zonas independientes, es decir, separadas entre sí en el espacio, dado que esta separación influye positivamente en la estabilidad de la enzima. En las formulaciones descritas está contenido en la zona de la enzima, además, un adyuvante, comprendiendo el adyuvante ácido metilglicindiacético (MG-DA). Otros agentes para el lavado de la vajilla multifásicos, que contienen MGDA, se conocen por los documentos US 2014/0018278 A1, DE 102013225485 A1 y US 2013/0199569 A1.

20 Partiendo del estado de la técnica conocido, el objetivo de la presente invención consistía en poner a disposición un agente para el lavado de la vajilla a máquina, con preferencia libre de fosfato, que presente un rendimiento de limpieza más aumentado.

25 Ahora se ha descubierto sorprendentemente que es ventajoso para el rendimiento de limpieza, especialmente en manchas sensibles a la enzima, en particular manchas sensibles a la proteasa, así como por lo que respecta a la estabilidad de almacenamiento de las enzimas, que la fase enzimática esté en su mayor parte libre de adyuvantes orgánicos, en particular MGDA, y los adyuvantes orgánicos, en particular MGDA, estén contenidos en la fase de blanqueo del agente.

30 Un primer objeto de la presente invención es, por tanto, un agente para el lavado de la vajilla a máquina, que comprende (A) una fase enzimática, conteniendo la fase enzimática al menos una enzima y estando esencialmente libre de agentes de blanqueo y adyuvantes orgánicos de la clase de los ácidos aminocarboxílicos y sus sales; y (B) una fase de blanqueo, conteniendo la fase de blanqueo al menos un agente de blanqueo, al menos un catalizador de blanqueo, y al menos un adyuvante orgánico de la clase de los ácidos aminocarboxílicos y sus sales, en particular ácido metilglicindiacético (MGDA) o sus sales.

35 Asimismo, el objeto de la presente invención es el uso de un agente para el lavado de la vajilla a máquina de acuerdo con la invención en un procedimiento para el lavado de la vajilla a máquina, en particular el uso para la mejora del rendimiento de limpieza en manchas sensibles a la enzima en vajilla durante su limpieza en una máquina para el lavado de la vajilla automática.

40 Finalmente, la presente invención se dirige también a un procedimiento para el lavado de la vajilla a máquina en el que un agente para el lavado de la vajilla a máquina de acuerdo con la invención se usa en particular para el fin de mejorar el rendimiento de limpieza en manchas sensibles a la enzima.

45 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 se puede usar en cualquier otro aspecto de la invención. Asimismo, es evidente que los ejemplos contenidos en el presente documento deben describir e ilustrar 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 preferentes en este formato, es evidente que todos los intervalos, que se generan por la combinación de los distintos puntos finales, se comprenden igualmente.

50 "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 se refiere al tipo de ingrediente y no al número absoluto de moléculas. Por tanto, "al menos un catalizador de blanqueo" significa, por ejemplo, al menos un tipo de catalizador de blanqueo, es decir, se hace referencia a un tipo de catalizador de blanqueo o una mezcla de varios catalizadores de blanqueo distintos. 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.

5 Cuando en el presente documento se hace referencia a masas molares, estas indicaciones se refieren siempre a la masa molar promedio en número M_n , a no ser que se indique explícitamente otra cosa. El promedio en número de la masa molar se puede determinar, por ejemplo, por medio de cromatografía de permeación de gel (GPC) de acuerdo con la norma DIN 55672-1:2007-08 con THF como eluyente. La masa molar promedio en número M_w se puede determinar, asimismo, por medio de GPC, como se describe para M_n .

10 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.

15 "Esencialmente libre de" o "libre de", tal como se usa en el presente documento, significa que el ingrediente en cuestión en la fase correspondiente o el medio correspondiente está contenido en cantidad insignificante, en particular en una cantidad que no es suficiente para la típica funcionalidad del ingrediente.

20 Se prefiere la fase enzimática "esencialmente libre de MGDA o sus sales". En particular, esta indicación se refiere a cantidades del 1 % en peso o menos, con preferencia del 0,5 % en peso o menos, aún más preferentemente del 0,1 % en peso o menos, más preferentemente del 0,01 % en peso o menos, lo más preferentemente del 0,001 % en peso o menos o del 0,0001 % en peso o menos, en cada caso con respecto al peso de la fase enzimática. Las cantidades correspondientes se aplican, asimismo, a la expresión "libre de fosfato", a este respecto las proporciones en peso mencionadas antes son en cada caso con respecto a todo el agente de limpieza.

25 Se prefiere la fase de blanqueo "esencialmente libre de enzimas". En particular, esta indicación se refiere a cantidades de proteína enzimática del 0,1 % en peso o menos, con preferencia del 0,05 % en peso o menos, aún más preferentemente del 0,01 % en peso o menos, más preferentemente del 0,001 % en peso o menos, lo más preferentemente del 0,0005 % en peso o menos o del 0,0001 % en peso o menos, en cada caso con respecto al peso de la fase de blanqueo.

30 En el marco de la presente invención están los ácidos grasos o alcoholes grasos o sus derivados, siempre y cuando no se indique lo contrario, en representación de ácidos carboxílicos ramificados o no ramificados o alcoholes o sus derivados preferentemente con 6 a 22 átomos de carbono. En particular se pueden usar también los oxoalcoholes que se pueden obtener por ejemplo después de la síntesis oxo de Roelen.

35 Siempre que los metales alcalinotérreos se mencionan a continuación como contraiones para aniones monovalentes, esto significa que el metal alcalinotérreo está presente naturalmente solo en la mitad de la cantidad de sustancia - suficiente para la compensación de carga- del anión.

40 Los agentes de la presente invención contienen al menos una enzima, con preferencia en forma de una preparación enzimática o composición enzimática, que puede contener una o varias enzimas. Las enzimas adecuadas comprenden, sin estar limitadas a estas, proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas, perhidrolasas u oxidorreductasas, así como con preferencia 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 de manera preferente. Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención contienen enzimas con preferencia en cantidades totales del 1×10^{-6} al 5 % en peso con respecto a la proteína activa. La concentración de proteína se puede determinar con ayuda de métodos conocidos, por ejemplo el procedimiento BCA o el procedimiento Biuret.

50 Las proteasas pertenecen a las enzimas más importantes de todas desde el punto de vista técnico. Para agentes de lavado y de limpieza estas son las enzimas establecidas por más tiempo y contenidas en prácticamente todos los agentes de lavado y de limpieza modernos y potentes. Causan la degradación de manchas que contienen proteínas sobre el producto de limpieza. Entre ellas son a su vez especialmente importantes las proteasas del tipo subtilisina (subtilasas, subtilopeptidasas, EC 3.4.21.62), que son debido a los aminoácidos de acción catalítica proteasas de serina. Actúan como endopeptidasas inespecíficas e hidrolizan cualquier enlace de amida ácida que se sitúe en el interior de péptidos o proteínas. Su óptimo de pH se sitúa generalmente en el intervalo claramente alcalino. Una visión general sobre esta familia la ofrece, por ejemplo, el artículo "Subtilasas: Subtilisin-like Proteases" de R. Siezen, páginas 75-95 en "Subtilisin enzymes", editado por R. Bott y C. Betzel, Nueva York, 1996. Se forman subtilasas naturalmente por microorganismos. Entre ellas se deben mencionar en particular las subtilisinas formadas y secretadas por especies de Bacillus como el grupo más importante dentro de las subtilasas.

60 Son ejemplos para las proteasas usadas preferentemente en agentes de lavado y de limpieza del tipo subtilisina las subtilisinas BPN' y Carlsberg, la proteasa PB92, la subtilisina 147 y 309, la proteasa de Bacillus lentus, en particular de Bacillus lentus DSM 5483, subtilisina DY y las subtilasas, ya no, sin embargo, enzimas que pueden asociarse a las subtilisinas en el sentido más restringido termitasa, proteinasa K y las proteasas TW3 y TW7, así como variantes de las proteasas mencionadas, que presentan una secuencia de aminoácidos modificada por lo que respecta a las proteasas de partida. Las proteasas se modifican de manera dirigida o aleatoria mediante procedimientos conocidos por el estado de la técnica y, por tanto, se optimizan, por ejemplo, para el uso en agentes de lavado y de limpieza. A

ellas pertenecen la mutagénesis puntual, mutagénesis de delección o inserción o fusión con otras proteínas o partes de proteínas. Por tanto, para la mayoría de las proteasas conocidas por el estado de la técnica se conocen variantes correspondientemente optimizadas.

5 Son ejemplos para las amilasas que se pueden usar 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, se deben destacar para este fin la α -amilasa de *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) y la ciclodextrina glucanotransferasa (CGTasa) de *B. agaradherens* (DSM 9948).

10 Se pueden usar 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*. A ellas pertenecen, por ejemplo, las lipasas disponibles o perfeccionadas originalmente a partir de *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*), en particular aquellas con la sustitución de aminoácidos D96L, T213R y/o N233R, de forma particularmente preferente todas de las sustituciones D96L, T213R y N233R.

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

20 Para aumentar el efecto de blanqueo se pueden usar de acuerdo con la invención oxidorreductasas, por ejemplo oxidasas, oxigenasas, catalasas, peroxidadas, tales como halo-, cloro-, bromo-, lignina-, glucosa- o mangano-peroxidadas, dioxigenasas o lacasas (fenoloxidasas, polifenoloxidasas). De manera ventajosa se añaden adicionalmente compuestos con preferencia 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 manchas el flujo de electrones (mediadores).

25 En distintas formas de realización de la invención, el agente contiene al menos una proteasa y, con preferencia, también al menos una amilasa.

30 Una proteína y/o enzima se puede proteger especialmente 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 especialmente una inhibición de la proteólisis, en particular cuando también los agentes contienen proteasas. Los agentes de limpieza pueden contener para este fin estabilizantes; la facilitación de tales agentes representa una forma de realización preferente de la presente invención.

35 Las proteasas y amilasas de acción de limpieza por regla general no se proporcionan en forma de proteína pura, sino más bien en forma de preparaciones estabilizadas aptas para el almacenamiento y el transporte. A estas preparaciones preconfeccionadas pertenecen, por ejemplo, las preparaciones sólidas obtenidas por granulación, extrusión o liofilización o, en particular en caso de agentes líquidos o en forma de gel, soluciones de las enzimas, de manera ventajosa lo más concentradas posible, con poca agua y/o mezcladas con estabilizantes u otros coadyuvantes.

40 Como alternativa, las enzimas pueden encapsularse tanto para la forma de presentación sólida como para la líquida, por ejemplo mediante secado por pulverización o extrusión de la solución enzimática junto con un polímero con preferencia 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 enzima está recubierto con una capa protectora impermeable al agua, aire y/o productos químicos. En capas superpuestas se pueden aplicar adicionalmente otros principios activos, por ejemplo estabilizantes, emulsionantes, pigmentos, sustancias de blanqueo o colorantes. Las cápsulas de este tipo se aplican según métodos en sí conocidos, por ejemplo mediante granulación por agitación o por rodadura 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 el almacenamiento.

45 Además, es posible confeccionar dos o varias enzimas juntas, de modo que un único granulado presenta varias actividades enzimáticas.

50 Como puede verse a partir de las realizaciones anteriores, la proteína enzimática forma solo una fracción del peso total de 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, preferentemente entre el 0,2 y el 30 % en peso, de manera particularmente 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.

55 Se prefieren en particular los agentes que, en cada caso con respecto a su peso total, contienen del 0,1 al 12 % en peso, con preferencia del 0,2 al 10 % en peso y en particular del 0,5 al 8 % en peso de preparaciones de enzima.

Siempre y cuando no se indique otra cosa, con las indicaciones de peso sobre enzimas se hace referencia en cada caso a la cantidad de proteína enzimática activa con respecto a la masa total de la composición total. En una forma de realización preferente, la fase enzimática contiene al menos el 0,0001 % en peso, preferentemente al menos el 0,001 % en peso, en particular al menos el 0,01 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 0,05 % en peso, de manera muy especialmente preferente al menos el 0,1 % en peso de proteasa por gramo de la composición total. En una forma de realización preferente adicional, la fase enzimática contiene al menos el 0,0001 % en peso, preferentemente al menos el 0,0005 % en peso, en particular al menos el 0,001 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 0,005 % en peso, de manera muy especialmente preferente al menos el 0,01 % en peso de amilasa por gramo de la composición total.

De acuerdo con una forma de realización especialmente preferente, la fase enzimática contiene al menos el 0,0005 % en peso, en particular al menos el 0,001 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 0,005 % en peso, de manera muy especialmente preferente al menos el 0,01 % en peso de amilasa por gramo de la composición total y al menos el 0,001 % en peso, en particular al menos el 0,01 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 0,05 % en peso, de manera muy especialmente preferente al menos el 0,1 % en peso de proteasa por gramo de la composición total.

Las composiciones descritas en el presente documento pueden contener también estabilizantes enzimáticos. Un grupo de estabilizantes son inhibidores de proteasa reversibles. A menudo se usan para ello hidrocloreuro de benzamidina, bórax, ácidos bóricos ácidos borónicos o sus sales o ésteres, entre ellos sobre todo derivados con grupos aromáticos, por ejemplo ácidos fenilborónicos orto-, meta- o parasustituidos, en particular ácido 4-formilfenil-borónico, o las sales o ésteres de los compuestos mencionados. También los peptidaldehídos, es decir, oligopéptidos con extremo C reducido, en particular los que son a partir de 2 a 50 monómeros, o sus aductos de sulfito de hidrógeno se usan a este fin. A los inhibidores de proteasa reversibles peptídicos pertenecen entre otros el ovomucoide y la leupeptina. Los inhibidores peptídicos específicos y reversibles de la proteasa subtilisina, así como las proteínas de fusión de proteasas e inhibidores peptídicos específicos también son adecuados para ello.

Otros estabilizantes de enzima son aminoalcoholes tales como mono-, di-, trietanol- y -propanolamina y sus mezclas, ácidos carboxílicos alifáticos hasta C₁₂, tales como por ejemplo ácido succínico, otros ácidos dicarboxílicos o sales de los ácidos mencionados. También son adecuados para este fin los amidalcoxilatos de ácidos grasos protegidos con grupo terminal. Otros estabilizantes enzimáticos son conocidos para el experto en la materia por el estado de la técnica.

Los catalizadores de blanqueo que se pueden usar de acuerdo con la invención incluyen, pero no están limitados, al grupo de las sales de metal de transición que refuerzan el blanqueo y complejos de metal de transición, con preferencia los complejos de sales o de carbonilo de Mn, Fe, Co, Ru o Mo. También los complejos de Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V y Cu con ligandos trípede que contienen N así como complejos de aminas de Co, Fe, Cu y Ru también se pueden usar como catalizadores de blanqueo.

Con especial preferencia se usan complejos del manganeso en el estado de oxidación II, III, IV o V, que contienen con preferencia uno o varios ligandos macrocíclicos con las funciones de donante N, NR, PR, O y/o S. Con preferencia se usan ligandos, que presentan funciones de donante de nitrógeno. A este respecto, se prefiere especialmente usar catalizador/es de blanqueo en los agentes de acuerdo con la invención, que como ligandos macromoleculares contienen 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacilononano (Me-TACN), 1,4,7-triazacilononano (TACN), 1,5,9-trimetil-1,5,9-triazaciododecano (Me-TACD), 2-metil-1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacilononano (Me/Me-TACN) y/o 2-metil-1,4,7-triazacilononano (Me/TACN). Son complejos de manganeso adecuados, por ejemplo, $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_1(\text{TACN})_2](\text{BPh}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-O})_6(\text{TACN})_4](\text{ClO}_4)_4$, $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_1(\text{g-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ y $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me/Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ (OAc = OC(O)CH₃).

Agentes para el lavado de la vajilla a máquina, caracterizados por que contienen un catalizador de blanqueo seleccionado del grupo de las sales de metal de transición que refuerzan el blanqueo y complejos de metal de transición, con preferencia del grupo de los complejos del manganeso con 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacilononano (Me-TACN) o 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazacilononano (Me/Me-TACN), se prefieren de acuerdo con la invención, dado que mediante los catalizadores de blanqueo mencionados anteriormente se puede mejorar en particular el resultado de limpieza de manera significativa.

Los complejos de metal de transición mencionados anteriormente que refuerzan el blanqueo, en particular con los átomos centrales Mn y Co se usan con preferencia en una cantidad de hasta el 1 % en peso, en particular del 0,001 % en peso al 0,1 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,01 % en peso al 0,05 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente. En casos especiales se pueden usar, no obstante, también más catalizadores de blanqueo.

Los agentes de blanqueo que se pueden usar de acuerdo con la invención son sustancias con actividad de lavado o de limpieza. Por los compuestos que sirven como agentes de blanqueo, que suministran H₂O₂ en agua son especialmente importantes el percarbonato de sodio, el tetrahidrato de perborato de sodio y el monohidrato de

perborato de sodio. Otros agentes de blanqueo útiles son por ejemplo peroxipirofosfatos, perhidratos de citrato así como sales perácidas que proporcionan H_2O_2 o perácidos, tales como perbenzoatos, peroxoftalatos, ácido diperazelaico, perácido ftaloimínico o ácido diperdodecanodioico. Además, se pueden usar también agentes de blanqueo del grupo de los agentes de blanqueo orgánicos. Son agentes de blanqueo orgánicos típicos los peróxidos de diacilo, tales como por ejemplo peróxido de dibenzoilo. Otros agentes de blanqueo orgánicos típicos son los peroxiácidos, mencionándose como ejemplos especialmente los peroxiácidos de alquilo y los peroxiácidos de arilo. Además, se pueden usar todos los demás agentes de blanqueo peroxídicos inorgánicos u orgánicos conocidos por el experto en la materia por el estado de la técnica.

Como agentes de blanqueo se pueden usar también sustancias que liberan cloro o bromo. Entre los materiales adecuados que liberan cloro o bromo se consideran, por ejemplo, n-bromo- y n-cloroaminas heterocíclicas, por ejemplo ácido tricloroisocianúrico, ácido tribromoisocianúrico, ácido dibromoisocianúrico y/o ácido dicloroisocianúrico (DICA) y/o sus sales con cationes tales como potasio y sodio. Los compuestos de hidantoína, tales como 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína son asimismo adecuados.

Con preferencia, el agente de blanqueo está contenido en una cantidad del 1-35 % en peso y más preferentemente del 2-30 % en peso, del 3,5-25 % en peso, del 4-20 % en peso y de manera especialmente preferente del 5-15 % en peso en el agente para el lavado de la vajilla de acuerdo con la invención, en cada caso con respecto al peso total del agente para el lavado de la vajilla. Los agentes para el lavado de la vajilla preferentes están además caracterizados por que el agente para el lavado de la vajilla, en cada caso con respecto al peso total del agente para el lavado de la vajilla, contiene del 2 al 20 % en peso, con preferencia del 3 al 18 % en peso y en particular del 4 al 15 % en peso de percarbonato de sodio.

Las formas de realización especialmente preferentes de agentes para el lavado de la vajilla de acuerdo con la invención están caracterizadas por que el catalizador de blanqueo está seleccionado del grupo de las sales de metal de transición que refuerzan el blanqueo y complejos de metal de transición, con preferencia del grupo de los complejos del manganeso con 1,4,7-trimetil-1,4,7-triaza-ciclononano (Me-TACN) o 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclononano (Me/Me-TACN), y/o la fuente de peróxido de hidrógeno percarbonato de sodio, tetrahidrato de perborato de sodio o monohidrato de perborato de sodio o una combinación de los mismos. De manera muy especialmente preferente, el catalizador de blanqueo es un complejo del manganeso con 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me-TACN), en particular $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(Me-TACN)_2](PF_6)_2$, o 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclononano (Me/Me-TACN) o una mezcla de ellos, y la fuente de peróxido de hidrógeno percarbonato de sodio. En las combinaciones mencionadas, el catalizador de blanqueo y la fuente de peróxido de hidrógeno están presentes con preferencia en las cantidades mencionadas anteriormente en cada caso.

En distintas formas de realización de la invención, los agentes para el lavado de la vajilla a máquina contienen adicionalmente al menos un activador de blanqueo. Como activadores de blanqueo se pueden usar compuestos que en condiciones de perhidrólisis dan ácidos peroxocarboxílicos alifáticos con preferencia con 1 a 10 átomos de C, en particular 2 a 4 átomos de C, y/o dado el caso ácido perbenzoico sustituido. De todos los activadores de blanqueo conocidos por el experto en la materia por el estado de la técnica se usan de forma especialmente preferente alquilendiaminas poliáciladas, en particular tetraacetililen-diamina (TAED), derivados de triazina aciladas, en particular 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en particular tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimida, en particular N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenosulfonatos acilados, en particular N-nonanoil-o isononanoiloxibenzolsulfonato (n-o iso-NOBS). Es muy especialmente preferente TAED. También se pueden usar combinaciones de activadores de blanqueo convencionales. Estos activadores de blanqueo se usan con preferencia en cantidades de hasta el 10 % en peso, en particular del 0,1 % en peso al 8 % en peso, especialmente del 2 al 8 % en peso y de manera especialmente preferente del 2 al 6 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente. Los activadores de blanqueo, a diferencia del agente de blanqueo y del catalizador de blanqueo, pueden estar formulados en la fase enzimática del agente. En distintas formas de realización, esta es una forma de realización preferente, que sirve para separar en el agente de blanqueo y activador de blanqueo entre sí.

Finalmente, los agentes de acuerdo con la invención contienen al menos un adyuvante de la clase de los ácidos aminocarboxílicos y sus sales. Un representante especialmente preferente de esta clase es ácido metilglicindiacético (MGDA) o sales del mismo, pero también se pueden usar ácido glutamindiacético (GLDA) o sus sales o ácido etilendiaminodiacético o sus sales (EDDS). El contenido de estos ácidos aminocarboxílicos, en particular de MGDA, o sus sales puede constituir por ejemplo entre el 5 y el 35 % en peso, preferentemente entre el 10 y el 25 % en peso y en particular entre el 10 y el 20 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente. Los ácidos aminocarboxílicos y sus sales se pueden usar junto con otras sustancias soporte, en particular también con las sustancias soporte libres de fosfato, que se describen más adelante.

Los agentes descritos en el presente documento comprenden al menos dos fases separadas entre sí, en concreto al menos una fase que contiene enzimas o al menos una fase que contiene lejía.

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 se diferencia de otra fase por distintas características, por ejemplo ingredientes,

propiedades físicas, apariencia exterior, etc. Preferentemente se pueden distinguir ópticamente distintas fases. Por tanto, para el consumidor, al menos una primera fase se distingue 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, se pueden distinguir entre sí estas, asimismo, en cada caso a simple vista, porque se distinguen entre sí, por ejemplo, en la coloración. Lo mismo se cumple cuando están presentes dos o más segundas fases. También en este caso es posible una diferenciación óptica de las fases, por ejemplo debido a una diferencia de color o de transparencia. Son fases en el sentido de la presente invención, por tanto, áreas cerradas en sí que se pueden diferenciar entre sí por el usuario ópticamente a simple vista. Las fases individuales pueden presentar en el uso diferentes características, tales como por ejemplo la velocidad con la que se disuelve la fase y por tanto la velocidad y el orden de la liberación de los ingredientes contenidos en la respectiva fase.

Las fases están separadas entre sí típicamente en el espacio. Esto se puede efectuar en distintas formas de realización de tal modo que cuando una o las dos fases son fases líquidas, la fase líquida está presente en una zona cerrada separada, por ejemplo la cámara de una bolsa, de manera separada de la otra fase. Las formas de confección de este tipo se conocen en el estado de la técnica. En el caso de agentes sólidos, es decir, agentes en los que ambas fases son sólidos, se confeccionan las dos fases asimismo separadas entre sí en el espacio, por ejemplo en forma de una bolsa multicámara, estando presente cada una de las fases en una cámara separada. Como alternativa, las dos fases, en el caso de agentes compactados, tales como por ejemplo barras o pastillas, en particular barras multifásicas como se conocen en el estado de la técnica, Pueden estar dispuestas de manera directamente adyacente en el espacio y concretamente de manera que las fases estén formuladas por separado y se pongan en contacto, pero no se mezclen.

Con preferencia, los agentes de acuerdo con la invención contienen al menos un constituyente adicional, en particular al menos dos constituyentes adicionales, seleccionados del grupo compuesto por otras sustancias soporte, tensioactivos, polímeros, inhibidores de la corrosión e inhibidores de la corrosión de vidrio, agentes auxiliares de desintegración, sustancias aromáticas y vehículos de perfume.

A continuación se describen posibles ingredientes, que se pueden usar de manera ventajosa en los agentes para el lavado de la vajilla a máquina de acuerdo con la invención.

De manera ventajosa se pueden usar sustancias soporte adicionales. A las sustancias soporte que se pueden usar adicionalmente pertenecen, en particular, las zeolitas, silicatos, carbonatos, coadyuvantes orgánicos y, si no existen prejuicios ecológicos contra su uso, también los fosfonatos. Con preferencia, los agentes están, no obstante, libres de fosfato.

Con preferencia se pueden usar silicatos estratificados cristalinos de la fórmula general $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}$ y H_2O , en donde M representa sodio o hidrógeno, x un número del 1,9 al 22, preferentemente del 1,9 al 4, siendo valores particularmente preferentes para x 2, 3 o 4, e y se refiere a un número del 0 al 33, preferentemente del 0 al 20. Los silicatos estratificados cristalinos de la fórmula $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}$ y H_2O se comercializan, por ejemplo, por la empresa Clariant GmbH (Alemania) con el nombre comercial Na-SKS. Son ejemplos de estos silicatos Na-SKS-1 ($\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45}$ x H_2O , keniaita), Na-SKS-2 ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}$ x H_2O , magadiita), Na-SKS-3 ($\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17}$ x H_2O) o Na-SKS-4 ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ x H_2O , makatita). Para los fines de la presente invención son especialmente adecuados los silicatos estratificados cristalinos de fórmula $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x}$ y H_2O , en la que x se refiere a 2. En particular, se prefieren disilicatos de sodio tanto β como δ $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ y H_2O , así como, además, principalmente Na-SKS-5 (α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), Na-SKS-7 (β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, natrosilita), Na-SKS-9 (NaHSi_2O_5 x H_2O), Na-SKS-10 (NaHSi_2O_5 3 H_2O , kanemita), Na-SKS-11 (t - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) y Na-SKS-13 (NaHSi_2O_5), en particular, no obstante, Na-SKS-6 (δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).

Los agentes para el lavado de la vajilla a máquina contienen con preferencia una proporción en peso del silicato estratificado cristalino de fórmula $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}$ y H_2O del 0,1 al 20 % en peso, preferentemente del 0,2 al 15 % en peso y en particular del 0,4 al 10 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de estos agentes.

Se pueden usar también silicatos de sodio amorfos con un módulo $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2 a 1:3,3, con preferencia de 1:2 a 1:2,8 y en particular de 1:2 a 1:2,6, que tienen retraso en la disolución y presentan propiedades de lavado secundarias. El retraso de la disolución en comparación con los silicatos de sodio amorfos convencionales se puede haber causado, a este respecto, de distintas maneras, por ejemplo, por tratamiento de superficie, combinación, compactación/compresión o por secado excesivo. En el marco de esta invención se entiende por el término "amorfo" que los silicatos no proporcionan reflejos agudos de rayos X en experimentos de difracción de rayos X, como son típicos para sustancias cristalinas, sino que a lo sumo causan uno o más máximos de la radiación X dispersa, que presentan una anchura de varias unidades de grado del ángulo de difracción.

En el marco de la presente invención se prefiere que este/estos silicato/s, con preferencia silicatos alcalinos, de manera especialmente preferente disilicatos alcalinos amorfos o cristalinos, estén contenidos en los agentes en cantidades del 3 al 60 % en peso, con preferencia del 8 al 50 % en peso y en particular del 20 al 40 % en peso, en cada caso con respecto al peso del agente para el lavado de la vajilla a máquina. Los silicatos están formulados con preferencia por separado de la fase enzimática y, opcionalmente, también de la fase de blanqueo y pueden estar contenidos por ejemplo en una tercera fase del agente. Son ejemplos de un confeccionamiento de este tipo las barras de agente para el lavado de la vajilla sólidas conocidas con 2 fases y un núcleo, pudiendo contener en este caso, por ejemplo, el

núcleo el silicato.

Aunque también un uso de los fosfatos conocidos en general como sustancias adyuvantes es posible, los agentes descritos en el presente documento están con preferencia libres de fosfato.

Los agentes para el lavado de la vajilla pueden contener como sustancia soporte adicional en particular también fosfonatos, que de acuerdo con la invención no están subsumidos en los fosfatos. Como compuesto de fosfonato se usa con preferencia un fosfonato de hidroxialcano y/o de aminoalcano. De entre los fosfonatos de hidroxialcano es especialmente importante el 1,1-difosfonato de 1-hidroxietano (HEDP). Como fosfonatos de aminoalcano se consideran con preferencia fosfonato de etilendiamintetrametileno (EDTMP), fosfonato de dietilentriaminpentametileno (DTPMP) así como sus homólogos superiores. Los fosfonatos están contenidos en los agentes con preferencia en cantidades del 0,1 al 10 % en peso, en particular en cantidades del 0,5 al 8 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente para el lavado de la vajilla. Los fosfonatos se formulan con preferencia asimismo de manera separada de la fase enzimática, de modo que la fase enzimática en distintas formas de realización no contiene fosfonatos. Los fosfonatos se pueden formular, por ejemplo, en la fase de blanqueo.

Otras sustancias soporte son los vehículos alcalinos. Como vehículos alcalinos se aplican, por ejemplo, hidróxidos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino, hidrogenocarbonatos de metal alcalino, sesquicarbonatos de metal alcalino, los silicatos alcalinos mencionados, metasilicatos alcalinos, y mezclas de las sustancias mencionadas anteriormente, pudiendo usarse en el sentido de esta invención preferentemente los alcalicarbonatos, en particular carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio o esquicarbonato de sodio. Es especialmente preferente un sistema adyuvante que contiene una mezcla de tripolifosfato y carbonato de sodio. También es especialmente preferente un sistema adyuvante que contiene una mezcla de tripolifosfato y carbonato de sodio y disilicato de sodio. Debido a su baja compatibilidad química en comparación con otras sustancias adyuvantes con los ingredientes habituales de agentes para el lavado de la vajilla a máquina se usan los hidróxidos de metal alcalino opcionales preferentemente solo en pequeñas cantidades, con preferencia en cantidades por debajo del 10 % en peso, preferentemente por debajo del 6 % en peso, de manera especialmente preferente por debajo del 4 % en peso y en particular por debajo del 2 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente para el lavado de la vajilla a máquina. Se prefieren especialmente agentes que, con respecto a su peso total, contienen menos del 0,5 % en peso y en particular no contienen hidróxidos de metal alcalino.

Se prefiere especialmente el uso de carbonato/s y/o hidrogenocarbonato/s, con preferencia alcalicarbonato/s, de manera especialmente preferente carbonato de sodio, en cantidades del 2 al 50 % en peso, con preferencia del 5 al 40 % en peso y en particular del 7,5 al 30 % en peso, en cada caso con respecto al peso del agente para el lavado de la vajilla a máquina. También los vehículos alcalinos mencionados se confeccionan con preferencia de manera separada de la fase enzimática y pueden estar contenidos por ejemplo en la fase de blanqueo.

Como coadyuvantes orgánicos se deben mencionar en particular policarboxilatos/ácidos policarboxílicos, ácido aspártico, poliacetales, dextrinas, otros coadyuvantes orgánicos así como fosfonatos. Estas clases de sustancia se describen a continuación.

Las sustancias soporte orgánicas que se pueden usar son, por ejemplo, los ácidos policarboxílicos que se pueden usar en forma de ácido libre y/o sus sales sódicas, entendiéndose por ácidos policarboxílicos los ácidos carboxílicos que portan más de una función ácido. Por ejemplo, estos son ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos sacáricos, ácido nitrilotriacético (NTA), siempre y cuando un uso de este tipo no sea objetable por razones ecológicas, así como mezclas de los mismos. Los ácidos libres poseen además de su efecto de sustancia de soporte típicamente también la propiedad de un componente acidificante y sirven, por tanto, también para el ajuste de un valor de pH más bajo y más suave de los agentes para el lavado de la vajilla a máquina. En particular cabe mencionarse en este sentido ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico y mezclas discrecionales de los mismos.

Han resultado ser especialmente ventajosos para el rendimiento de limpieza y aclarado de agentes de acuerdo con la invención el uso de ácido cítrico y/o citratos en estos agentes. De acuerdo con la invención se prefieren, por tanto, agentes para el lavado de la vajilla a máquina, caracterizados por que el agente para el lavado de la vajilla a máquina contiene ácido cítrico o una sal del ácido cítrico y por que la proporción en peso del ácido cítrico o de la sal del ácido cítrico asciende con preferencia a más del 5 % en peso, en particular a entre el 10 y el 40 % en peso. El ácido cítrico y los citratos se pueden formular también en la fase enzimática.

Además, todos los compuestos que son capaces de formar complejos con iones alcalinotérreos se pueden usar como sustancias soporte.

Los agentes de acuerdo con la invención pueden contener tensioactivos, perteneciendo al grupo de los tensioactivos los tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos y anfotéricos.

Como tensioactivos no iónicos se pueden usar todos los tensioactivos no iónicos conocidos por el experto en la materia. Como tensioactivos no iónicos son adecuados, por ejemplo, glicósidos de alquilo de fórmula general $RO(G)_x$,

en la que R se corresponde con un resto alifático primario de cadena lineal o ramificado con metilo, en particular ramificado con metilo en posición 2 con 8 a 22, con preferencia 12 a 18 átomos de C y G es el símbolo que se refiere a una unidad glicosídica con 5 o 6 átomos de C, con preferencia a glucosa. El grado oligomerización x, que indica la distribución de monoglicósidos y oligoglicósidos, es un número cualquiera entre 1 y 10; x se encuentra preferentemente de 1,2 a 1,4.

También los 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 pueden ser adecuados. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos asciende con preferencia a no más de la de los alcoholes grasos etoxilados, en particular no más de la mitad de ello.

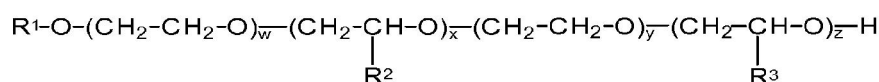
Otros tensioactivos adecuados son las amidas de ácido polihidrograso conocidas como PHFA.

Preferentemente se emplean, no obstante, tensioactivos no iónicos de débil formación de espuma, en particular tensioactivos no iónicos de débil formación de espuma alcoxilados, sobre todo etoxilados. Con especial preferencia, los agentes para el lavado de la vajilla a máquina contienen tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados.

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

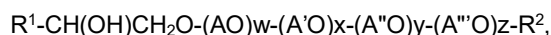
Los tensioactivos que deben usarse preferentemente proceden de los grupos de los alcoholes primarios etoxilados y mezclas de estos tensioactivos con tensioactivos formados estructuralmente de forma más complicada, tales como polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (tensioactivos de (OP/OE/OP)).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

Los tensioactivos no iónicos adecuados son aquellos que presentan unidades alternantes de óxido de etileno y de óxido de alquilenilo. 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,



en la que R¹ se refiere a un resto alquilo o alquenilo 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. De ellos son preferentes en particular tensioactivos no iónicos que presentan un resto alquilo C₉₋₁₅ con 1 a 4 unidades de óxido de etileno, seguido de 1 a 4 unidades de óxido de propileno, seguido de 1 a 4 unidades de óxido de etileno, seguido de 1 a 4 unidades de óxido de propileno.

Otros tensioactivos no iónicos preferentes son en este sentido aquellos de la fórmula general



en la que

- R¹ se refiere a un resto alquilo o alquenilo C₆₋₂₄ de cadena lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado;
- R² se refiere a H o a un resto hidrocarburo lineal o ramificado con 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, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃),
- w, x, y y z se refieren a valores entre 0,5 y 120, donde x, y y/o z también pueden ser 0.

Se prefieren en particular tales tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) protegidos con grupo terminal que, de acuerdo con la fórmula R¹O[CH₂CH₂O]_xCH₂CH(OH)R², 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 4 a 22 átomos de carbono, además presenta un resto hidrocarburo R² lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático con 1 a 30 átomos de carbono, refiriéndose x a valores entre 1 y 90, con preferencia a valores entre 10 y 80 y en particular a valores entre 20 y 60. Son en particular preferentes tensioactivos de las fórmulas anteriores, en las que R¹ se refiere a C₇ a C₁₃, x a un número natural entero de 16 a 28 y R² se refiere a C₈ a C₁₂.

Son además preferentes los tensioactivos de 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 4 a 18 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R² se refiere a un resto hidrocarburo lineal o ramificado con 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.

5 Al grupo de estos tensioactivos no iónicos pertenecen por ejemplo los éteres de alcohol graso C₂₋₂₆-(OP)₁-(OE)₁₅₋₄₀-2-hidroxiálquilo, en particular también los éteres de alcohol graso C₈₋₁₀-(OP)₁-(OE)₂₂-2-hidroxidecilo. Se prefieren especialmente, además, los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) protegidos con grupo terminal de fórmula R¹O[CH₂CH₂O]_x[CH₂CH(R³)O]_yCH₂CH(OH)R², en la que R¹ y R² se refieren independientemente entre sí a un resto hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado con 2 a 26 átomos de carbono, R³ independientemente entre sí está seleccionado de -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, -CH(CH₃)₂, con preferencia, no obstante, se refiere a -CH₃, así como x e y independientemente entre sí se refieren a valores entre 1 y 32, siendo muy especialmente preferentes tensioactivos no iónicos con R³ = -CH₃ y valores para x de 15 a 32 e y de 0,5 y 1,5.

15 Son otros tensioactivos no iónicos que pueden usarse de manera preferente los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) protegidos con grupo terminal de fórmula R¹O[CH₂CH(R³)O]_x[CH₂]_kCH(OH)[CH₂]_jOR², en la que R¹ y R² se refieren a restos hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, con 1 a 30 átomos de carbono, R³ 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, con preferencia entre 1 y 5. Cuando el valor x es > 2, cada R³ en la fórmula anterior R¹O[CH₂CH(R³)O]_x[CH₂]_kCH(OH)[CH₂]_jOR² puede ser diferente. R¹ y R² son con preferencia restos hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, con 6 a 22 átomos de carbono, siendo especialmente preferentes restos con 8 a 18 átomos de C. Para el resto R³ son especialmente preferentes H, -CH₃ o -CH₂CH₃. Los valores especialmente preferentes para x se sitúan en el intervalo de 1 a 20, en particular de 6 a 15.

25 Como se describió anteriormente, cada R³ 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 R³ se puede seleccionar para formar unidades de óxido de etileno (R³ = H) u óxido de propileno (R³ = CH₃), que pueden estar unidos 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 sentido 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 con una reducida cantidad de grupos (OP) o viceversa.

35 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 R¹O[CH₂CH(R³)O]_xCH₂CH(OH)CH₂OR². En la fórmula mencionada en último lugar, R¹, R² y R³ 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 R¹ y R² presentan de 9 a 14 átomos de C, R³ se refiere a H y x adopta valores de 6 a 15.

40 Finalmente, han demostrado ser especialmente eficaces los tensioactivos no iónicos de fórmula general R¹-CH(OH)CH₂O-(AO)_w-R², en la que

- R¹ se refiere a un resto alquilo o alqueniilo C₆₋₂₄ de cadena lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado;
- R² se refiere a un resto hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono;
- 45 - A se refiere a un resto del grupo CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂, CH₂CH(CH₃), con preferencia a CH₂CH₂, y
- w se refiere a valores entre 1 y 120, con preferencia de 10 a 80, en particular de 20 a 40.

50 Al grupo de estos tensioactivos no iónicos pertenecen por ejemplo los éteres de alcohol graso C₄₋₂₂-(OE)₁₀₋₈₀-2-hidroxiálquilo, en particular también los éteres de alcohol graso C₈₋₁₂-(OE)₂₂-2-hidroxidecilo y los éteres de alcohol graso C₄₋₂₂-(OE)₄₀₋₈₀-2-hidroxiálquilo.

55 En distintas formas de realización de la invención, en lugar de los hidroxiéteres mixtos protegidos con grupo terminal que se han definido anteriormente se pueden usar también los correspondientes hidroxiéteres mixtos no protegidos con grupo terminal. Estos pueden cumplir las anteriores fórmulas, donde R² es, no obstante, hidrógeno y R¹, R³, A, A', A'', A''', w, x, y y z son como se ha definido anteriormente.

60 Los agentes descritos en el presente documento, que comprenden al menos un tensioactivo no iónico, con preferencia un tensioactivo no iónico del grupo de los hidroxiéteres mixtos, contienen el tensioactivo en distintas formas de realización en una cantidad con respecto al peso total del agente de al menos el 2 % en peso, con preferencia al menos el 5 % en peso. Las cantidades absolutas usadas por aplicación se pueden situar por ejemplo en el intervalo de 0,5-10 g/trabajo, con preferencia en el intervalo de 0,5-5 g/trabajo.

65 Se prefieren preferentemente tensioactivos no iónicos que presentan un punto de fusión por encima de temperatura ambiente. El tensioactivo no iónico/los tensioactivos no iónicos con un punto de fusión por encima de 20 °C, con preferencia por encima de 25 °C, de forma especialmente preferente entre 25 y 60 °C y en particular entre 26,6 y 43,3 °C, es/son especialmente preferente/s.

Como tensioactivos aniónicos son adecuados en los agentes para el lavado de la vajilla todas las sustancias aniónicas con actividad superficial. Estas están caracterizadas por un grupo aniónico solubilizante del agua como por ejemplo un grupo de carboxilato, sulfato, sulfonato o fosfato y un grupo alquilo lipofílico con unos 8 a 30 átomos C. Adicionalmente pueden estar contenidos en la molécula grupos de glicol o éter de poliglicol, grupos éster, éter y amida así como grupos hidroxilo. Los tensioactivos aniónicos adecuados están presentes con preferencia en forma de sales de potasio y amonio así como de mono-, di- y trialcanolamonio con 2 a 4 átomos C en el grupo alcohol, pero también zinc, manganeso(II), magnesio, calcio o mezclas de los mismos pueden servir como iones complementarios.

Los tensioactivos aniónicos preferentes son sulfatos de alquilo, sulfatos de éter de alquilpoliglicol y ácidos etercarboxílicos con 10 a 18 átomos de C en el grupo alquilo y hasta 12 grupos de glicoléter en la molécula.

En lugar de los tensioactivos mencionados o junto con ellos, también se pueden usar tensioactivos catiónicos y/o anfóteros, tales como betaínas o compuestos de amonio cuaternarios. No obstante, preferentemente no se usan tensioactivos catiónicos y/o anfóteros.

Las cantidades indicadas anteriormente para los tensioactivos y otras sustancias descritos se refieren habitualmente a las cantidades que se usan cuando el respectivo tensioactivo o las respectivas sustancias soporte se usa/n de manera individual, a no ser que se indique explícitamente otra cosa. Es, por tanto, evidente que en el uso de varios tensioactivos o sustancias soporte estén adaptadas las indicaciones de cantidad correspondientemente.

Los agentes descritos en el presente documento pueden contener, además, distintos polímeros.

De acuerdo con la invención se pueden usar en distintas formas de realización, por ejemplo, homopolímeros de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados de α, β . 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 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno de cadena lineal o ramificado, mono- o poliinsaturado con 2 a 12 átomos de carbono, con -NH₂, restos alquilo o alqueno sustituidos con -OH o -COOH tal como se ha definido anteriormente o a -COOH o -COOR⁴, siendo R⁴ un resto de hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono.

Son ácidos carboxílicos insaturados especialmente preferentes 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 metil maleico), ácido metilenmalónico, ácido sórbico, ácido cinámico o sus mezclas. Es muy especialmente preferente el ácido acrílico. En distintas formas de realización de la invención, el homopolímero es, por tanto, un ácido poliacrílico.

En los polímeros pueden estar presentes los grupos ácido carboxílico completamente o parcialmente en forma neutralizada, es decir, el átomo de hidrógeno ácido del grupo de ácido carboxílico puede estar intercambiado en algunos o todos los grupos ácido carboxílico por iones metálicos, con preferencia iones metálicos alcalinos y en particular por iones de sodio. El uso de polímeros parcial o totalmente neutralizados se prefiere de acuerdo con la invención.

La masa molar de los homopolímeros usados se puede variar para adaptar las propiedades de los polímeros al fin de uso deseado. Los agentes para el lavado de la vajilla preferentes están caracterizados por que los homopolímeros, en particular los ácidos poliacrílicos, presentan masas molares M_n de 1000 a 20.000 g/mol. A causa de su mayor solubilidad se pueden preferir de este grupo a su vez los poliacrilatos de cadena corta, que presentan masas molares de 1100 a 10000 g/mol, y de manera especialmente preferente de 1200 a 5000 g/mol.

En distintas formas de realización preferentes de la invención, los agentes contienen además al menos un sulfopolímero. Los polímeros que se pueden usar en este contexto son en particular copolímeros que pueden presentar dos, tres, cuatro o más unidades de monómeros diferentes, por tanto al menos una unidad de monómeros un grupo ácido sulfónico. Los copolímeros preferentes contienen, además de monómero/s que contiene/n grupos ácido sulfónico, al menos un monómero del grupo de los ácidos carboxílicos insaturados.

Como ácido/s carboxílico/s insaturado/s se usa/n con especial preferencia los ácidos carboxílicos insaturados descritos anteriormente. Es muy especialmente preferente, a este respecto, el ácido acrílico.

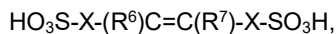
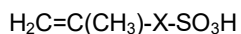
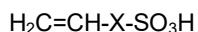
En los monómeros que contienen grupos ácido sulfónico son preferentes los de fórmula



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 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno de cadena lineal o ramificado, mono- o poliinsaturado con 2 a 12 átomos de carbono, con -NH₂, restos alquilo o alqueno sustituidos con -OH o -COOH o a -COOH o -COOR⁴, siendo R⁴ un resto de 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 $-(CH_2)_n-$ con $n = 0$ a 4, $-COO-(CH_2)_k-$ con $k = 1$ a 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-CH_2-$ y $-C(O)-NH-CH(CH_3)-CH_2-$.

Entre estos monómeros se prefieren los de fórmulas



en las que R^6 y R^7 independientemente entre sí están seleccionados de $-H$, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$ y $-CH(CH_3)_2$ y X representa un grupo espaciador presente opcionalmente, que está seleccionado de $-(CH_2)_n-$ con $n = 0$ a 4, $-COO-(CH_2)_k-$ con $k = 1$ a 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-CH_2-$ y $-C(O)-NH-CH(CH_3)-CH_2-$.

Son monómeros que contienen grupos del 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 metililsulfónico, ácido alloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propen1-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.

También en los copolímeros pueden estar presentes los grupos ácido completamente o parcialmente en forma neutralizada, es decir, el átomo de hidrógeno ácido del grupo de ácido sulfónico y/o carboxílico puede estar intercambiado en algunos o todos los grupos ácido por iones metálicos, con preferencia iones metálicos alcalinos y en particular por iones de sodio. El uso de copolímeros parcial o totalmente neutralizados se prefiere de acuerdo con la invención.

La distribución de monómeros de los copolímeros usados preferentemente asciende en el caso de los copolímeros, que contienen solo monómeros que contienen grupos de ácido carboxílico y monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico, con preferencia en cada caso a del 5 al 95 % en peso, de manera especialmente preferente la proporción del monómero que contiene grupos de ácido sulfónico asciende a del 50 al 90 % en peso y la proporción del monómero que contiene grupos del ácido carboxílico a del 10 al 50 % en peso, los monómeros están seleccionados en este sentido con preferencia de los mencionados anteriormente.

En distintas formas de realización, los copolímeros pueden contener, además de los monómeros que contienen grupos de ácido carboxílico y monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico, otros monómeros, en particular monómeros que contienen grupos de éster de ácido carboxílico insaturados. En tales terpolímeros, los monómeros que contienen grupos de éster de ácido carboxílico son, por ejemplo, los de la fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOR^4$, en la que R^1 a R^3 son como se definieron antes y R^4 es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono.

Los ésteres de ácido carboxílico insaturados especialmente preferentes son ésteres de alquilo de ácidos monocarboxílicos tales como el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α -cloroacrílico, ácido α -cianoacrílico, ácido crotónico, ácido α -fenil-acrílico, ácido sórbico, ácido cinámico o sus mezclas. Son especialmente preferentes ésteres de alquilo C_{1-8} de ácido acrílico, tal como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo. Es muy especialmente preferente acrilato de etilo.

La masa molar de los copolímeros usados se puede variar para adaptar las propiedades de los polímeros al fin de uso deseado. Los agentes para el lavado de la vajilla preferentes están caracterizados por que los copolímeros presentan masas molares M_n de 2000 a 200.000 g/mol, con preferencia de 4000 a 25.000 g/mol y en particular de 5000 a 15.000 g/mol.

Los homopolímeros y copolímeros descritos anteriormente se pueden usar en cada caso en cantidades del 0,5 al 10 % en peso, con preferencia del 1 al 5 % en peso, con respecto al peso total del agente. Las cantidades absolutas se sitúan típicamente en el intervalo de 0,1 a 2 g/trabajo, con preferencia en el intervalo de 0,2 a 1,0 g/trabajo. La relación de masa de los polímeros uno con respecto a otro, es decir, homopolímero con respecto a copolímero, asciende, a este respecto, en distintas formas de realización de 5:1 a 1:5, con preferencia de 2:1 a 1:2.

Los agentes para el lavado de la vajilla pueden contener como alternativa o adicionalmente más polímeros. Al grupo de polímeros adecuados pertenecen en particular los polímeros con actividad de limpieza anfóteros, zwitteriónicos o catiónicos, por ejemplo los polímeros de aclarado y/o polímeros que actúan como suavizantes.

Los polímeros anfóteros que se pueden usar preferentes proceden del grupo de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico, de los copolímeros de

alquilacrilamida/ácido metilmetacrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido acrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metilmetacrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/metacrilato de alquilo/aminoetilmetacrilato de alquilo/metacrilato de alquilo así como de los copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, ácidos carboxílicos insaturados derivatizados de manera catiónica y dado el caso otros monómeros iónicos o no ionógenos.

Los polímeros zwitteriónicos que se pueden usar adicionales proceden del grupo de los copolímeros de cloruro de acrilamidoalquiltrialquilamonio/ácido acrílico así como sus sales alcalinas y de amonio, de los copolímeros de cloruro de acrilamidoalquiltrialquilamonio/ácido metacrílico así como sus sales alcalinas y de amonio y de los copolímeros de metacroiletilbetaina/metacrilato.

Los polímeros catiónicos que se pueden usar proceden de los grupos de los derivados de celulosa cuaternarios, de los polisiloxanos con grupos cuaternarios, de los derivados de goma guar catiónicos, de las sales poliméricas de dimetildialilamonio y sus copolímeros con ácido acrílico y ácido metacrílico y sus ésteres y amidas, de los copolímeros de la vinilpirrolidona con derivados cuaternarios del acrilato y metacrilato de dialquilamino, de los copolímeros de vinilpirrolidona-cloruro de metoimidazolinio, de los poli(alcoholes vinílicos) cuaternarios o de los polímeros indicados con las denominaciones INCI Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 y Polyquaternium 27.

En una forma de realización especialmente preferente de la presente invención, los polímeros anfóteros, zwitteriónicos o catiónicos mencionados anteriormente están presentes en forma preconfeccionada. Para el confeccionamiento de los polímeros es adecuado, a este respecto, entre otras cosas,

- la encapsulación de los polímeros por medio de agentes de revestimiento solubles en agua o que se pueden dispersar en agua, con preferencia por medio de polímeros solubles en agua o que se pueden dispersar en agua naturales o sintéticos;
- la encapsulación de los polímeros por medio de agentes de revestimiento insolubles en agua, que se pueden fundir, con preferencia por medio de agentes de revestimiento insolubles en agua del grupo de las ceras o parafinas con un punto de fusión por encima de 30 °C;
- la cogranulación de los polímeros con materiales de soporte inertes, con preferencia con materiales de soporte del grupo de las sustancias con actividad de lavado o de limpieza, de manera especialmente preferente del grupo de los adyuvantes (sustancias soporte) o coadyuvantes.

Los agentes para el lavado de la vajilla a máquina contienen los polímeros catiónicos y/o anfóteros mencionados antes con preferencia en cantidades entre el 0,01 y el 10 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente para el lavado de la vajilla a máquina. Se prefieren en el marco de la presente solicitud, no obstante, tales agentes para el lavado de la vajilla a máquina en los que la proporción en peso de los polímeros catiónicos y/o anfóteros asciende a entre el 0,01 y el 8 % en peso, con preferencia entre el 0,01 y el 6 % en peso, preferentemente entre el 0,01 y el 4 % en peso, de manera especialmente preferente entre el 0,01 y el 2 % en peso y en particular entre el 0,01 y el 1 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente para el lavado de la vajilla a máquina.

En general se puede ajustar al valor del pH del agente para el lavado de la vajilla por medio de reguladores de pH habituales, seleccionándose el valor de pH dependiendo del fin de uso deseado. En distintas formas de realización, el valor de pH se encuentra en un intervalo de 5,5 a 11, con preferencia de 5,5 a 10,5, aún más preferentemente de 7 a 10,5, en particular mayor de 7, sobre todo en el intervalo de 8 a 10. Como agentes de ajuste de pH sirven ácidos y/o álcalis, con preferencia álcalis. Son ácidos adecuados en particular ácidos orgánicos tales como el ácido acético, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido succínico, ácido adipico, ácido málico, ácido tartárico y ácido glucónico o incluso ácido amidosulfónico. Aparte se pueden usar, no obstante, también los ácidos minerales, ácido sulfúrico y ácido nítrico o sus mezclas. Las bases adecuadas proceden del grupo de los hidróxidos y carbonatos de metal alcalino y alcalinotérreo, en particular de los hidróxidos de metal alcalino, de los cuales se prefiere hidróxido de potasio y sobre todo hidróxido de sodio. No obstante, es especialmente preferente el álcali volátil, por ejemplo en forma de amoníaco y/o alcanolaminas, que pueden contener hasta 9 átomos de C en la molécula. La alcanolamina está seleccionada en este sentido con preferencia del grupo compuesto por mono-, di-, trietanol- y -propanolamina y sus mezclas.

Para el ajuste y/o la estabilización del valor de pH, el agente de acuerdo con la invención puede contener también una o varias sustancias tampón (INCI *Buffering Agents*), habitualmente en cantidades del 0,001 al 5 % en peso. Se prefieren sustancias de tampón que son al mismo tiempo complejantes o incluso formadores de quelato (quelantes, INCI *Chelating Agents*). Son sustancias tampón especialmente preferentes el ácido cítrico o los citratos, en particular los citratos de sodio y potasio, por ejemplo citrato trisódico 2H₂O y citrato tripotásico H₂O.

Los inhibidores de la corrosión del vidrio impiden la aparición de turbideces, estrías y arañazos, pero también la iridiscencia de la superficie del vidrio de los vidrios limpiados a máquina. Los inhibidores de la corrosión de vidrio proceden del grupo de las sales de magnesio y de zinc, así como de los complejos de magnesio y de zinc. En el marco de la presente invención, el contenido de sal de zinc asciende en agentes para el lavado de la vajilla a máquina con preferencia a entre el 0,1 y el 5 % en peso, preferentemente a entre el 0,2 y el 4 % en peso y en particular a entre el 0,4 y el 3 % en peso, o el contenido de zinc en forma oxidada (calculado como Zn²⁺) a entre el 0,01 y el 1 % en peso,

con preferencia a entre el 0,02 y el 0,5 % en peso y en particular a entre el 0,04 y el 0,2 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente que contiene inhibidores de la corrosión del vidrio. Adicionalmente o como alternativa a las sales mencionadas anteriormente (en particular las sales de zinc) se pueden usar polietileniminas, tal como están disponibles por ejemplo con el nombre Lupasol® (BASF), con preferencia en una cantidad del 0 al 5 % en peso, en particular del 0,01 al 2 % en peso, como inhibidores de la corrosión del vidrio.

Como aceites de perfume o sustancias aromáticas se pueden usar en el marco de la presente invención compuestos de fragancia individuales, por ejemplo los productos sintéticos del tipo de los ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos. No obstante, se usan preferentemente mezclas de distintas fragancias, que generan juntas un aroma perfumado agradable. Tales aceites de perfume también pueden contener mezclas de fragancias naturales, como las que se pueden obtener de fuentes vegetales, por ejemplo aceite de pino, cítrico, jazmín, pachulí, rosa o ylang-ylang.

Además, pueden estar contenidos conservantes en los agentes. Son adecuados, por ejemplo, conservantes de los grupos de los alcoholes, aldehídos, ácidos antimicrobianos y/o sus sales, éster de ácido carboxílico, amidas de ácido, fenoles, derivados de fenol, difenilos, difenilalcanos, derivados de urea, oxígeno-, nitrógeno-acetales y -formales, benzamidinas, isotiazoles y sus derivados tales como isotiazolinas y isotiazolinonas, derivados de ftalimida, derivados de piridina, compuestos antimicrobianos con actividad superficial, guanidinas, compuestos antimicrobianos anfóteros, quinolinas, 1,2-dibrom-2,4-dicianobutano, yodo-2-propinil-butyl-carbamato, yodo, yodóforos y peróxidos. Los principios activos antimicrobianos preferentes se seleccionan con preferencia del grupo que comprende etanol, n-propanol, i-propanol, 1,3-butanodiol, fenoxietanol, 1,2-propilenglicol, glicerol, ácido undecilénico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido benzoico, ácido salicílico, timol, 2-bencil-4-clorofenol, 2,2'-metilen-bis-(6-bromo-4-clorofenol), 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifeniléter, N-(4-clorofenil)-N-(3,4-diclorofenil)-urea, dihidrocloruro de N,N'-(1,10-decandiildi-1-piridinil-4-iliden)-bis-(1-octanamina), N,N'-bis-(4-clorofenil)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraazatetradecandiimidamida, compuestos con actividad superficial cuaternarios antimicrobianos, guanidinas. No obstante, los agentes conservantes especialmente preferentes están seleccionados del grupo que comprende ácidos salicílicos, tensoactivos cuaternarios, en particular cloruro de benzalconio e isotiazoles y sus derivados tales como isotiazolinas y isotiazolinonas.

En general, el confeccionamiento de agentes para el lavado de la vajilla a máquina descritos en el presente documento se puede efectuar de diferentes maneras. Los agentes pueden estar presentes en formas de presentación sólidas o líquidas así como una combinación de sólidas y líquidas. Como formas de presentación sólidas son adecuados en particular polvos, granulados, extruidos, compactados, en particular comprimidos. Las formas de presentación líquidas a base de agua y/o disolventes orgánicos pueden estar presentes espesas, en forma de geles. Los agentes se confeccionan en forma de productos multifásicos. Las fases individuales de tales agentes multifásicos pueden presentar los mismos o diferentes estados de agregación.

Los agentes para el lavado de la vajilla pueden estar presentes como cuerpos moldeados. Para simplificar la descomposición de estos cuerpos moldeados prefabricados es posible incorporar agentes auxiliares de desintegración, los denominados disgregantes de pastillas, en estos agentes para acortar los tiempos de descomposición. Por disgregantes de pastillas o aceleradores de descomposición se entienden sustancias auxiliares, que aseguran la rápida descomposición de pastillas en el agua u otros medios y la rápida liberación de los principios activos. Preferentemente se pueden usar agentes auxiliares de desintegración en cantidades del 0,5 al 10 % en peso, con preferencia del 3 al 7 % en peso y en particular del 4 al 6 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente que contiene agentes auxiliares de desintegración.

Los agentes para el lavado de la vajilla a máquina descritos en el presente documento se preconfeccionan con preferencia hasta dar unidades de dosificación. Estas unidades de dosificación están confeccionadas entonces, asimismo, como productos multifásicos y comprenden con preferencia la cantidad de sustancias con actividad de limpieza necesaria para un ciclo de limpieza. Las unidades de dosificación preferentes presentan un peso entre 12 y 30 g, preferentemente entre 14 y 26 g y en particular entre 15 y 22 g. El volumen de las unidades de dosificación mencionadas anteriormente, así como su forma espacial, están seleccionadas con especial preferencia de tal modo que se garantiza una capacidad de dosificación de las unidades preconfeccionadas a través de la cámara de dosificación de una máquina para el lavado de la vajilla. El volumen de la unidad de dosificación asciende, por tanto, preferentemente a entre 10 y 35 ml, con preferencia a entre 12 y 30 ml.

Los agentes para el lavado de la vajilla a máquina, en particular las unidades de dosificación prefabricadas presentan con especial preferencia una envoltura soluble en agua.

La envoltura soluble en agua se forma con preferencia a partir de un material de lámina soluble en agua, que está seleccionado de otro grupo compuesto por polímeros o mezclas poliméricas. La envoltura puede formarse a partir de uno o de dos o más estratos del material de lámina soluble en agua. El material de lámina soluble en agua del primer estrato y de los otros estratos, en caso de estar presentes, puede ser igual o distinto. Son especialmente preferentes láminas que se pueden adherir y/o sellar por ejemplo hasta dar envases, tales como tubos flexibles o almohadillas, después de que se hayan llenado con un agente.

El envase soluble en agua puede presentar una o varias cámaras. El agente puede estar contenido en una o varias

cámaras, en caso de estar presentes, de la envoltura soluble en agua. La cantidad de agente se corresponde con preferencia con toda o la mitad de la dosificación que se necesita para un ciclo de lavado.

5 Se prefiere que la envoltura soluble en agua contenga alcohol polivinílico o un copolímero de alcohol polivinílico. Las envolturas solubles en agua que contienen alcohol polivinílico o un copolímero de alcohol polivinílico presentan una buena estabilidad con una solubilidad en agua suficientemente alta, en particular solubilidad de agua fría.

10 Las láminas solubles en agua adecuadas para la producción de la envoltura soluble en agua se basan preferentemente en un alcohol polivinílico o un copolímero de alcohol polivinílico cuyo peso molecular se encuentra en el intervalo de 5.000 a 1.000.000 g mol^{-1} , con preferencia de 20.000 a 500.000 g mol^{-1} , de manera especialmente preferente de 30.000 a 100.000 g mol^{-1} y en particular de 40.000 a 80.000 g mol^{-1} .

15 La producción de alcohol polivinílico sucede habitualmente por hidrólisis de acetato de polivinilo, puesto que no es posible la vía de síntesis directa. Lo mismo se aplica a los copolímeros de alcohol polivinílico, que se preparan correspondientemente a partir de copolímeros de acetato de polivinilo. Es preferente que al menos un estrato de la envoltura soluble en agua comprenda un alcohol polivinílico cuyo grado de hidrólisis asciende a del 70 al 100 % en moles, preferentemente a del 80 al 90 % en moles, más preferentemente a del 81 al 89 % en moles y en particular a del 82 al 88 % en moles.

20 A un material de lámina que contiene alcohol polivinílico adecuado para la producción de la envoltura soluble en agua se puede haber añadido adicionalmente un polímero seleccionado del grupo que comprende (co)polímeros que contienen ácido (met)acrílico, poliacrilamidas, polímeros de oxazolona, sulfonatos de poliestireno, poliuretanos, poliésteres, poliéteres, ácido poliláctico o mezclas de los polímeros anteriores. Un polímero adicional preferente son ácidos polilácticos.

25 Los copolímeros de alcohol polivinílico preferentes comprenden, además de alcohol vinílico, ácidos dicarboxílicos como otros monómeros. Son ácidos dicarboxílicos adecuados ácido itacónico, ácido malónico, ácido succínico y mezclas de los mismos, siendo preferente ácido itacónico.

30 Asimismo, copolímeros de alcohol polivinílico preferentes comprenden, además de alcohol vinílico, un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, su sal o su éster. De manera especialmente preferente, tales copolímeros de alcohol polivinílico contienen, además de alcohol vinílico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres del ácido acrílico, ésteres del ácido metacrílico o mezclas de los mismos.

35 Puede ser preferente que el material de lámina contenga aditivos adicionales. El material de lámina puede contener, por ejemplo, plastificantes como dipropilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, glicerol, sorbitol, manitol o mezclas de los mismos. Otros aditivos comprenden, por ejemplo, ayudantes de liberación, cargas, reticulantes, tensioactivos, antioxidantes, absorbentes de UV, agentes antibloqueo, agentes antiadhesivos o mezclas de los mismos.

40 Las láminas solubles en agua adecuadas para el uso en las envolturas solubles en agua de los envases solubles en agua de acuerdo con la invención son láminas que se comercializan por la empresa MonoSol LLC por ejemplo con la denominación M8630, C8400 o M8900. Otras láminas adecuadas comprenden láminas con la denominación Solublon® PT, Solublon® GA, Solublon® KC o Solublon® KL de Aicello Chemical Europe GmbH o las láminas VF-HP de Kuraray.

De acuerdo con una forma de realización preferente, el agente para el lavado de la vajilla multifásico está envuelto de manera ajustada por una lámina soluble en agua.

50 La lámina soluble en agua, que se usa preferentemente en la envoltura ajustada, comprende de manera especialmente preferente alcohol polivinílico, como se describió anteriormente, usándose como grosor inicial con preferencia un grosor 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 .

55 En el caso de una envoltura ajustada, está envuelta en cada caso una porción de una dosis del agente de lavado o de limpieza. Para la porción de una dosis de agente de lavado o de limpieza envuelta de acuerdo con la invención es importante que la envoltura se apoye en cada punto de las pastillas de manera estanca en su superficie. Idealmente, la envoltura está incluso bajo tensión, lo que, no obstante, no se requiere obligatoriamente. Este apoyo estanco de la envoltura es propicio para la descomposición: En el primer contacto con agua, una pequeña cantidad de agua pasa a través de la envoltura en algún punto, no teniendo que disolverse en absoluto en primer lugar. En este punto comienza a hincharse el disgregante contenido en la pastilla. Esto conduce a que la envoltura se abre repentinamente ahora como consecuencia del aumento de volumen de la pastilla y libera la pastilla. En el caso de una envoltura que no se apoya de manera ajustada, el mecanismo descrito en este caso no funciona, dado que la pastilla se puede hinchar sin que la envoltura se disgregue de este modo. A este respecto, el uso de un agente de desintegración hinchable es superior al de un sistema de generación de gas, dado que su efecto disgregante en cada caso conduce a una apertura de la envoltura. En un sistema de generación de gas, el efecto disgregante puede ser "volado" por el escape del gas de un salidero de la envoltura.

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

10 En una forma de realización preferente se coloca la envoltura de lámina en primer lugar suelta alrededor de una porción de una dosis de agente de lavado o de limpieza y se suelda y entonces se encoge sobre esta, de modo que se proporciona un estrecho contacto entre el envase de lámina y el concentrado de agente de limpieza. Por consiguiente, las porciones de una dosis de agente de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención están caracterizadas por que la envoltura es un envase de lámina encogido sobre esta.

15 Por ejemplo, esta envoltura se puede efectuar colocándose una lámina inferior soluble en agua sobre una cadena de transporte o una herramienta de moldeo, después una o varias porciones de agente de lavado o de limpieza sobre la lámina inferior; a continuación se coloca una lámina superior soluble en agua sobre la porción/las porciones de agente de lavado o limpieza sobre la lámina inferior y esta se fija entonces sobre la lámina inferior incluyendo la porción/las porciones de agente de lavado o de limpieza.

20 Como alternativa, esta etapa se puede efectuar también mediante una lámina de un ramal, que se coloca entonces como tubo flexible alrededor de las porciones de una dosis. A continuación se efectúa un sellado y un corte opcional de las láminas. A continuación, se puede efectuar el encogimiento de la lámina mediante el uso de aire caliente o radiación infrarroja, opcionalmente con apriete.

25 Tales envolturas solubles en agua ya están descritas también en las solicitudes de patente WO 2004/031338 A así como WO 2003/099985 A, a cuya divulgación se hace referencia en el presente documento en su totalidad.

30 Las formulaciones a modo de ejemplo de los agentes de acuerdo con la invención incluyen en particular también agentes para el lavado de la vajilla libres de fosfato. Una formulación a modo de ejemplo, en la que se pueden usar los polímeros descritos en el presente documento en las cantidades indicadas como constituyente adicional, es la siguiente:

Formulación de agente para el lavado de la vajilla sólido sin fosfato (pastilla):

Materia prima	Cantidad (% en peso)
Citrato de Na	15,00-20,00
Fosfonato (por ejemplo HEDP)	2,50-7,50
MGDA	0,00-25,00
silicato (disilicato de Na)	5,00-35,00
Carbonato de sodio	12,50-25,00
Percarbonato de Na	10,00-15,00
Catalizador de blanqueo (basado en Mn)	0,02-0,50
TAED	2,00-3,00
Tensioactivo no iónico	2,50-10,00
Policarboxilato	5,00-10,00
Copolímero catiónico	0,25-0,75
PVP (reticulado)	0,00-1,50
Proteasa	1,50-5,00
Amilasa	0,50-3,00
Benzotriazol (protección de plata)	0,00-0,50
Perfume	0,05-0,15
Solución de colorante	0,00-1,00
Acetato de Zn sin agua	0,10-0,30
Sulfato de Na	0,00-25,00
Materia prima	Cantidad (% en peso)
Agua	0,00-1,50
Agente de ajuste de pH (ácido cítrico)	1,00-1,50
Auxiliar de proceso	0,00-5,00

35 El uso correspondiente de los agentes para el lavado de la vajilla a máquina de acuerdo con la invención es, asimismo, objeto de la invención. Asimismo, la invención se refiere a un procedimiento para el lavado de la vajilla, en particular un procedimiento para el lavado de la vajilla a máquina, en el que se usa un agente para el lavado de la vajilla de

acuerdo con la invención. El objeto de la presente solicitud es, por tanto, además, un procedimiento para la limpieza de vajilla en una máquina para el lavado de la vajilla, en el que el agente de acuerdo con la invención durante el transcurso de un programa para el lavado de la vajilla se dosifica antes del inicio del ciclo de lavado principal o en el transcurso del ciclo de lavado principal al espacio interior de una máquina para el lavado de la vajilla. La dosificación o bien la introducción del agente de acuerdo con la invención en el espacio interior de la máquina para el lavado de la vajilla se puede efectuar de manera manual, con preferencia se dosifica el agente, no obstante, por medio de la cámara de dosificación en el espacio interior de la máquina para el lavado de la vajilla.

Las formas de realización descritas en el contexto de los agentes de acuerdo con la invención se pueden transferir fácilmente a los procedimientos y usos de acuerdo con la invención y viceversa.

Ejemplos

Ejemplo 1: Rendimiento de limpieza

Tabla 1: Composición del agente para el lavado de la vajilla a máquina (indicaciones en % en peso en cada caso con respecto a todo el agente de limpieza)

Materias primas	E1	V1
	%	%
Fase de blanqueo		
Citrato de Na	3,5	3,5
HEDP	4,5	4,5
MGDA	12	-
Carbonato de sodio	15,75	15,75
Percarbonato de Na	14,5	14,5
Catalizador de blanqueo	0,03	0,03
Tensioactivos no iónicos	5,1	5,1
Sulfopolímero	5	5
Homopolímero de acrilato	0,5	0,5
Colorantes	0,35	0,35
Fase enzimática		
Citrato de Na	11	11
MGDA	-	12
TAED	3	3
Tensioactivos no iónicos	1,5	1,5
Sulfopolímero	2,5	2,5
PEG 4000	1	1
Fase enzimática		
Enzimas (tq, proteasas y amilasas)	6	6
Colorantes, perfume	0,6	0,6
Acetato de Zn	0,2	0,2
Tercera fase		
Citrato de Na	1,5	1,5
HEDP	1,5	1,5
MGDA	2	2
Silicato	4	4
Carbonato de sodio	2,3	2,3
Tensioactivo no iónico	0,2	0,2
Sulfopolímero	1	1
Colorantes	0,2	0,2
Agua	Hasta 100	Hasta 100

El rendimiento de limpieza se determinó en máquinas para el lavado de la vajilla Miele GSL en el programa de 45 °C. Dureza del agua 21 °dH. Para ello se usan 20 g de las formulaciones anteriores (tabla). Después de la terminación del ciclo de lavado se inspecciona la vajilla visualmente en una escala de 1-10. Cuanto mayor es el valor, mejor es el rendimiento de limpieza. Se reconoce que la formulación de acuerdo con la invención E1, que contiene MGDA en la fase de blanqueo, con respecto a la formulación de comparación V1, que contiene MGDA en la fase enzimática, muestra un mejor rendimiento de limpieza de manchas sensibles a las enzimas, tal como carne picada (tabla 2).

ES 2 810 750 T3

Tabla 2: Rendimiento de limpieza

Producto ADW (fresco)	Carne picada
E1	6,3
V1	5,9
Producto ADW después de 1 semana de almacenamiento a 40 °C	
E1	6,6
V1	5,9

REIVINDICACIONES

1. Agente para el lavado de la vajilla a máquina, caracterizado por que el agente para el lavado de la vajilla a máquina comprende:
- 5 (A) una fase enzimática, conteniendo la fase enzimática al menos una enzima y estando esencialmente libre de agentes de blanqueo y adyuvantes orgánicos de la clase de los ácidos aminocarboxílicos y sus sales; y
 (B) una fase de blanqueo, conteniendo la fase de blanqueo al menos un agente de blanqueo, al menos un catalizador de blanqueo, y al menos un adyuvante orgánico de la clase de los ácidos aminocarboxílicos y sus sales, en particular ácido metilglicindiacético (MGDA) o sus sales.
- 10 2. Agente para el lavado de la vajilla a máquina según la reivindicación 1, caracterizado por que la al menos una enzima comprende al menos una proteasa y con preferencia también al menos una amilasa.
- 15 3. Agente para el lavado de la vajilla a máquina según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el catalizador de blanqueo está seleccionado del grupo de las sales de metal de transición que refuerzan el blanqueo y complejos de metal de transición, con preferencia de los complejos del manganeso en el estado de oxidación II, III, IV o IV, que contienen uno o varios ligandos macrocíclicos con las funciones de donante N, NR, PR, O y/o S, de manera especialmente preferente que contienen los ligandos macromoleculares 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-1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me/Me-TACN) y/o 2-metil-1,4,7-triazaciclononano (Me/TACN), con la mayor preferencia los ligandos 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me-TACN) o 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclononano (Me/Me-TACN).
- 20 4. Agente para el lavado de la vajilla a máquina según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el catalizador de blanqueo está contenido en una cantidad del 0,001 al 0,1 % en peso, con preferencia del 0,01 al 0,05 % en peso con respecto al peso total del agente para el lavado de la vajilla a máquina.
- 25 5. Agente para el lavado de la vajilla a máquina según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que
- 30 (1) el al menos un agente de blanqueo se selecciona del grupo compuesto por percarbonato de sodio, tetrahidrato de perborato de sodio, monohidrato de perborato de sodio, peroxipirofosfatos, perhidratos de citrato, perbenzoatos, peroxoftalatos, ácido diperazelaico, perácido ftaloimino, ácido diperdodecanodioico, peróxidos de diacilo, peroxiácidos de alquilo y peroxiácidos de arilo, con preferencia percarbonato de sodio, tetrahidrato de perborato de sodio y monohidrato de perborato de sodio, aún más preferentemente percarbonato de sodio; y/o
- 35 (2) el al menos un agente de blanqueo está contenido en una cantidad del 1-35 % en peso y más preferentemente del 2-30 % en peso, del 3,5-25 % en peso, del 4-20 % en peso y de manera especialmente preferente del 5-15 % en peso en el agente para el lavado de la vajilla, en cada caso con respecto al peso total del agente para el lavado de la vajilla.
- 40 6. Agente para el lavado de la vajilla a máquina según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el al menos un adyuvante orgánico es MGDA y la fase enzimática está esencialmente libre de MGDA.
- 45 7. Agente para el lavado de la vajilla a máquina según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el al menos un adyuvante orgánico de la clase de los ácidos aminocarboxílicos y sus sales está contenido en una cantidad del 5 al 35 % en peso, con preferencia del 10 al 25 % en peso, y en particular del 10 al 20 % en peso, con respecto al peso de todo el agente, en el agente para el lavado de la vajilla.
- 50 8. Agente para el lavado de la vajilla a máquina según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que
- (1) el agente para el lavado de la vajilla a máquina está presente en forma sólida; y/o
- (2) el agente para el lavado de la vajilla a máquina está presente en forma porcionada previamente; y/o
- (3) la fase enzimática y de blanqueo están presentes separadas entre sí en el espacio; y/o
- (4) el agente para el lavado de la vajilla a máquina contiene al menos un activador de blanqueo, en particular en la fase enzimática; y/o
- 55 (5) el agente para el lavado de la vajilla a máquina contiene al menos otro constituyente, con preferencia al menos otros dos constituyentes, seleccionados del grupo compuesto por otras sustancias soporte, tensioactivos, polímeros, inhibidores de la corrosión, inhibidores de la corrosión de vidrio, agentes auxiliares de desintegración, sustancias aromáticas y vehículos de perfume.
- 60 9. Uso de un agente para el lavado de la vajilla a máquina según una de las reivindicaciones 1-8 en un procedimiento para el lavado de la vajilla a máquina.
10. Procedimiento para el lavado de la vajilla a máquina, caracterizado por que se usa un agente para el lavado de la vajilla a máquina según una de las reivindicaciones 1-8.