(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 527 542**

(51) Int. Cl.:

C11D 3/12	(2006.01)
C11D 3/02	(2006.01)
C11D 3/20	(2006.01)
C11D 3/00	(2006.01)
C11D 3/04	(2006.01)
C11D 3/28	(2006.01)
C11D 3/34	(2006.01)
C11D 11/00	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2003** **E 03735481 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.10.2014** **EP 1509589**

(54) Título: **Agente para el lavado a máquina de la vajilla con protección mejorada frente a la corrosión de vidrio**

(30) Prioridad:

06.06.2002 DE 10225116

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.01.2015

(73) Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE

(72) Inventor/es:

KESSLER, ARND y
PEGELOW, ULRICH

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 527 542 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 a máquina de la vajilla con protección mejorada frente a la corrosión de vidrio

La presente invención se encuentra en el campo de los agentes para el lavado a máquina de la vajilla. En particular, la presente invención se refiere a agentes para el lavado a máquina de la vajilla que contienen sales de cinc así como determinados silicatos.

Con la creciente automatización de los más diversos procesos de lavado y limpieza en el hogar y en la industria, los agentes para el lavado y la limpieza a máquina de materiales textiles y de la vajilla han obtenido cada vez más importancia en las últimas décadas.

Los denominados agentes limpiadores de baja alcalinidad necesarios para el lavado a máquina de la vajilla contienen como portadores de álcali con frecuencia mezclas de disilicato sódico y carbonato sódico, soportes tales como ácido cítrico, por ejemplo, junto con policarboxilatos así como, preferentemente, tensioactivos no iónicos de débil formación de espuma. Además pueden estar contenidos agentes blanqueadores, activadores del blanqueo, agentes de protección de plata y frente a la corrosión y, para aumentar la capacidad de limpieza, enzimas. En un ciclo de limpieza a máquina típico se limpia la vajilla introducida en cestas mediante contacto intensivo con la solución acuosa de agente limpiador a aproximadamente 65 ºC y valores de pH entre 9 y 11 y a continuación se aclara.

Un criterio importante para la valoración de un agente para el lavado a máquina de la vajilla es, además de su rendimiento de limpieza, el aspecto óptico de la vajilla seca después de la limpieza realizada. Las deposiciones que aparecen eventualmente de carbonato cálcico en la vajilla o en el espacio interior de la máquina pueden perjudicar, por ejemplo, la satisfacción del cliente y, por tanto, tienen una influencia causal en el éxito económico de un agente de limpieza de este tipo. Un problema adicional que existe desde hace tiempo durante el lavado a máquina de la vajilla es la corrosión de artículos para lavar de vidrio que se puede manifestar, por norma general, por la aparición de opacidades, estrías y rayados, pero también por una irisación de la superficie del vidrio. A este respecto, los efectos observados se basan esencialmente en dos procesos, la salida de iones de metal alcalino y alcalinotérreo del vidrio junto con una hidrólisis de la red de silicato, por otro lado en una deposición de compuestos de silicato en la superficie del vidrio. Para evitar tales procesos de corrosión existe en el estado de la técnica una serie de propuestas, por ejemplo, en relación con el empleo de sales del cinc.

Según la enseñanza de la patente americana US 3 677 820 (Whirlpool Corporation), una tira de cinc aplicada en el espacio interior del lavavajillas evita la corrosión de superficies de vidrio durante el proceso de limpieza.

La solicitud de patente europea EP 0 383 482 (Procter & Gamble Company) describe, finalmente, agentes para el lavado a máquina de la vajilla que contienen sales insolubles de cinc que se caracterizan por una protección mejorada frente a la corrosión del vidrio. Las sales insolubles de cinc tienen que presentar un tamaño de partícula por debajo de 1,7 milímetros para conseguir un efecto de este tipo.

Pero se ha descrito también el uso de silicatos para evitar la corrosión del vidrio durante el lavado a máquina de la vajilla.

De este modo, la solicitud internacional de patente WO 96/12783 (Henkel KGaA) desvela agentes para el lavado a máquina de la vajilla desde sin fosfato hasta pobres en fosfato con una protección mejorada de decoraciones y de vidrio a base de formulaciones que contienen citrato, que contienen silicatos estratificados cristalinos.

El objeto de la solicitud internacional de patente WO 99/57237 (Clariant GmbH, Henkel KGaA) son agentes para el lavado a máquina de la vajilla que contienen fosfato que contienen un aditivo de pulverulento a granular que, como constituyentes esenciales, presentan un silicato estratificado cristalino de fórmula general $NaMSi_xO_{2x+1}$ y H_2O, en la que M representa sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 22 e y se refiere a un número de 0 a 33, y ácido policarboxílico (co-)polimérico y que, además de efectos de protección del vidrio o de la decoración, poseen también rendimientos de limpieza excelentes.

Ahora, la presente invención se basaba en el objetivo de facilitar un agente para el lavado a máquina de la vajilla que no modificase mediante corrosión ni con una utilización reiterada las superficies de artículos para lavar vítreos, en particular que no causase opacidades, estrías o rayados, pero tampoco irisaciones de las superficies del vidrio. Preferentemente, se debía facilitar un aditivo para un agente para la limpieza a máquina de la vajilla que fuese adecuado como constituyente de agentes para el lavado a máquina de la vajilla de cualquier forma de presentación, por ejemplo, como constituyente de formulaciones en polvo, pastilla, líquidas, espumas de limpieza o productos de depósito sin limitar las mismas en cuanto a la formulación.

Ahora se ha hallado que se resuelven los objetivos que se han mencionado anteriormente mediante aquellos agentes para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla que contienen, aparte de al menos una sal soluble de cinc, además al menos un silicato estratificado cristalino.

Por tanto, el objeto de la presente solicitud son agentes para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla que contienen al menos una sal soluble de cinc así como al menos un silicato estratificado cristalino de Fórmula general (Ia)

$$NaMSi_xO_{2x+1} \cdot y\ H_2O \qquad (Ia),$$

en la que M representa sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 22, preferentemente de 1,9 a 4, e y se refiere a un número de 0 a 33.

A este respecto, para el efecto inhibidor de la corrosión de agentes de acuerdo con la invención ha resultado particularmente ventajoso que la o las sales solubles de cinc así como el o los silicatos estratificados cristalinos de Fórmula general (Ia) estén contenidos en la proporción 10:1 a 1:50, preferentemente de 5:1 a 1:30 y en particular de 3:1 a 1:10 en estos agentes.

Los silicatos estratificados cristalinos de Fórmula (Ia) se comercializan, por ejemplo, por la empresa Clariant GmbH (Alemania) con el nombre comercial Na-SKS, por ejemplo Na-SKS-1 ($Na_2Si_{22}O_{45}\cdot xN_2O$, kenyaíta), Na-SKS-2 ($Na_2Si_{14}O_{29}\cdot xH_2O$, magadiíta), Na-SKS-3 ($Na_2Si_8O_{17}\cdot xH_2O$) o Na-SKS-4 ($Na_2Si_4O_9\cdot xH_2O$, makatita).

Para los fines de la presente invención son particularmente adecuados agentes que contienen filosilicatos cristalinos de Fórmula (Ia), en los que x se refiere a 2. De los mismos son adecuados, sobre todo, Na-SKS-5 (α-$Na_2Si_2O_5$), Na-SKS-7 (β-$Na_2Si_2O_5$, natrosilita), Na-SKS-9 ($NaHSi_2O_5\cdot H_2O$), Na-SKS-10 ($NaHSi_2O_5\cdot 3H_2O$ kanemita), Na-SKS-11 (t-$Na_2Si_2O_5$) y Na-SKS-13 ($NaHSi_2O_5$), pero en particular Na-SKS-6 (δ-$Na_2Si_2O_5$). Se encuentra una revisión de filosilicatos cristalinos en el artículo publicado en "Seifen-Öle-Fette-Wachse, 116 Jahrgang, Nº 20/1990" en las páginas 805 - 808.

Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla o los coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla preferentes, en el marco de la presente solicitud, presentan una parte en peso del silicato estratificado cristalino de Fórmula general (Ia) 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, respectivamente en relación con el peso total de estos agentes.

Los agentes de acuerdo con la invención contienen, además de los silicatos estratificados cristalinos mencionados, sales de cinc, pudiéndose emplear a este respecto preferentemente sales tanto inorgánicas como orgánicas. La siguiente tabla muestra un listado no definitivo de algunas sales de cinc preferentes.

Sal de cinc	Solubilidad
Acetato de cinc-dihidrato	430 g/l (20 ºC)
Acetilacetonato de cinc	4 g/l (20 ºC)
Bromuro de cinc	820 g/l (25 ºC)
Cloruro de cinc	4320 g/l (25 ºC)
Gluconato de cinc	100 g/l (20 ºC)
Yoduro de cinc	4500 g/l (20 ºC)
Nitrato de cinc hexahidrato	1843 g/l (20 ºC)
Nitrato de cinc tetrahidrato	Ligeramente soluble (20 ºC)
Sulfato de cinc heptahidrato	960 g/l (20 ºC)
Sulfato de cinc monohidrato	-350 g/l (20 ºC)

En el marco de la presente solicitud, las sales de cinc inorgánicas solubles, es decir, sales que en agua (20 ºC) presentan una solubilidad por encima de 100 mg/l, preferentemente por encima de 500 mg/l, de forma particularmente preferente por encima de 1 g/l y en particular por encima de 5 g/l, son un constituyente preferente de los agentes de acuerdo con la invención. A las sales inorgánicas solubles preferentes pertenecen el bromuro de cinc, el cloruro de cinc, el yoduro de cinc, el nitrato de cinc y el sulfato de cinc. Por tanto, otro objeto preferente de la presente solicitud son agentes para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla que contienen al menos una sal de cinc seleccionada del grupo de las sales de cinc inorgánicas solubles, en particular, del grupo bromuro de cinc, cloruro de cinc, yoduro de cinc, nitrato de cinc y sulfato de cinc.

Las sales de cinc orgánicas solubles presentan en agua una solubilidad por encima de 100 mg/l, preferentemente por encima de 500 mg/l, de forma particularmente preferente por encima 1 g/l y en particular por encima de 5 g/l (todas las solubilidades a 20 ºC de temperatura del agua). Al grupo de las sales de cinc orgánicas solubles pertenecen, por ejemplo, el acetato de cinc, el acetilacetonato de cinc, el benzoato de cinc, el formiato de cinc, el lactato de cinc, el gluconato de cinc, el valerato de cinc así como las sales de cinc del ácido *p*-toluenosulfónico.

En otra forma de realización preferente, los agentes para el lavado a máquina de la vajilla o los coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención contienen, por tanto, al menos una sal de cinc selecciona del grupo de las sales de cinc orgánicas solubles, de forma particularmente preferente del grupo de sales de cinc solubles de ácidos orgánicos monoméricos o poliméricos, en particular del grupo acetato de cinc, acetilacetonato de cinc, benzoato de cinc, formiato de cinc, lactato de cinc, gluconato de cinc, ricinoleato de cinc, abietato de cinc, valerato de cinc, *p*-toluenosulfonato de cinc.

Evidentemente, los agentes de acuerdo con la invención preferentes pueden contener también mezclas de sales de cinc orgánicas e inorgánicas, en particular mezclas de sales de cinc orgánicas solubles con sales de cinc inorgánicas no solubles o mezclas de sales de cinc orgánicas solubles con sales de cinc inorgánicas solubles o mezclas de sales de cinc orgánicas no solubles con sales de cinc inorgánicas solubles.

A este respecto, se consideran preferentes en el marco de la presente solicitud los agentes para el lavado a máquina de la vajilla o los coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla en los que la parte en peso de la sal de cinc en relación con el peso total de este agente es del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,2 al 7 % en peso y en particular del 0,4 al 4 % en peso y, de hecho, independientemente de qué sales de cinc se empleen, en particular, por tanto, independientemente de si se emplean sales de cinc orgánicas o inorgánicas o sus mezclas.

Los agentes de acuerdo con la invención no están sometidos a ninguna limitación en relación con su confección y formas de presentación. Por tanto, los agentes para el lavado a máquina de la vajilla o los coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla en el marco de la presente invención se pueden facilitar tanto en forma sólida como líquida.

Dependiendo del ámbito de aplicación del procedimiento de acuerdo con la invención puede ser necesario o deseable liberar de forma controlada en el tiempo sustancias activas y/o preparaciones de sustancias activas, distintas o iguales, contenidas en los agentes de acuerdo con la invención. A este respecto, esta liberación controlada en el tiempo se puede realizar mediante diferentes mecanismos o, en otras palabras, a causa de diferentes "interruptores". En relación con las sales de cinc contenidas en los agentes de acuerdo con la invención y los silicatos estratificados, esto significa que estas sustancias activas se pueden liberar preferentemente de forma conjunta, sin embargo, de forma desplazada en el tiempo con respecto a una o varias sustancias activas y/o preparaciones de sustancias activas adicionales tales como, por ejemplo, ayudantes (soportes, cosoportes), tensioactivos, agentes blanqueadores, activadores del blanqueo, enzimas, colorantes, fragancias, agentes de protección frente a la corrosión o polímeros. A este respecto, la sal de cinc y/o el filosilicato se pueden liberar tanto antes como después de la liberación de estas sustancias activas al baño acuoso.

Los posibles "interruptores" que influyen en el comportamiento de liberación de sustancias activas o preparaciones de sustancias activas son, por ejemplo

- el estado de agregación y la forma de confección de los agentes; los agentes líquidos con frecuencia se disuelven más rápidamente que los agentes sólidos; los agentes sólidos con una gran superficie (por ejemplo polvos, granulados) se disuelven más rápidamente que los agentes sólidos con una superficie comparativamente menor (por ejemplo pastillas);
- la estabilidad mecánica que puede ser un factor determinante de la desintegración dependiendo del tiempo, de la temperatura o de otros parámetros;
- la temperatura, es decir el alcanzar un determinado valor de temperatura en el transcurso del perfil de temperatura del proceso de lavado, limpieza o enjuague; el control a través de la temperatura representa en particular en agentes para el lavado de la vajilla, a causa de la temperatura creciente con cada paso del proceso de lavado, una forma de realización fiable y, por lo tanto, preferente;
- el valor del pH, es decir el ajuste de un determinado valor del pH en el transcurso de un proceso de lavado, limpieza o enjuague mediante componentes de la preparación con actividad de lavado, actividad de limpieza o actividad de enjuague o el abandono de un determinado valor de pH después de la descomposición de un componente que influye en o que determina el valor del pH;
- la fuerza iónica;
- la presencia de enzimas
- el empleo de materiales de envasado preferentemente solubles en agua, así como su permeabilidad para un componente determinado, sobre todo gaseoso o líquido; etc.

Los parámetros que se han mencionado anteriormente solo representan ejemplos que no han de limitar la invención.

Si se producen los agentes de acuerdo con la invención, por ejemplo, como productos combinados de dos o más sustancias o mezclas de sustancias en diferente forma de confección/estado de agregación, entonces el agente de acuerdo con la invención que contiene la sal de cinc y el filosilicato está contenido preferentemente solo en uno de estos agentes. A este respecto se consideran diferentes formas de confección/estados de agregación en la presente solicitud, por ejemplo, líquidos, polvos, granulados, compactados, extruídos, cuerpos colados, geles, dispersiones. La confección de agentes diferentes de este tipo hasta dar un producto combinado se puede realizar, a este respecto, por ejemplo mediante un envase común, preferentemente soluble en agua, que presenta una, dos, tres,

cuatro o más cámaras de alojamiento. El experto conoce procedimientos para la producción de tales envases. A estos procedimientos pertenecen, por ejemplo, procedimientos de embutición profunda, moldeo por inyección o colada. Por consiguiente, mediante envases de una y dos cámaras están descritas algunas combinaciones preferentes de acuerdo con la invención de agentes confeccionados de forma diferente:

Envase soluble en agua o dispersable en agua con una cámara de alojamiento:

Cámara de alojamiento 1
Agente de acuerdo con la invención en un polvo y líquido
Agente de acuerdo con la invención en un polvo y otro polvo
Agente de acuerdo con la invención en un polvo y granulado
Agente de acuerdo con la invención en un polvo y compactado
Agente de acuerdo con la invención en un polvo y extruído
Agente de acuerdo con la invención en un polvo y cuerpo colado
Agente de acuerdo con la invención en un polvo y gel con estabilidad dimensional
Agente de acuerdo con la invención en una masa fundida y líquido
Agente de acuerdo con la invención en una masa fundida y otro polvo
Agente de acuerdo con la invención en una masa fundida y granulado
Agente de acuerdo con la invención en una masa fundida y compactado
Agente de acuerdo con la invención en una masa fundida y extruído
Agente de acuerdo con la invención en una masa fundida y cuerpo colado
Agente de acuerdo con la invención en una masa fundida y gel con estabilidad dimensional
Agente de acuerdo con la invención en un granulado y líquido
Agente de acuerdo con la invención en un granulado y otro polvo
Agente de acuerdo con la invención en un granulado y granulado
Agente de acuerdo con la invención en un granulado y compactado
Agente de acuerdo con la invención en un granulado y extruído
Agente de acuerdo con la invención en un granulado y cuerpo colado
Agente de acuerdo con la invención en un granulado y gel con estabilidad dimensional

Envase soluble en agua o dispersable en agua con dos cámaras de alojamiento

Cámara de alojamiento 1	Cámara de alojamiento 2
Agente de acuerdo con la invención en una dispersión	Líquido
Agente de acuerdo con la invención en una dispersión	Polvo
Agente de acuerdo con la invención en una dispersión	Granulado
Agente de acuerdo con la invención en una dispersión	Compactado
Agente de acuerdo con la invención en una dispersión	Extruído
Agente de acuerdo con la invención en una dispersión	Cuerpo colado
Agente de acuerdo con la invención en una dispersión	Gel con estabilidad dimensional
Agente de acuerdo con la invención en una dispersión	Dispersión
Agente de acuerdo con la invención en un polvo	Líquido
Agente de acuerdo con la invención en un polvo	Polvo
Agente de acuerdo con la invención en un polvo	Granulado
Agente de acuerdo con la invención en un polvo	Compactado
Agente de acuerdo con la invención en un polvo	Extruído
Agente de acuerdo con la invención en un polvo	Cuerpo colado
Agente de acuerdo con la invención en un polvo	Gel con estabilidad dimensional
Agente de acuerdo con la invención en un polvo	Dispersión
Agente de acuerdo con la invención en un granulado	Líquido
Agente de acuerdo con la invención en un granulado	Polvo

Cámara de alojamiento 1	Cámara de alojamiento 2
Agente de acuerdo con la invención en un granulado	Granulado
Agente de acuerdo con la invención en un granulado	Compactado
Agente de acuerdo con la invención en un granulado	Extruído
Agente de acuerdo con la invención en un granulado	Cuerpo colado
Agente de acuerdo con la invención en un granulado	Gel con estabilidad dimensional
Agente de acuerdo con la invención en un granulado	Dispersión
Agente de acuerdo con la invención en un compactado	Líquido
Agente de acuerdo con la invención en un compactado	Polvo
Agente de acuerdo con la invención en un compactado	Granulado
Agente de acuerdo con la invención en un compactado	Compactado
Agente de acuerdo con la invención en un compactado	Extruído
Agente de acuerdo con la invención en un compactado	Cuerpo colado
Agente de acuerdo con la invención en un compactado	Gel con estabilidad dimensional
Agente de acuerdo con la invención en un compactado	Dispersión
Agente de acuerdo con la invención en un extruído	Líquido
Agente de acuerdo con la invención en un extruído	Polvo
Agente de acuerdo con la invención en un extruído	Granulado
Agente de acuerdo con la invención en un extruído	Compactado
Agente de acuerdo con la invención en un extruído	Extruído
Agente de acuerdo con la invención en un extruído	Cuerpo colado
Agente de acuerdo con la invención en un extruído	Gel con estabilidad dimensional
Agente de acuerdo con la invención en un extruído	Dispersión
Agente de acuerdo con la invención en un cuerpo colado	Líquido
Agente de acuerdo con la invención en un cuerpo colado	Polvo
Agente de acuerdo con la invención en un cuerpo colado	Granulado
Agente de acuerdo con la invención en un cuerpo colado	Compactado
Agente de acuerdo con la invención en un cuerpo colado	Extruído
Agente de acuerdo con la invención en un cuerpo colado	Cuerpo colado
Agente de acuerdo con la invención en un cuerpo colado	Gel con estabilidad dimensional
Agente de acuerdo con la invención en un cuerpo colado	Dispersión

Para la producción de la lámina soluble en agua y/o dispersable en agua en principio son adecuadas todas las sustancias o mezclas de sustancias que se pueden confeccionar en forma de una lámina. Sin embargo, es particularmente preferente un procedimiento en el que la lámina soluble en agua y/o dispersable en agua está compuesta de polivinilalcohol (acetalizado), polivinilpirrolidona, óxido de polietileno, gelatina, almidón y derivado o derivados de almidón, celulosa y derivado o derivados de celulosa, en particular metilcelulosa y/o mezclas de estas sustancias, habiéndose de valorar esta enumeración como ilustrativa y no limitante de la invención.

En otra forma de realización asimismo preferente, de acuerdo con la invención es ventajoso que la lámina o las láminas comprenda/comprendan uno o varios materiales del grupo de polímeros que contienen ácido acrílico, poliacrilamidas, polímeros de oxazolina, poliestirenosulfonatos, poliuretanos, poliésteres y poliéteres y sus mezclas.

De forma particularmente ventajosa se puede mencionar uno o varios materiales de la siguiente enumeración ilustrativa, sin embargo no limitante:

- Mezclas del 50 al 100 % de polinivilalcohol o poli(vinilalcohol - co - vinilacetato) con pesos moleculares en el intervalo de 10.000 a 200.000 g/mol y contenidos de acetato del 0 al 30 % en moles; estos pueden contener aditivos de procesamiento tales como plastificantes (glicerol, sorbitol, agua, PEG, etc.), lubricantes (ácido esteárico y otros ácidos mono-, di- y tricarboxílicos), los denominados "agentes deslizantes" (por ejemplo, "Aerosil"), pigmentos orgánicos e inorgánicos, sales, agentes de moldeado por soplado (mezclas de ácido cítrico-bicarbonato sódico);
- Polímeros que contienen ácido acrílico tales como, por ejemplo, copolímeros, terpolímeros o tetrapolímeros que contienen al menos el 20 % de ácido acrílico y que poseen un peso molecular de 5.000 a 500.000 g/mol; como comonómeros se prefieren en particular ésteres de ácido acrílico tales como etilacrilato, metilacrilato, hidroxi-

etilacrilato, etilhexilacrilato, butilacrilato y sales del ácido acrílico tales como acrilato sódico, ácido metacrílico y sus sales y sus ésteres tales como metilmetacrilato, etilmetacrilato, cloruro de metilmetacrilato de trimetilamonio (TMAEMC), cloruro de trimetilamonio de metacrilatoamidopropilo (MAPTAC). Otros monómeros tales como acrilamida, estireno, vinilacetato, anhídrido de ácido maleico, vinilpirrolidona se pueden usar también de forma ventajosa;

- óxidos de polialquileno, preferentemente óxidos de polietileno con pesos moleculares de 600 a 100.000 g/mol y sus derivados modificados mediante copolimerización de injerto con monómeros tales como vinilacetato, ácido acrílico y sus sales y sus ésteres, ácido metacrílico y sus sales y sus ésteres, acrilamida, estireno, sulfonato de estireno y vinilpirrolidona (ejemplo: poli-(etilenglicol - injerto - vinilacetato). La parte de poliglicol debería ascender a del 5 al 100 % en peso, la parte de injerto debería ascender a del 0 al 95 % en peso; el último puede estar compuesto de uno o de varios monómeros. Se prefiere en particular una parte de injerto del 5 al 70 % en peso; a este respecto disminuye la solubilidad en agua con la parte de injerto;
- polivinilpirrolidona (PVP) con un peso molecular de 2.500 a 750.000 g/mol;
- poliacrilamida con un peso molecular de 5.000 a 5.000.000 g/mol;
- polietiloxazolina y polimetiloxazolina con un peso molecular de 5.000 a 100.000 g/mol;
- poliestirenosulfonatos y sus copolímeros con comonómeros tales como etil-(met-)acrilato, metil(met-)acrilato, hidroxietil(met-)acrilato, etilhexil(met-)acrilato, butil(met-)acrilato y las sales del ácido (met-)acrílico tales como (met-)acrilato de sodio, acrilamida, estireno, vinilacetato, anhídrido de ácido maleico, vinilpirrolidona; el contenido de comonómeros debería ascender a del 0 al 80 % en moles y el peso molecular debería encontrarse en el intervalo de 5.000 a 500.000 g/mol;
- poliuretanos, en particular los productos de reacción de diisocianatos (por ejemplo TMXDI) con polialquilenglicoles, en particular polietilenglicoles del peso molecular de 200 a 35.000 o con otros alcoholes difuncionales hasta dar productos con pesos moleculares de 2.000 a 100.000 g/mol;
- poliésteres con pesos moleculares de 4.000 a 100.000 g/mol, basándose en ácidos dicarboxílicos (por ejemplo, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftlático, ácido sulfoisoftálico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido sulfosuccínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico, etc.) y dioles (por ejemplo, polietilenglicoles, por ejemplo, con pesos moleculares de 200 a 35.000 g/mol);
- Éteres/ésteres de celulosa, por ejemplo, acetato de celulosa, butirato de celulosa, metilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxiletilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, etc.;
- polivinilmetiléter con pesos moleculares de 5.000 a 500.000 g/mol.

Las formas de realización particularmente preferentes de acuerdo con la invención de las láminas solubles en agua también tienen en cuenta que, de forma particularmente ventajosa, pero no obligada, las sustancias activas y/o preparaciones de sustancias activas contenidas en las cavidades de alojamiento se pueden alimentar mediante una solubilidad en agua, preferentemente controlable, del material de la lámina en un momento determinado del proceso de lavado, limpieza o enjuague, por ejemplo, al alcanzar una temperatura determinada o al alcanzar un valor de pH determinado o una fuerza iónica determinada del baño de lavado o también a causa de otros acontecimientos o condiciones controlables al baño acuoso.

La calidad del material al igual que su cantidad/fuerza influyen directamente en estas propiedades de solubilidad. Por tanto, en el marco de la presente invención se prefiere particularmente un procedimiento que esté caracterizado por que el espesor de la lámina soluble en agua se encuentra entre 1 μm y 1000 μm, preferentemente entre 5 μm y 500 μm y en particular entre 10 μm y 200 μm. Se pueden realizar distintos espesores de lámina con el fin de una liberación retardada de sustancias activas y/o preparaciones de sustancias activas, por ejemplo, también ventajosamente mediante el sellado múltiple de una o varias cámaras de alojamiento mediante una o varias láminas solubles en agua iguales o diferentes. El espesor de la lámina soluble en agua en el sentido de la presente invención resulta, entonces, como la suma de los espesores de las láminas individuales solubles en agua superpuestas que sellan una cavidad de alojamiento.

Son particularmente preferentes materiales para las láminas solubles en agua que se disuelven, basándose en un determinado espesor que también determina la estabilidad, a determinadas temperaturas, valores de pH, fuerzas iónicas o después de un determinado tiempo de permanencia en el baño acuoso. A este respecto, un proceso de disolución de este tipo puede abarcar la lámina en su totalidad o solamente una parte de la misma, de tal manera que se disuelven partes de la lámina al ajustar una determinada combinación de parámetros, mientras que otras partes todavía no se disuelven (sino solo más tarde) o no se disuelven tampoco en absoluto. Esto último se puede conseguir mediante diferente calidad del material al igual que mediante diferentes cantidades de material (espesor) o incluso diferentes geometrías del receptáculo insoluble en agua. Por ejemplo, es posible dificultar debido a la forma externa del receptáculo insoluble en agua el acceso del agua y, por tanto, retrasar el proceso de disolución. En otra forma de realización preferente es posible diseñar las láminas con diferente espesor (aunque del mismo material) y posibilitar, por tanto, en los puntos más delgados una disolución más temprana. Si se emplean tales láminas solubles en agua de diferente espesor para cubrir diferentes cavidades de alojamiento, se liberan las sustancias activas que se encuentran en estas cavidades de alojamiento en distintos tiempos. En otra forma de realización también preferente, las láminas se pueden producir a partir de materiales con diferente solubilidad en agua, por ejemplo, a partir de polivinilalcoholes (PVAL) con diferente contenido de acetato residual.

En una forma de realización particularmente preferente, la lámina soluble en agua y/o dispersable en agua, además de los ingredientes mencionados, puede contener también una o varias sustancias con actividad de lavado y limpieza o estar compuesta de estas sustancias (por ejemplo: polivinilalcoholes como material de lámina y soporte). En el caso mencionado en primer lugar se pueden incluir, por ejemplo, principios activos con actividad de lavado, actividad de limpieza o actividad de enjuague, que están presentes solo en pequeñas cantidades en las preparaciones y cuya inclusión uniforme por tanto es problemática, en la lámina o en una parte de la lámina, por ejemplo, en una que se disuelve en el estadio del ciclo de lavado, limpieza o enjuague en el que se necesita precisamente el principio activo, por lo que se libera al baño en el momento correcto en el caso de la disolución de la lámina. Un ejemplo de esto pueden ser fragancias que se desean en la última fase del proceso de lavado o de limpieza o de enjuague, sin embargo, también blanqueadores ópticos, sustancias de protección frente a UV, colorantes y otras preparaciones con actividad de lavado, actividad de limpieza o actividad de enjuague.

Otra forma de configuración asimismo preferente en el marco de la presente solicitud de agentes de acuerdo con la invención es la liberación controlada en el tiempo de una o varias de la o las sustancias activas y/o preparaciones de sustancias activas contenidas en estos agentes mediante la inclusión de materiales de matriz o de recubrimiento de diferente solubilidad o temperatura de fusión.

Según lo mencionado anteriormente se pueden conseguir diferencias en la velocidad de liberación de sustancias activas y/o mezclas de sustancias activas mediante el empleo de materiales de matriz o recubrimientos que presentan diferentes temperaturas de fusión. A este respecto es particularmente preferente el uso de sustancias que se pueden fundir o reblandecer como material de matriz o recubrimiento para las sustancias activas o las preparaciones de sustancias activas. (La denominación "recubrimiento" en el marco de la presente invención comprende, además del recubrimiento de lados o superficies individuales o diversos de un objeto, tal como, por ejemplo de un agente en partículas sólido, también al recubrimiento completo, es decir, la envoltura de este objeto en partículas. También se denomina recubrimiento el sellado de una cavidad de alojamiento mediante una sustancia que se puede fundir mediante vertido de una sustancia de este tipo sobre una sustancia o sustancias activas/preparación o preparaciones de sustancias activas en forma de partículas o de gel. En la denominación "sustancias activas" o "preparaciones de sustancias activas" se incluyen tanto las sales de cinc/filosilicatos que caracterizan los agentes de acuerdo con la invención como todos los demás ingredientes contenidos opcionalmente). Las sustancias que se pueden fundir preferentes de acuerdo con la invención presentan, a este respecto, un punto de fusión por encima de 30 ºC. Si se deben liberar preparaciones de sustancias activas en tiempos diferentes, por ejemplo, durante los distintos ciclos de un lavado de un proceso de limpieza, esto se puede realizar, por ejemplo, mediante el empleo de una o distintas matrices o recubrimientos que se pueden fundir. Si se emplean dos o más matrices que se pueden fundir diferentes, entonces los puntos de fusión están adaptados preferentemente a la evolución de la temperatura de este proceso de limpieza, siendo suficiente la diferencia de los puntos de fusión para garantizar la disolución por separado de las matrices o los recubrimientos individuales. A este respecto se prefieren aquellas sustancias para las diferentes matrices y/o recubrimientos que en relación con su punto de fusión se diferencian en al menos 5 ºC, preferentemente 10 ºC, de forma particularmente preferente 15 ºC y en particular al menos 20 ºC, prefiriéndose además que el punto de fusión de al menos una de las sustancias que se pueden fundir que forman una matriz o un recubrimiento se encuentre por debajo de 30 ºC, mientras que el punto de fusión de al menos otra sustancia que forma otra matriz o recubrimiento se encuentra por encima de 30 ºC.

Si está previsto emplear una sustancia que se puede reblandecer como matriz para una sustancia activa o una preparación de sustancias activas, entonces se puede confeccionar esta masa que se puede reblandecer bajo el efecto de la temperatura al mezclarse los otros ingredientes deseados con esta sustancia que se puede fundir o reblandecer y al calentar la mezcla a temperaturas en el intervalo del reblandecimiento de esta sustancia y al procesar con conformación a estas temperaturas. Si se emplean las sustancias que se pueden reblandecer como agente de recubrimiento, entonces un recubrimiento de este tipo se puede realizar, por ejemplo, mediante inmersión, pulverización o circulación en un recubridor de tambor o reactor de formación de grageas. De forma particularmente preferente se emplean como sustancias que se pueden fundir o reblandecer para las matrices o los recubrimientos ceras, parafinas, polialquilenglicoles, etc.

Ha resultado ventajoso que las sustancias que se pueden fundir o reblandecer no muestren ningún punto de fusión claramente definido, tal como aparece habitualmente en sustancias cristalinas puras, sino que presenten un intervalo de fusión que, en ciertas circunstancias, abarque varios grados Celsius. Las sustancias que se pueden fundir o reblandecer presentan, preferentemente, un intervalo de fusión que se encuentra entre aproximadamente 35 ºC y aproximadamente 75 ºC. Esto quiere decir, en el presente caso, que el intervalo de fusión aparece dentro del intervalo de temperaturas indicado y no indica el ancho del intervalo de fusión. Preferentemente, el ancho del intervalo de fusión asciende al menos a 1 ºC, preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 3 °C.

Las propiedades que se han mencionado anteriormente, aparte de por parafinas y polietilenglicoles, por norma general se cumplen también por las denominadas ceras. Se encuentran descripciones más detalladas de este grupo de sustancias más adelante en la descripción. En este punto se hace referencia a estas explicaciones para evitar repeticiones.

Otra posibilidad preferente para la liberación retardada en el tiempo de sustancias activas o preparaciones de sustancias activas es la disposición escalonada en el espacio de estas sustancias en la cámara de alojamiento de un envase preferentemente soluble en agua o en el interior de un cuerpo colado o prensado (modelo de cebolla) con el fin de una liberación escalonada en el tiempo. Una disposición escalonada en el espacio de este tipo es, por ejemplo, la disposición por capas o por fases de las sustancias activas o preparaciones de sustancias activas para la que es adecuada, por ejemplo, la formación de pastillas por capas o el vertido por capas de sustancias activas o mezclas de sustancias activas líquidas y su posterior endurecimiento mediante solidificación y/o cristalización. Ya que un acceso del disolvente en caso de cuerpos de moldeo prensados o colados se puede realizar solo a través de su superficie, esta disposición por capas conduce a la liberación de aquellas sustancias activas o mezclas de sustancias activas que se encuentran en la superficie de una mezcla multifásica de este tipo. Por consiguiente, las fases se retiran con desplazamiento en el tiempo, sus ingredientes se liberan con desplazamiento en el tiempo.

Los métodos que se han descrito anteriormente para la liberación controlada en el tiempo de sustancias activas y/o mezclas de sustancias activas evidentemente no son un fin en sí mismo, sino que sirven para el control dirigido del procedimiento de limpieza. Por tanto, un programa para la limpieza a máquina de la vajilla por norma general comprende distintos ciclos de limpieza, pudiéndose determinar el tipo y la cantidad de estos ciclos de limpieza por el consumidor mediante una selección de programa. Son ejemplos de tales ciclos de limpieza el ciclo de prelavado, ciclos de lavado intermedio y principal o el ciclo de aclarado. Todos estos diferentes ciclos de limpieza requieren, para un resultado óptimo, la dosificación dirigida de las correspondientes sustancias activas o mezclas de sustancias activas. A este respecto, en particular para la optimización de la combinación de principios activos empleada de acuerdo con la invención de sales de cinc con filosilicatos, dependiendo de la naturaleza de las demás sustancias activas empleadas, puede ser conveniente una liberación controlada temprana o retardada de sales de cinc y/o filosilicatos y/u otras sustancias activas.

Las formas de presentación sólidas de los agentes para el lavado a máquina de la vajilla o los coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención son, por ejemplo, polvos de grano fino a grueso tal como se obtienen, por ejemplo, mediante secado por pulverización o granulación, mezclas de sustancias compactadas de la compactación con cilindros, pero también masas fundidas solidificadas o cuerpos de moldeo obtenidos mediante extrusión o formación de pastillas. Tales cuerpos de moldeo pueden presentar en el marco de la presente invención prácticamente todas las configuraciones que se puedan manipular de forma razonable, por tanto, por ejemplo presentar forma de una tableta, en forma de varilla o barra, de un cubo, un ortoedro y un elemento espacial correspondiente con superficies laterales planas así como, en particular, configuraciones cilíndricas con corte transversal circular u oval. Esta última configuración, a este respecto, abarca la forma de presentación de la pastilla en sí hasta trozos cilíndricos compactos con una proporción de altura a diámetro por encima de 1. Los agentes formados en pastillas o extruidos preferentes presentan, en el marco de la presente invención, dos o más fases que se pueden diferenciar, por ejemplo, por su composición, su parte en el volumen total del cuerpo de moldeo y/o su aspecto óptico.

Las fases de tales cuerpos de moldeo multifásicos se pueden caracterizar, adicionalmente, por un comportamiento diferente de disolución en la fase acuosa. Tales cuerpos de moldeo son adecuados para la liberación controlada en el tiempo de determinados ingredientes (controlled release), por ejemplo, en determinados ciclos de lavado del programa de lavado a máquina. En una forma de realización preferente, una de las fases del cuerpo de moldeo como constituyente principal presenta sustancias que se pueden fundir o reblandecer del grupo de las ceras, parafinas y/o polialquilenglicoles. Además, ha resultado ventajoso que el cuerpo de moldeo o constituyente de cuerpo de moldeo que contiene estas sustancias que se pueden fundir o reblandecer sea al menos sustancialmente insoluble en agua. La solubilidad en agua, a una temperatura de aproximadamente 30 ºC, no debería superar aproximadamente 10 mg/l y encontrarse preferentemente por debajo de 5 mg/l. En tales casos, sin embargo, las sustancias que se pueden fundir o reblandecer deberían presentar una solubilidad en agua lo más reducida posible, también en agua con una temperatura elevada, para evitar en la medida de lo posible sustancialmente una liberación independiente de la temperatura de las sustancias activas. La liberación de la sustancia activa se realiza, de este modo, al alcanzar el punto de fusión o de reblandecimiento. Otra forma de proceder preferente para conseguir una liberación controlada de ingredientes, en particular de la combinación de acuerdo con la invención de sal de cinc y filosilicato, de pastillas multifásicas es la compactación de dos o más fases individuales con diferentes presiones. Ya que las propiedades de descomposición y disolución de pastillas y fases de pastillas, como es sabido, entre otras cosas dependen también de la presión de compactación ejercida durante la formación de la pastilla sobre la fase de pastilla, se pueden producir únicamente mediante el empleo de diferentes presiones de compactación fases de pastilla con diferentes propiedades de descomposición y disolución. A este respecto, de acuerdo con la invención puede ser preferente que la combinación de acuerdo con la invención de sal de cinc y filosilicato se encuentren conjuntamente en una fase que estaba expuesta a la presión de formación de pastillas comparativamente elevada y, por tanto, se descompone más tarde. Pero, en función de la composición del agente de limpieza, también puede ser ventajoso confeccionar la sal de cinc y el filosilicato conjuntamente en la fase de pastilla que se ha formado como pastilla con la presión comparativamente reducida. Finalmente, también es preferente confeccionar la sal de cinc y el filosilicato en diferentes fases de pastilla, encontrándose la sal de cinc, en una forma de realización ventajosa, en la fase de pastilla comparativamente muy compactada, mientras que en otra forma de realización preferente se encuentra en la fase de pastilla comparativamente menos compactada.

Se denominan coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla en el marco de la presente solicitud aquellos agentes que se añaden mediante dosificación adicionalmente a un agente de limpieza disponible en el mercado, por ejemplo, en forma de un agente especial de protección del vidrio. Una dosificación de este tipo se puede realizar, a este respecto, tanto antes del comienzo de cada programa de lavado como en forma de un producto de depósito que causa una liberación continua del agente de acuerdo con la invención.

Los agentes de acuerdo con la invención sólidos preferentes están presentes en forma de una unidad de dosificación suficiente para un ciclo de limpieza. Un ejemplo de tales formas de confección son las pastillas de agente o coadyuvante para el lavado de la vajilla.

Si los agentes de acuerdo con la invención están presentes en forma sólida en partículas, sin embargo, no en forma de unidades de dosificación divididas, entonces para estos agentes resulta el problema de tener que separar de la mezcla constituyentes individuales, teniéndose que evitar en particular la separación de la mezcla de las sales de cinc y los silicatos contenidos en los agentes de acuerdo con la invención. Son ejemplos de tales formas de presentación en partículas polvos o granulados. En una forma de realización preferente de la presente invención, la sal o las sales de cinc contenidas y/o el o los silicatos estratificados cristalinos contenidos en los agentes para el lavado a máquina de la vajilla o los coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla están presentes confeccionados con una o varias sustancias activas y/o ayudantes adicionales, en forma de partículas, como combinado.

Ya que las sales de cinc y los silicatos estratificados cristalinos representan solo una reducida parte en peso de los agentes para el lavado a máquina de la vajilla preferentes, un combinado a causa de su "efecto de dilución" facilita la dosificación de estas sales durante la producción de los agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención. Pero también en el caso de que un agente de acuerdo con la invención en forma de un producto especial para la protección de la corrosión del vidrio se añada a un agente de limpieza disponible en el mercado solo por el consumidor, se facilita la dosificación mediante la forma de combinado. A este respecto, las ventajas del combinado resultan de forma completamente independiente de si el agente para el lavado a máquina de la vajilla al que se dosifican los correspondientes combinados es sólido, líquido o está en forma de gel.

Las formas de presentación sólidas preferentes del agente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención contienen, por ejemplo, polvos de grano fino a grueso, tal como se obtiene, por ejemplo, mediante secado por pulverización o granulación. Tales polvos se pueden comercializar como producto comercial o emplearse como premezcla para la compactación, por ejemplo, para la formación de pastillas y, por norma general, presentan un tamaño de partícula en el intervalo de 0,1 a 10 mm. Para evitar una separación de la mezcla de estos polvos de los combinados de silicatos y/o sal de cinc añadidos mediante dosificación, se prefiere que estos combinados presenten un tamaño de partícula comparable a los polvos.

Por tanto, un objeto preferente de la presente solicitud es un agente para el lavado a máquina de la vajilla caracterizado por que el tamaño de partícula de las sales de cinc y/o silicatos estratificados cristalinos confeccionados con una o varias sustancias activas y/o ayudantes asciende a 0,1 y 10 mm, preferentemente 0,2 y 8 mm y en particular 0,5 y 5 milímetros, presentando los combinados en partículas preferentes para evitar procesos de separación de la mezcla adicionalmente una densidad de 0,1 a 0,2 g/cm^3, preferentemente de 0,2 a 1,6 g/cm^3 y en particular de 0,4 a 1,2 g/cm^3.

Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla preferentes de acuerdo con la invención están caracterizados en particular por que las partículas de las sales de cinc y/o silicatos estratificados cristalinos confeccionados con una o varias sustancias activas y/o ayudantes presentan una parte en peso de las sales de cinc o de los silicatos estratificados cristalinos del 0,1 al 80 % en peso, de forma particularmente preferente de 0,2 al 70 % en peso y de forma particularmente preferente del 0,5 al 60 % en peso, respectivamente en relación con el peso total de las partículas.

Los combinados en partículas que se han mencionado anteriormente se obtienen, de acuerdo con la invención, preferentemente mediante secado por pulverización y/o granulación y/o extrusión y/o compactación con cilindros y/o formación de pastillas y/o solidificación y/o cristalización, sin embargo en particular mediante secado por pulverización y/o granulación.

Durante el secado por pulverización, en una primera etapa del procedimiento se prepara una suspensión (pasta líquida ("slurry")) acuosa que puede contener, además de las sales de cinc de acuerdo con la invención, otras sustancias activas y/o ayudantes térmicamente estables que, en las condiciones del secado por pulverización, ni se volatilizan ni se descomponen y se transporta la misma a continuación a través de bombas a la torre de pulverización y se pulveriza a través de las toberas que se encuentran en la cabeza de la torre. El aire caliente ascendente seca la pasta líquida y evapora el agua adherida, de tal manera que los constituyentes del agente de lavado se obtienen en la salida de la torre en forma de polvos finos. A los mismos se pueden añadir mediante mezcla, en caso necesario, otros constituyentes lábiles a temperatura tales como, por ejemplo, agentes blanqueadores o fragancias.

La confección de agentes de acuerdo con la invención se puede realizar, aparte de mediante el secado por pulverización que se ha descrito anteriormente, también mediante un procedimiento de granulación, prefiriéndose en particular un procedimiento de lecho fluidizado en el que se hace fluir desde abajo gases (por ejemplo, aire caliente) a través de producto a granel de grano fino apoyado sobre fondos perforados horizontales que, además de las sales de cinc de acuerdo con la invención, puede contener otras sustancias activas y/o ayudantes. A este respecto, en determinadas condiciones de flujo se ajusta un estado que se parece a un líquido en ebullición; la capa hace ascender burbujas y las partículas del producto a granel se encuentran dentro de la capa en un movimiento arremolinado constante ascendente y descendente y, de este modo, permanecen en cierto modo en flotación. La gran superficie del producto arremolinado posibilita entonces, por ejemplo, la reacción con otras sustancias tales como disolventes, soluciones de sustancias activas y/o ayudantes, sustancias activas líquidas o de otros ingredientes que están presentes como sólido a temperatura ambiente, mediante aumento de temperatura y/o adición de cantidades muy limitadas de aditivos líquidos, sin embargo, se reblandecen al menos superficialmente y/o bajo la acción de temperatura configuran un poder adhesivo y adherente. Los ejemplos típicos de las sustancias que se han mencionado anteriormente son agua y soluciones acuosas, pudiéndose emplear, por ejemplo, también soluciones acuosas de las sales del cinc de acuerdo con la invención, compuestos de tensioactivos líquidos o sólidos a temperatura ambiente, en particular tensioactivos no iónicos o, sin embargo, compuestos poliméricos de origen sintético y/o natural, por ejemplo carboxilatos (co)-poliméricos.

Otra forma de proceder preferente para la granulación es el empleo de mezcladoras/compactadoras, tal como se facilitan con este fin, además de por otros proveedores, por ejemplo también por la empresa Lödige y que son adecuadas de forma particular para la producción de partículas confeccionadas de acuerdo con la invención, ya que ofrecen al usuario mediante variación de distintos parámetros del procedimiento tales como el número de revoluciones de la mezcladora, el tiempo de permanencia de los componentes individuales, el momento de dosificación de componentes individuales durante el proceso de la mezcla, la geometría de los elementos de mezcla empleados o el aporte de energía, la posibilidad del control dirigido de las propiedades del producto de los granulados obtenidos. También se puede influir de forma dirigida de este modo en el tamaño de grano y/o la densidad de granulados y la confección de sales de cinc de acuerdo con la invención con una o varias sustancias activas y/o ayudantes adicionales en las mezcladoras/compactadoras que se han mencionado anteriormente, por tanto, se prefiere en particular en el marco de la presente invención.

Finalmente existe la posibilidad de mezclar las sales de cinc y/o silicatos de acuerdo con la invención con otros componentes individuales que se diferencian en sus densidades aparentes solo ligeramente de las de las sales mencionadas. Tales mezclas presentan tendencias a la separación de la mezcla solo reducidas de los componentes durante el almacenamiento, el transporte y el procesamiento y, por tanto, son también adecuadas en particular para la dosificación segura y fiable pretendida de los silicatos y/o las sales de cinc de acuerdo con la invención. Por tanto, en el marco de la presente invención se prefieren mezclas de silicatos y/o sales de cinc con otras sustancias activas y/o ayudantes, caracterizadas por que las densidades aparentes de los componentes individuales mezclados entre sí se diferencian en como máximo 200 g/l, preferentemente en como máximo 150 g/l, preferentemente en como máximo 100 g/l y en particular en como máximo 50 g/l.

Las sustancias ayudantes y/o activas que se pueden emplear en la confección que se ha descrito anteriormente de agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención preferentes comprenden, además de otros constituyentes habituales de agentes de limpieza, por ejemplo, ayudantes (soportes, cosoportes), tensioactivos, agentes blanqueadores, activadores del blanqueo, enzimas, colorantes, fragancias, agentes de protección contra la corrosión o polímeros.

Mientras que son adecuadas como sustancias activas y/o ayudantes para la confección de sales de cinc de acuerdo con la invención en general todas las sustancias mencionadas, sin embargo, en el marco de la presente invención se prefieren particularmente aquellos agentes para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla en los que los combinados de sal de cinc confeccionados con una o varias sustancias activas y/o ayudantes contienen sustancias activas y/o ayudantes del grupo de los fosfatos, carbonatos, hidrogenocarbonatos, sulfatos, silicatos, citratos, ácido cítrico, acetatos, preferentemente en cantidades del 20 al 99 % en peso, de forma particularmente preferente del 30 al 98 % en peso y de forma muy particularmente preferente del 40 al 95 % en peso, respectivamente en relación con el peso total de las partículas.

Otras sustancias activas y/o ayudantes particularmente preferentes para la confección de las sales de cinc en el marco de la presente invención son los tensioactivos, preferentemente los tensioactivos no iónicos y/o los carboxilatos poliméricos, en particular los polisulficarboxilatos.

Para la descripción adicional de tensioactivos particularmente preferentes o carboxilatos poliméricos así como de los polisulfocarboxilatos, para evitar repeticiones, se hace referencia a las siguientes explicaciones.

También los silicatos contenidos en los agentes para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención están presentes en estos agentes preferentemente confeccionados con otras sustancias activas o ayudantes, empleándose aquí en particular sustancias activas o

ayudantes del grupo de los ácidos mono- o policarboxílicos orgánicos, de los ácidos hidroxipolicarboxílicos y de los ácidos fosfónicos.

Por tanto, otro objeto preferente de la presente solicitud son agentes para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla, caracterizados por que el o los silicatos estratificados cristalinos de Fórmula general (Ia) están presentes como combinado, en forma de partículas, confeccionados con una o varias sustancia o sustancias activas y/o ayudantes adicionales, preferentemente con una o varias sustancias activas y/o ayudantes adicionales del grupo de los ácidos mono- o policarboxílicos orgánicos, de los ácidos hidroxipolicarboxílicos y de los ácidos fosfónicos.

Las sales de cinc y/o silicatos estratificados cristalinos confeccionados con una o varias sustancias activas y/o ayudantes, presentes en forma de partículas pueden estar provistos, para la protección frente a influencias ambientales y, por tanto, para mejorar su estabilidad en almacenamiento o para influir en el comportamiento de disolución, de un recubrimiento (revestimiento). Los materiales de recubrimiento así como procedimientos para el recubrimiento de agentes en forma de partículas están ampliamente descritos en la bibliografía y en lo sucesivo se han de explicar solamente en relación con formas de realización particularmente preferentes.

Es particularmente preferente el uso de sustancias que se pueden fundir o reblandecer como material de recubrimiento. (En el marco de la presente invención, la indicación "recubrimiento", además del recubrimiento de lados o superficies individuales o diversos de un agente en forma de partículas, confeccionado de acuerdo con la invención, significa también un recubrimiento completo, es decir, la envoltura de este objeto en forma de partículas). A este respecto, las sustancias que se pueden fundir preferentes de acuerdo con la invención presentan un punto de fusión por encima de 30 ºC. Si las sales de cinc y/o silicatos estratificados cristalinos confeccionados se han de liberar en tiempos diferentes, por ejemplo, durante los distintos ciclos de lavado de un proceso de limpieza, esto se puede realizar, por ejemplo, mediante el empleo de distintos recubrimientos que se pueden fundir que se diferencian en relación con su punto de fusión, estando adaptados los puntos de fusión de estas sustancias preferentemente a la evolución de la temperatura de este proceso de limpieza y siendo suficiente la diferencia de los puntos de fusión para garantizar la disolución por separado de las matrices o recubrimientos individuales. Si está previsto, por ejemplo, liberar de forma separada en el tiempo las sales de cinc y los silicatos estratificados cristalinos, entonces se prefieren aquellas sustancias para los diferentes recubrimientos que se diferencian en relación con su punto de fusión en al menos 5 ºC, preferentemente en 10 ºC, de forma particularmente preferente en 15 ºC y en particular en al menos 20 ºC, siendo además preferente que el punto de fusión de al menos una de las sustancias que se pueden fundir, que forman un recubrimiento, se encuentre por debajo de 30 ºC, mientras que el punto de fusión de al menos otra sustancia que forma otra matriz o recubrimiento se encuentra por encima de 30 ºC.

Tales recubrimientos se pueden aplicar, por ejemplo, mediante inmersión, pulverización o circulación en un recubridor de tambor o reactor de formación de grageas. De forma particularmente preferente se emplean como sustancias que se pueden fundir o reblandecer para los recubrimientos ceras, parafinas, polialquilenglicoles, etc.

Ha resultado ventajoso que las sustancias que se pueden fundir o reblandecer no muestren ningún punto de fusión claramente definido, tal como aparece habitualmente en sustancias cristalinas puras, sino un intervalo de fusión que en ciertas circunstancias abarca varios grados Celsius. Las sustancias que se pueden fundir o reblandecer presentan preferentemente un intervalo de fusión que se encuentra entre aproximadamente 45 ºC y aproximadamente 75 ºC. Esto quiere decir en el presente caso que el intervalo de fusión aparece dentro del intervalo de temperaturas indicado y no indica el ancho del intervalo de fusión. Preferentemente, el ancho del intervalo de fusión asciende al menos a 1 ºC, preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 3 ºC.

Las propiedades que se han mencionado anteriormente por norma general se cumplen por las denominadas ceras. Por "ceras" se entiende una serie de sustancias naturales u obtenidas de forma artificial que, por norma general, se funden sin descomposición por encima de 40 ºC e incluso poco por encima del punto de fusión tienen una viscosidad relativamente baja y no son filamentosas. Presentan una consistencia y solubilidad muy dependiente de la temperatura.

Según su procedencia se clasifican las ceras en tres grupos, las ceras naturales, las ceras modificadas químicamente y las ceras sintéticas.

A las ceras naturales pertenecen, por ejemplo, ceras vegetales tales como cera de candelilla, cera de carnauba, cera japonesa, cera de esparto, cera de corcho, cera de guaruma, cera de aceite de germen de arroz, cera de caña de azúcar, cera de Ouricuri o cera de Montana, ceras animales tales como cera de abeja, cera de goma laca, blanco de cachalote, lanolina (cera de lana) o grasa de glándula uropigial, ceras minerales tales como ceresina u ozoquerita (cera de Moldavia) o ceras petroquímicas tales como vaselina, ceras de parafina o microceras.

A las ceras modificadas químicamente pertenecen, por ejemplo, ceras duras tales como ceras de éster de Montana, ceras Sasol o ceras de jojoba hidrogenadas.

Por ceras sintéticas se entiende por norma general ceras de polialquileno o ceras de polialquilenglicol. Como sustancias que se pueden fundir o reblandecer que se pueden emplear para las masas que endurecen mediante enfriamiento se pueden emplear también compuestos de otras clases de sustancias que cumplen los requisitos mencionados en relación con el punto de reblandecimiento. Han resultado ser compuestos sintéticos adecuados, por ejemplo, ésteres superiores del ácido ftálico, en particular diciclohexilftalato que está disponible en el mercado con el nombre Unimoll® (Bayer AG). Son adecuadas también ceras producidas sintéticamente de ácidos carboxílicos inferiores y alcoholes grasos, por ejemplo, dimiristil tartrato que está disponible con el nombre Coscamcol® ETLP (Condea). A la inversa se pueden emplear también ésteres sintéticos o parcialmente sintéticos de alcoholes inferiores con ácidos grasos de fuentes nativas. En esta clase de sustancias se incluye, por ejemplo, el Tegin® 90 (Goldschmidt), un glicerinmonoestearato-palmitato. También se puede emplear goma laca, por ejemplo, Schellack-KPS-Dreiring-SP (Kalkhoff GmbH) como sustancias que se pueden fundir o reblandecer.

A las ceras pertenecen en el marco de la presente invención también, por ejemplo, los denominados alcoholes de ceras. Los alcoholes de ceras son alcoholes grasos insolubles en agua de mayor peso molecular con, por norma general, aproximadamente de 22 a 40 átomos de carbono. Los alcoholes de cera aparecen, por ejemplo, en forma de ésteres de cera de ácidos grasos de mayor peso molecular (ácidos de cera) como constituyente principal de muchas ceras naturales. Son ejemplos de alcoholes de ceras alcohol lignocerílico (1-tetracosanol), alcohol cetílico, alcohol miristílico o alcohol melisílico. La envoltura de las sales de cinc o silicatos estratificados cristalinos confeccionados puede contener dado el caso también alcoholes de cera de lana, entendiéndose por esto alcoholes de triterpenoide y esteroide, por ejemplo, lanolina, que está disponible, por ejemplo, con la denominación comercial Argowax® (Pamentier & Co). Se pueden emplear también al menos en parte como constituyente las sustancias que se pueden fundir o reblandecer en el marco de la presente invención ésteres de glicerol de ácido graso o alcanolamidas de ácido graso, pero dado el caso también compuestos de polialquilenglicol insolubles en agua o solo poco solubles en agua.

Son sustancias que se pueden fundir o reblandecer particularmente preferentes aquellas del grupo de los polietilenglicoles (PEG) y/o polipropilenglicoles (PPG), siendo los polietilenglicoles con masas molares entre 1500 y 36.000 preferentes, aquellos con masas molares de 2000 a 6000 particularmente preferentes y aquellos con masas molares de 3000 a 5000 especialmente preferentes. Se prefieren también procedimientos correspondientes que están caracterizados por que la masa o las masas deformables de forma plástica contienen al menos una sustancia del grupo de los polietilenglicoles (PEG) y/o polipropilenglicoles (PPG).

En este caso se prefieren agentes de recubrimiento que como únicas sustancias que se pueden fundir o reblandecer contienen propilenglicoles (PPG) y/o polietilenglicoles (PEG). Los polipropilenglicoles (símbolo PPG) que se pueden emplear de acuerdo con la invención son polímeros del propilenglicol que cumplen la siguiente Fórmula general

$$\begin{array}{c} H\text{-}(O\text{-}CH\text{-}CH_2)_n\text{-}OH \\ | \\ CH_3 \end{array} ,$$

pudiendo adoptar n valores entre 10 y 2000. Los PPG preferentes presentan masas molares entre 1000 y 10.000, correspondiente a valores de n entre 17 y aproximadamente 170.

A este respecto, los polietilenglicoles (símbolo PEG) que se pueden emplear preferentemente de acuerdo con la invención son polímeros del etilenglicol que cumplen la Fórmula general

$$H\text{-}(O\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_n\text{-}OH,$$

pudiendo adoptar n valores entre 20 y aproximadamente 1000. Los intervalos de peso molecular preferentes que se han mencionado anteriormente se corresponden, a este respecto, con intervalos preferentes del valor n en la Fórmula IV de aproximadamente 30 a aproximadamente 820 (exactamente: de 34 a 818), de forma particularmente preferente de aproximadamente 40 a aproximadamente 150 (exactamente: de 45 a 136) y en particular de aproximadamente 70 a aproximadamente 120 (exactamente: de 68 a 113).

En otra forma de realización preferente, los materiales de recubrimiento contienen cera de parafina.

Las ceras de parafina presentan, con respecto a las otras ceras naturales mencionadas en el marco de la presente invención, la ventaja de que en un entorno de agente de limpieza alcalino no tiene lugar ninguna hidrólisis de las ceras (tal como es de esperar, por ejemplo, en el caso de los ésteres de cera), ya que la cera de parafina no contiene ningún grupo hidrolizable.

Las ceras de parafina están compuestas principalmente de alcanos así como partes reducidas de iso- y cicloalcanos. La parafina a emplear de acuerdo con la invención no presenta preferentemente en esencia ningún

constituyente con un punto de fusión de más de 70 ºC, de forma particularmente preferente de más de 60 ºC. Las partes de alcanos de alto punto de fusión en la parafina, al quedar por debajo de esta temperatura de fusión en el baño de agente de limpieza pueden dejar residuos de cera no deseados sobre las superficies que deben limpiarse o el artículo que debe limpiarse. Por norma general, estos residuos de cera conducen a un aspecto desagradable de la superficie limpiada y, por tanto, se han de evitar.

Las sustancias que se pueden fundir o reblandecer que se deben procesar preferentemente contienen al menos una cera de parafina con un intervalo de fusión de 50 ºC a 60 ºC, estando caracterizados los materiales de recubrimiento preferentes por que contienen una cera de parafina con un intervalo de fusión de 50 ºC a 55 ºC.

Preferentemente, el contenido de la cera de parafina empleada en alcanos, isoalcanos y cicloalcanos sólidos a temperatura ambiente (por norma general de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 ºC) es lo más elevado posible. Cuantos más constituyentes de cera sólidos estén presentes en una cera a temperatura ambiente, más útil es en el marco de la presente invención. Con una parte creciente de constituyentes de cera sólidos aumenta la capacidad de solicitación de los productos finales del procedimiento en relación con golpes o fricción en otras superficies, lo que conduce a una protección de mayor duración. Las partes elevadas de aceites o constituyentes de cera líquidos pueden conducir a un debilitamiento del recubrimiento, por lo que se abren los poros y las sustancias activas se exponen a las influencias del entorno.

Las sustancias que se pueden fundir o reblandecer pueden contener además de la parafina como constituyente principal también una o varias de las ceras que se han mencionado anteriormente o sustancias céreas. En otra forma de realización preferente de la presente invención, la mezcla que forma las sustancias que se pueden fundir o reblandecer ha de tener tal naturaleza que la masa y el recubrimiento formado a partir de la misma sean al menos sustancialmente insolubles en agua. La solubilidad en agua no debería superar a una temperatura de aproximadamente 30 ºC aproximadamente 10 mg/l y encontrarse preferentemente por debajo de 5 mg/l.

Sin embargo, en tales casos, las sustancias que se pueden fundir o reblandecer deberían presentar una solubilidad en agua lo más reducida posible, también en agua con temperatura elevada, para evitar en la medida de lo posible sustancialmente una liberación independiente de la temperatura de las sustancias activas.

Los materiales de recubrimiento que se deben procesar de acuerdo con la invención preferentes están caracterizados por que como sustancias que se pueden fundir o reblandecer contienen una o varias sustancias con un intervalo de fusión de 40 ºC a 75 ºC en cantidades del 6 al 30 % en peso, preferentemente del 7,5 al 25 % en peso y en particular del 10 al 20 % en peso, respectivamente en relación con el peso del material de recubrimiento.

Aparte de mediante la selección de un recubrimiento adecuado, se puede influir en el comportamiento de disolución de la sal de cinc o de los combinados de silicato también gracias a los procedimientos de compactación que se han mencionado anteriormente. En este caso, además de la magnitud de la presión empleada y el empleo de coadyuvantes tales como, por ejemplo, de aglutinantes, en particular la selección de las sustancias activas y/o ayudantes co-confeccionadas es de gran importancia. De este modo, en particular los silicatos compactados, en particular disilicatos y/o policarboxilatos y/o mezclas de distintos policarboxilatos a causa de su disolución/dispersión retardada o a causa de la gelificación que aparece de estas sustancias o mezclas de sustancias en el baño acuoso son adecuadas como "sustancias de depósito" para las sales de cinc o los silicatos estratificados cristalinos.

Otra forma particularmente preferente en el marco de la presente solicitud de la confección de agentes para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención son matrices poliméricas. Tales matrices poliméricas se pueden emplear de forma universal en distintos ciclos del programa, a este respecto se caracterizan por una forma de producción sencilla y económica y pueden contener cantidades variables de un agente activo.

Por tanto, un objeto preferente de la presente solicitud es además agentes para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla en los que la o las sales de cinc y/o el o los silicatos estratificados cristalinos están presentes en forma confeccionada en una matriz polimérica.

Las matrices poliméricas que contienen principio activo se pueden producir de forma económica y con una gran diversidad de formas. Gracias a la selección de polímeros solubles en agua o insolubles en agua se puede formular la composición de acuerdo con la invención incluso como envase de agentes para el lavado a máquina de la vajilla o como cestitas en las que se introducen los agentes. También es posible combinar entre sí ambos tipos de introducción, al contener, por ejemplo, una cesta de soporte de matriz polimérica que contiene principio activo, insoluble en agua, un cuerpo polimérico de matriz polimérica que contiene principio activo, soluble en agua. Tales productos pueden liberar con diferente intensidad en diferentes momentos de las distintas matrices los agentes activos, lo que conduce a una concentración óptima de sustancia activa en cualquier momento del programa de limpieza.

Si en los agentes preferentes de acuerdo con la invención tanto la sal de cinc como el silicato están presentes en forma confeccionada en una matriz polimérica, está confección en formas de configuración preferentes de la

presente invención se puede realizar tanto en la misma matriz polimérica como en diferentes matrices, es decir, que la sal de cinc esté presente confeccionada, por ejemplo, en el polímero A mientras que el silicato se ha confeccionado en un polímero B. Finalmente, la sal de cinc y el silicato se pueden confeccionar también mediante el mismo polímero, sin embargo, en matrices separadas una de otras.

Por consiguiente, los agentes de acuerdo con la invención se pueden realizar tanto con polímeros insolubles en agua como solubles en agua o mezclas de los mismos. Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla preferentes están caracterizados por que la matriz polimérica comprende uno o varios polímeros solubles en agua.

Las matrices poliméricas de acuerdo con la invención se pueden formular a este respecto de forma universal. De este modo, por ejemplo, es posible facilitar agentes de pre-ablandado de acuerdo con la invención, agentes de pre-lavado, agentes de limpieza para el ciclo de lavado principal o agentes de aclarado. Además, las composiciones de acuerdo con la invención pueden ser también productos combinados que aúnan en sí dos o varios de los agentes que se ha mencionado anteriormente. También es posible sin problemas la formulación de composiciones de acuerdo con la invención como producto de adición que se engancha, por ejemplo, en el lavavajillas. La matriz polimérica que contiene principios activos se puede introducir en forma de partículas en las composiciones de acuerdo con la invención, pero puede ser también un cuerpo de moldeo compacto que, por ejemplo, es un núcleo que rellena una cavidad de una pastilla de agente de limpieza, o un cuerpo de moldeo que se introduce como producto de adición igual a un enganche desodorante en el lavavajillas. También se pueden producir cestitas que son adecuadas para el alojamiento de pastillas de agente de limpieza a partir de la matriz polimérica que contiene principio activo. No en último lugar, la matriz polimérica que contiene principio activo se puede aprovechar como envase para agentes para el lavado a máquina de la vajilla. Esto es atractivo en particular en caso de matrices poliméricas que contienen principios activos completamente solubles en agua, ya que el consumidor no tiene que desembalar el producto, evita el contacto directo con el producto que se percibe como indeseado y además se ahorran otros materiales de envasado.

Los agentes de acuerdo con la invención particularmente preferentes están caracterizados por que la matriz polimérica comprende

a) del 5 al 99,5 % en peso de uno o varios polímeros,
b) al menos una sal de cinc así como al menos un silicato estratificado cristalino de Fórmula general (Ia)

$$NaMSi_xO_{2x+1} \cdot yH_2O \qquad \text{(Ia)},$$

en la que M representa sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 22, preferentemente de 1,9 a 4, e y se refiere a un número de 0 a 33, ascendiendo la suma de las partes en peso de la o las sales de cinc y del o de los silicatos cristalinos a del 0,5 al 95 % en peso,
c) del 0 al 30 % en peso de otras sustancias activas y/o coadyuvantes,
refiriéndose las indicaciones del peso respectivamente al peso total de la matriz polimérica que contiene principio activo.

La matriz polimérica de los agentes preferentes de acuerdo con la invención comprende del 5 al 99,5 % en peso de uno o varios polímeros. En el marco de la presente solicitud, el término "polímero" indica, basándose en la definición de la IUPAC, sustancias que se componen de un colectivo de macromoléculas estructuradas químicamente de forma unitaria, pero que por norma general se diferencian en relación con el grado de polimerización, masa molar y longitud de la cadena. Según esta definición de la IUPAC que no tiene en cuenta la forma de producción del término, un polímero es "una sustancia que está estructurada a partir de una pluralidad de moléculas en las que un tipo o varios tipos de átomos o agrupaciones de átomos (las denominadas unidades constituyentes, elementos básicos o unidades de repetición) están alineadas de forma repetida entre sí". Las macromoléculas de diferente de tamaño de un polímero están estructuradas a partir de elementos constituyentes (monómeros) de bajo peso molecular iguales o similares en tal cantidad que las propiedades físicas de la sustancia, en particular la viscoelasticidad, con un ligero aumento o reducción de la cantidad de los elementos constituyentes ya no cambian de forma notable. El tamaño de las macromoléculas condiciona que los grupos terminales tengan relativamente poco efecto sobre las propiedades de los polímeros, de tal manera que la mayoría de las veces se prescinde de su indicación explícita en las fórmulas estructurales indicadas a continuación.

A este respecto, los polímeros que forman la matriz de las composiciones de acuerdo con la invención pueden ser de origen tanto natural como sintético. Los agentes de acuerdo con la invención preferentes están caracterizados por que la matriz del polímero comprende del 7,5 al 95 % en peso, preferentemente del 10 al 90 % en peso, de forma particularmente preferente del 12,5 al 85 % en peso, más preferentemente del 15 al 82,5 % en peso y en particular del 20 al 80 % en peso de uno o varios polímeros, refiriéndose las indicaciones del peso a la matriz polimérica que contiene principio activo.

La masa molar media de los polímeros contenidos en los agentes de acuerdo con la invención preferentes se encuentra, preferentemente, en al menos 5000 g/mol, de forma particularmente preferente en al menos 10.000 g/mol y en particular en al menos 12.000 g/mol.

Tal como ya se ha mencionado, los agentes preferentes de acuerdo con la invención pueden contener polímeros tanto insolubles en agua como solubles en agua así como mezclas de estos polímeros. Las composiciones preferentes de acuerdo con la invención a base de matrices poliméricas insolubles en agua están caracterizadas por que la matriz polimérica comprende uno o varios polímeros insolubles en agua del grupo polietileno, polipropileno, politetrafluoroetileno, poliestireno, polietilentereftalato, policarbonato, polivinilcloruro, de los poliuretanos, de las poliamidas así como sus mezclas.

En lugar de polímeros insolubles en agua o en mezcla con los mismos, también polímeros solubles en agua de origen natural o sintético pueden formar la matriz polimérica. Otros agentes de acuerdo con la invención preferentes están caracterizados por que la matriz polimérica comprende uno o varios polímeros solubles en agua, estando seleccionado el o los polímeros solubles en agua preferentemente de:

i) ácidos poliacrílicos y sus sales
ii) ácidos polimetacrílicos y sus sales
iii) polivinilpirrolidona,
iv) copolímeros de vinilpirrolidona/éster de vinilo,
v) éteres de celulosa
vi) polivinilacetatos, polivinilalcoholes y sus copolímeros
vii) copolímeros de injerto de polietilenglicoles y acetato de vinilo
viii) copolímeros de alquilacrilamida/ácido acrílico y sus sales
ix) copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico y sus sales
x) copolímeros de alquilacrilamida/ácido metilmetacrílico y sus sales
xi) copolímeros de alquilacrilamida/ácido acrílico/ácido (met)acrílico de alquilaminoalquilo y sus sales
xii) copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico/ácido (met)acrílico de alquilaminoalquilo y sus sales
xiii) copolímeros de alquilacrilamida/ácido metilmetacrílico/ácido (met)acrílico de alquilaminoalquilo y sus sales
xiv) copolímeros de alquilacrilamida/alquilmetacrilato/alquilaminoetilmetacrilato/alquilmetacrilato y sus sales
xv) copolímeros de

xv-i) ácidos carboxílicos insaturados y sus sales
xv-ii) ácidos carboxílicos insaturados derivatizados catiónicamente y sus sales

xvi) copolímeros de cloruro de trialquilamonio de acrilamidoalquilo/ácido acrílico así como sus sales de metal alcalino y amonio
xvii) copolímeros de cloruro de trialquilamonio de acrilamidoalquilo/ácido metacrílico así como sus sales de metal alcalino y amonio
xviii) copolímeros de metalcroiletilbetaína/metacrilato
xix) copolímeros de vinilacetato/ácido crotónico
xx) terpolímeros de ácido acrílico/etilacrilato/*N-terc*-butilacrilamida
xxi) polímeros de injerto de ésteres de vinilo, ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico en solitario o en mezcla, copolimerizados con ácido crotónico, ácido acrílico o ácido metacrílico con óxidos de polialquileno y/o polialquilenglicoles
xxii) copolímeros injertados de la copolimerización de

xxii-i) al menos un monómero del tipo no iónico,
xxii-ii) al menos un monómero del tipo iónico,

xxiii) copolímeros obtenidos mediante copolimerización de al menos un monómero de cualquiera de los tres siguientes grupos:

xxiii-i) ésteres de alcoholes insaturados y ácidos carboxílicos saturados de cadena corta y/o ésteres de alcoholes saturados de cadena corta y ácidos carboxílicos insaturados,
xxiii-ii) ácidos carboxílicos insaturados,
xxiii-iii) ésteres de ácidos carboxílicos de cadena larga y alcoholes insaturados y/o ésteres de los ácidos carboxílicos del grupo d6ii) con alcohol C_{8-18} de cadena lineal o ramificado, saturado o insaturado.

La matriz polimérica que contiene principio activo, además del o los polímeros, presenta un contenido de al menos una sal de cinc y/o al menos un silicato estratificado cristalino de Fórmula general (I) o de Fórmula general (Ia), que se pueden liberar de la matriz. Los agentes preferentes de acuerdo con la invención están caracterizados por que contienen al menos una sal de cinc así como al menos un silicato estratificado cristalino de Fórmula general (I) o de Fórmula general (Ia), siendo la suma de las partes en peso de estos constituyentes del 1 al 90 % en peso, preferentemente del 1,5 al 80 % en peso, de forma particularmente preferente del 2 al 70 % en peso, más

preferentemente del 2,5 al 60 % en peso y en particular del 3 al 50 % en peso, respectivamente en relación con el peso total de la matriz polimérica que contiene principio activo.

Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención pueden contener la matriz polimérica que contiene principio activo en diferentes cantidades. En función de si la matriz polimérica que contiene principio activo está contenida en las composiciones, por ejemplo, como polvo de partícula fina o granulado, está configurada como parte de un cuerpo del moldeo o si rodea la composición como envase, se pueden variar las partes de cantidades de la matriz polimérica que contiene principio activo en la composición total. Aquí se prefieren composiciones de acuerdo con la invención que contienen, en relación con la masa total de la composición, del 1 al 40 % en peso, preferentemente del 1,5 al 35 % en peso, de forma particularmente preferente del 2 al 30 % en peso y en particular del 2,5 al 20 % en peso de la matriz polimérica que contiene principio activo.

Las matrices poliméricas particularmente preferentes contienen al menos una sal de cinc en tales cantidades que la composición contiene cinc en forma oxidada en partes en peso del 0,01 al 1 % en peso, preferentemente del 0,02 al 0,5 % en peso y en particular del 0,04 al 0,2 % en peso, respectivamente en relación con el peso total de la matriz polimérica.

Tal como ya se ha mencionado al principio, la introducción de matrices poliméricas que contienen principio activo preferentes de acuerdo con la invención en las composiciones de acuerdo con la invención no condiciona ninguna limitación en relación con las formas de presentación o de las formulaciones de estas composiciones. De este modo, además de agentes habituales para el lavado a máquina de la vajilla se pueden facilitar también productos de pre-ablandado o pre-lavado, agentes de aclarado, productos de mantenimiento de la máquina o productos adicionales como composición de acuerdo con la invención. Una forma de realización preferente de la composición de acuerdo con la invención prevé que la matriz polimérica se facilite como pieza de moldeo que debe introducirse por separado en el lavavajillas que libera, a lo largo de varios ciclos de lavado, los agentes de la matriz polimérica. Esta pieza de moldeo puede ser o una cesta de dosificación para otros productos tales como, por ejemplo, el limpiador, pero puede representar también como una pieza de moldeo separada e independiente la utilidad adicional de la protección del vidrio. Son posibles formas, por ejemplo, las basadas en los desodorantes para lavavajillas conocidos. La configuración de la parte de plástico en forma translúcida, opalescente o completamente clara, por ejemplo, en forma de un diamante estilizado, es ópticamente agradable. Gracias a estas configuraciones del producto se puede visualizar de forma cercana al usuario el brillo resultante gracias al cuidado del vidrio.

No se plantea ningún tipo de límite a la diversidad de la conformación a causa de las posibilidades del procesamiento del plástico. Las matrices del polímero que contienen principio activo se pueden conformar sin problemas con los métodos habituales.

El procesamiento de conformado se realiza según los procedimientos habituales en la industria procesadora de plásticos, prefiriéndose en particular la producción y procesamiento posterior de láminas, el moldeo por soplado y el moldeo por inyección. Todos los procedimientos tienen en común que un granulado de plástico con ayuda de una extrusora se funde y se suministra a herramientas de conformado. A este respecto, el granulado de plástico ya puede contener los agentes para inhibir la corrosión del vidrio, pero los mismos también se pueden añadir durante la fusión en la extrusora, lo que posibilita una producción particularmente económica de las matrices poliméricas que contienen principio activo preferentes de acuerdo con la invención.

En una forma de realización preferente adicional se confeccionan los agentes para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención de tal manera que se posibilita aplicar y dosificar de forma dirigida las sustancias activas contenidas en estos agentes. Para este fin son adecuadas en el marco de la presente solicitud en particular las formas de presentación en forma de lápiz que, de forma similar a una barra de adhesivo, durante el almacenamiento y el transporte no cambian su forma espacial-geométrica, sin embargo si la forma de presentación bajo la acción de una presión se mueve sobre una superficie, en su zona de contacto con la superficie varía a causa de las fuerzas de cizalla que aparecen ahí. El agente, como consecuencia de las fuerzas de cizalla que actúan, se extiende sobre la superficie y permanece allí después de la finalización de la acción de las fuerzas de cizalla en su nueva forma espacial-geométrica, por tanto, tiene a su vez estabilidad dimensional. Con ayuda de una confección preferente de este tipo se pueden aplicar y dosificar de forma dirigida los agentes de acuerdo con la invención.

Tales agentes para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla con estabilidad dimensional que se pueden extender sobre una superficie a causa de la naturaleza de su material en caso de la actuación de una fuerza de cizalla que, sin embargo, sin la acción de una fuerza de cizalla permanecen en su forma espacial, se pueden caracterizar ventajosamente mediante sus índices de penetración. En el marco de la presente invención se denomina índice de penetración el valor numérico que resulta en caso de la determinación de la dureza de los agentes de acuerdo con la invención mediante un Texture Analyzer, Modelo TA-XT2-I de la empresa Stable Micro Systems. Para llevar a cabo esta medición se ajustan los siguientes parámetros de ensayo:

Modo Ta:	fuerza de medición en dirección de presión
Opción TA:	ensayo sencillo
Valor de activación	0,2 g
PPS	200

El índice de penetración se determina al presionarse una herramienta de medición determinada (TA-15 cono 45º de acero inoxidable) con una velocidad de avance definida (0,5 mm/s) hasta una profundidad de penetración definida (5,0 mm) en el material de ensayo y al retirarse a continuación con una velocidad definida (0,2 mm/s) de este material. Los materiales de ensayo examinados tenían una temperatura de 23 ºC, las mediciones se llevaron a cabo con una temperatura ambiente de 20 ºC. El aparato de medición estableció, partiendo de la estructura de ensayo descrita, un valor numérico en la unidad gramos [g]. En el marco de la presente solicitud, este valor numérico se denomina índice de penetración. Las mediciones según el método descrito ahora dieron como resultado que los agentes para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla con estabilidad dimensional preferentes presentan índices de penetración de 200 a 1000 g, preferentemente 250 a 900 g, de forma particularmente preferente de 300 a 800 g y en particular de 350 a 700 g.

Por tanto, otro objeto preferente de la presente invención son agentes para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención que tienen estabilidad dimensional y que presentan un índice de penetración de 200 a 1000 g, preferentemente 250 a 900 g, de forma particularmente preferente de 300 a 800 g y en particular de 350 a 700 g.

La expresión "con estabilidad dimensional" indica en el marco de la presente invención agentes para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla que presentan una estabilidad dimensional propia que les capacita, en condiciones habituales de la producción, el almacenamiento, el transporte y el manejo por el usuario, tener una forma espacial estable frente a rotura, que no se desintegra, que a lo largo de un tiempo prolongado no cambia ni siquiera en las condiciones mencionadas, es decir, en las condiciones habituales de la producción, el almacenamiento, el transporte y el manejo por el usuario permanece en la forma espacial-geométrica condicionada por la producción, es decir, por ejemplo, no fluye.

El índice de penetración característico de los agentes de acuerdo con la invención preferentes de 200 a 1000 g no se puede realizar mediante sustancias activas tales como sales de cinc o silicatos estratificados en su forma pura. Por tanto, es necesario facilitar un material de soporte o material de matriz para estas sustancias activas que se corresponda con las exigencias físicas mencionadas a un agente de acuerdo con la invención. Además, una matriz de este tipo debería ser compatible con los agentes activos contenidos en la misma, es decir, en particular no reaccionar con los mismos, sino estabilizar los mismos. Además, los materiales de soporte tampoco deben cuestionar el proceso de limpieza pretendido, es decir, también ser compatibles con todas las demás sustancias empleadas durante el proceso de limpieza y/o cuidado. Finalmente, el material de matriz preferentemente debería ser soluble en agua o dispersable en agua para evitar la aparición de residuos después de la aplicación del agente de acuerdo con la invención. Se prefieren en particular materiales de soporte que presentan, además de la función como matriz para la sustancia activa, al mismo tiempo una función de limpieza o cuidado. Del gran número de posibles materiales de soporte, en el marco de la presente invención una serie de grupos de sustancias ha resultado particularmente ventajosa. A continuación se detallarán más estas sustancias.

Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención, preferentemente con estabilidad dimensional, por tanto, en el marco de la presente solicitud están caracterizados por que contienen polivinilpirrolidona(s) y/o polivinilalcohol(es) y/o polivinilacetato(s) y/o poliacrilato(s) y/o polialquilenglicol(es) y/o grasa(s) y/o ácido graso(s) y/o ésteres de ácidos grados y/o amida(s) de ácidos grasos y/o alcoholes grasos y/o cera(s) y/o parafina(s) y/o alcoholes de ceras y/o tensioactivo(s), preferentemente tensioactivo(s) no iónico(s) y/o dextrina(s) y/o éter de almidón, estando la parte en peso de este constituyente/estos constituyentes en el peso total del agente y/o coadyuvante para el lavado a máquina de la vajilla con estabilidad dimensional preferentemente entre el 30 y el 99 % en peso, de forma particularmente preferente entre el 40 y el 95 % en peso y en particular entre el 50 y el 95 % en peso.

Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención se pueden confeccionar, además de en las formas sólidas o con estabilidad dimensional descritas, también en forma de agentes líquidos o fluidos. En otra forma de realización preferente de la presente invención, los agentes para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla, por tanto, presentan una viscosidad de 500 a 500.000 mPas, preferentemente de 900 a 200.000 mPas y en particular de 1300 a 100.000 mPas. La viscosidad de los agentes de acuerdo con la invención se mide con métodos convencionales habituales (por ejemplo viscosímetro Brookfield LVT-II con 20 rpm y 20 ºC, husillo 3). La expresión "agentes de líquidos o fluidos" en lo sucesivo se usa para agentes que presentan una viscosidad de 500 a 500.000 mPas, preferentemente de 900 a 200.000 mPas y en particular de 1300 a 100.000 mPas.

Como un ingrediente preferente, tales agentes líquidos o fluidos de acuerdo con la invención preferentes contienen uno o varios disolventes no acuosos. Estos proceden, por ejemplo, de los grupos de los mono-alcoholes, dioles, trioles o polioles, de los éteres, ésteres y/o amidas. A este respecto se prefieren en particular disolventes no acuosos que son solubles en agua, siendo disolventes "solubles en agua" en el sentido de la presente solicitud disolventes que a temperatura ambiente son completamente miscibles con agua, es decir, sin huecos de mezcla.

Los disolventes no acuosos adecuados proceden preferentemente del grupo de los alcoholes mono- o polihidroxílicos, alcanolaminas o glicoléteres, siempre que sean miscibles con agua en el intervalo de concentraciones indicado. Preferentemente, los disolventes se seleccionan de etanol, *n*- o *i*-propanol, butanoles, glicol, propano- o butanodiol, glicerol, diglicol, propil- o butildiglicol, hexilenglicol, etilenglicolmetiléter, etilenglicoletiléter, etilenglicolpropiléter, etilenglicolmono-*n*-butiléter, dietilenglicol-metiléter, dietilenglicoletiléter, propilenglicolmetil-, -etil- o -propil-éter, dipropilenglicolmetil- o -etiléter, metoxi-, etoxi- o butoxitriglicol, 1-butoxietoxi-2-propanol, 3-metil-3-metoxibutanol, propilen-glicol-*t*-butiléter así como mezclas de estos disolventes.

También los tensioactivos no iónicos líquidos a temperatura ambiente son en el marco de la solicitud disolventes no acuosos preferentes.

Un agente para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvante para el lavado a máquina de la vajilla líquido o fluido particularmente preferente en el marco de la presente invención está caracterizado por que contiene un disolvente o disolventes no acuosos, estando seleccionado el o los disolventes preferentemente del grupo de los polietilenglicoles y polipropilenglicoles, glicerol, glicerolcarbonato, triacetina, etilenglicol, propilenglicol, propilencarbonato, hexilenglicol, etanol así como *n*-propanol y/o *iso*-propanol.

Los polietilenglicoles (símbolo PEG) que se pueden emplear preferentemente de acuerdo con la invención son líquidos a temperatura ambiente. Los PEG son polímeros del etilenglicol que cumplen con la Fórmula general (II)

$$H\text{-}(O\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_n\text{-}OH \qquad (II),$$

pudiendo adoptar n valores entre 1 (etilenglicol, véase más adelante) y aproximadamente 16. Para los polietilenglicoles existen distintas nomenclaturas que pueden conducir a confusiones. Es habitual en la técnica la indicación del peso molar relativo medio después de la indicación "PEG", de tal manera que "PEG 200" caracteriza un polietilenglicol con una masa molar relativa de aproximadamente 190 a aproximadamente 210. Según esta nomenclatura se pueden emplear en el marco de la presente invención los polietilenglicoles habituales en la técnica PEG 200, PEG 300, PEG 400 y PEG 600.

Para los ingredientes cosméticos se usa otra nomenclatura en la que el símbolo PEG se provee de un guion y directamente al guion le sigue un número que se corresponde al número n de la fórmula que se ha mencionado anteriormente. Según esta nomenclatura, (la denominada nomenclatura INCI, CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5ª edición, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997) se pueden emplear de acuerdo con la invención, por ejemplo, PEG-4, PEG-6, PEG-8, PEG-9, PEG-10, PEG-12, PEG-14 y PEG-16.

Los polietilenglicoles están disponibles en el mercado, por ejemplo, con el nombre comercial Carbowax® PEG 200 (Union Carbide), Emkapol® 200 (ICI Americas), Lipoxol® 200 MED (HÜLS America), Polyglycol® E-200 (Dow Chemical), Alkapol® PEG 300 (Rhone-Poulenc), Lutrol® E300 (BASF) así como los nombres comerciales correspondientes con números superiores.

Los polipropilenglicoles (símbolo PPG) que se pueden emplear de acuerdo con la invención son polímeros del propilenglicol que cumplen con la Fórmula general (III)

$$H\text{-}(O\text{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\text{-}CH_2)_n\text{-}OH \qquad (III)$$

,

pudiendo adoptar n valores entre 1 (propilenglicol, véase más adelante) y aproximadamente 12. En este caso tienen importancia técnica en particular el di-, tri- y tetrapropilenglicol, es decir, los representantes con n=2, 3 y 4 en la anterior fórmula.

El glicerol es un líquido higroscópico de sabor dulce, inodoro, difícilmente móvil, claro, incoloro, con la densidad 1,261 que solidifica a 18,2 ºC. El glicerol originalmente solo era un producto secundario de la saponificación de las grasas, pero actualmente se sintetiza técnicamente en grandes cantidades. La mayor parte de los procedimientos técnicos parten del propeno que es procesado a través de los pasos intermedios cloruro de alilo, epiclorhidrina hasta

dar glicerol. Otro procedimiento técnico es la hidroxilación de alcohol alílico con peróxido de hidrógeno en el contacto WO_3 a través del paso del glicidol.

El glicerolcarbonato es accesible a través de transesterificación de etilencarbonato o dimetilcarbonato con glicerol, produciéndose como productos secundarios etilenglicol o metanol. Otra vía de síntesis parte del glicidol (2,3-epoxi-1-propanol), que se hace reaccionar a presión en presencia de catalizadores con CO_2 hasta dar glicerolcarbonato. El glicerolcarbonato es un líquido claro de fácil movilidad con una densidad de 1,398 gcm^{-3} que tiene su punto de ebullición a 125-130 ºC (0,015 kPa (0,15 mbar)).

El etilenglicol (1,2-etanodiol, "glicol") es un líquido incoloro, viscoso, de sabor dulce, muy higroscópico que es miscible con agua, alcoholes y acetona y presenta una densidad de 1,113. El punto de solidificación de etilenglicol se encuentra en -11,5 ºC, el líquido bulle a 198 ºC. Técnicamente, el etilenglicol se obtiene de óxido de etileno mediante calentamiento con agua a presión. Se pueden crear procedimientos de producción prometedores también basándose en la acetoxilación de etileno e hidrólisis posterior o en reacciones de gas de síntesis.

Del propilenglicol existen dos isómeros, el 1,3-propanodiol y el 1,2-propanodiol. El 1,3-propanodiol (trimetilenglicol) es un líquido neutro, inodoro e incoloro, de sabor dulce con la densidad 1,0597 que solidifica -32 ºC y que bulle a 214 ºC. La preparación de 1,3-propanodiol se consigue a partir de acroleína y agua con hidrogenación catalítica posterior.

Técnicamente bastante más importante es el 1,2-propanodiol (propilenglicol) que representa un líquido oleoso, incoloro, prácticamente inodoro, con la densidad 1,0381 que solidifica -60 ºC y que bulle a 188 ºC. El 1,2-propanodiol se prepara a partir de óxido de propileno mediante adición de agua.

El propilencarbonato es un líquido de claridad de agua, fácilmente móvil con una densidad de 1,21 gcm^{-3}, el punto de fusión se encuentra en -49 ºC, el punto de ebullición en 242 ºC. También el propilencarbonato se puede obtener a gran escala mediante reacción de óxido de propileno y CO_2 a 200 ºC y 8 MPa (80 bar).

En agentes para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla líquidos o fluidos de acuerdo con la invención preferentes, el/los disolventes no acuosos están contenidos en cantidades del 0,1 al 70 % en peso, preferentemente del 0,5 al 60 % en peso, de forma particularmente preferente del 1 al 50 % en peso, de forma muy particularmente preferente del 2 al 40 % en peso y en particular del 2,5 al 30 % en peso, respectivamente en relación con todo el agente.

A este respecto, en el marco de la presente invención, por "no acuoso" se ha de entender un estado en el que el contenido de agua libre en los agentes se encuentra claramente por debajo del 5 % en peso, en relación con el agente. Se prefiere que el contenido de los agentes para el lavado a máquina de la vajilla o de los coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención en agua libre, es decir, no presente en forma de agua de cristalización y/o agua constitutiva se encuentre por debajo del 10 % en peso, preferentemente por debajo del 8 % en peso y en particular incluso por debajo del 6 % en peso, respectivamente en relación con el agente. Por consiguiente, el agua puede introducirse en esencia solo en forma unida química y/o físicamente o como constituyente de las materias primas o combinados presentes como sustancia sólida, pero no como líquido, solución o dispersión en el agente.

Como otro ingrediente preferente, los agentes para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla líquidos o fluidos de acuerdo con la invención preferentes contienen uno o varios tensioactivos no iónicos. Las cantidades en las que se emplean los tensioactivos no iónicos se encuentran de acuerdo con la invención preferentemente entre el 5 y el 30 % en peso, prefiriéndose en particular de acuerdo con la invención aquellos agentes que contienen del 1 al 25 % en peso, preferentemente del 2 al 22,5 % en peso, de forma particularmente preferente del 3 al 20 % en peso y en particular del 4 al 17,5 % en peso de tensioactivo o tensioactivos no iónicos.

Para una descripción exhaustiva de estos tensioactivos no iónicos, para evitar repeticiones en este punto se hace referencia a las siguientes explicaciones en relación con los ingredientes con actividad de lavado o limpieza preferentes de los agentes de acuerdo con la invención preferentes.

Para la regulación de la viscosidad, los agentes de acuerdo con la invención pueden contener otros ingredientes con cuyo uso se puede controlar de forma dirigida, por ejemplo, el comportamiento de sedimentación o la capacidad de colada o fluidez. A este respecto, en sistemas no acuosos han dado buen resultado en particular combinaciones de formadores de estructura y espesantes.

Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla preferentes en el marco de la presente invención contienen además

a) del 0,1 al 1,0 % en peso de uno o varios formadores de estructura del grupo de las bentonitas y/o sorbitoles al menos parcialmente eterificados así como

b) del 5,0 al 30 % en peso de uno o varios espesantes del grupo de los carbonatos, sulfatos y disilicatos amorfos o cristalinos.

El formador de estructura a) procede del grupo de las bentonitas y/o sorbitoles al menos parcialmente eterificados. Estas sustancias se emplean para garantizar la estabilidad física de los agentes y ajustar la viscosidad. A pesar de que los espesantes convencionales tales como poliacrilatos o poliuretanos en medios no acuosos fracasan, la regulación de la viscosidad con las sustancias mencionadas se consigue en el sistema no acuoso.

Las bentonitas son arcillas impurificadas que se han producido mediante exposición a la intemperie de tobas volcánicas. A causa de su elevado contenido en montmorillonita, las bentonitas poseen propiedades valiosas tales como capacidad de expansión, capacidad de intercambio iónico y tixotropía. A este respecto es posible modificar las propiedades de las bentonitas de forma correspondiente al fin de uso. Las bentonitas son frecuentes como constituyente de arcilla en suelos tropicales y se extraen como bentonita sódica, por ejemplo, en Wyoming/EE.UU. La bentonita sódica presenta las propiedades más adecuadas para la técnica de aplicación (capacidad de expansión), de tal manera que se prefiere su uso en el marco de la presente invención. Las bentonitas de calcio de origen natural proceden, por ejemplo, de Mississippi/EE.UU. o Texas/ EE.UU. o de Landshut/D. Las bentonitas de Ca obtenidas de forma natural se transforman artificialmente mediante intercambio de Ca por Na en las bentonitas de Na con mayor capacidad de expansión.

El constituyente principal de las bentonitas lo forman las denominadas montmorillonitas, que en el marco de la presente invención se pueden emplear también en forma pura. Las montmorillonitas son minerales arcillosos pertenecientes a los filosilicatos y, aquí, a las esmectitas dioctaédricas que cristalizan de forma monoclina-pseudohexagonal. Las montmorillonitas forman sobre todo masas blancas, de blanco grisáceo a amarillento, de aspecto completamente amorfo, fácilmente triturables, que se expanden en agua, pero que no se convierten en plásticas, que se pueden describir mediante las fórmulas generales

$Al_2[(OH)_2/Si_4O_{10}]\cdot nH_2O$ o

$Al_2O_3\cdot 4SiO_2\cdot H_2O\cdot nH_2O$ o

$Al_2[(OH)_2/Si_4O_{10}]$ (seco a 150º).

Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla preferentes están caracterizados por que como formadores de estructura se emplean montmorillonitas. Las montmorillonitas poseen una estructura de tres capas que está compuesta de dos capas de tetraedro que están reticuladas electrostáticamente a través de los cationes de una capa intermedia de octaedro. Las capas no están unidas rígidamente, sino que pueden expandirse mediante la inclusión reversible de agua (en una cantidad de 2-7 veces) y otras sustancias tales como, por ejemplo, alcoholes, glicoles, piridina, □-picolina, compuestos de amonio, iones hidroxi-aluminosilicato, etc. Las fórmulas que se han indicado anteriormente representan solo fórmulas aproximadas, ya que las montmorillonitas poseen una gran capacidad de intercambio iónico. De esta manera se puede sustituir Al por Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Zn, Cr, Cu y otros iones. Como consecuencia de una sustitución de este tipo resulta una carga negativa de las capas que se compensa por otros cationes, en particular Na^+ y Ca^{2+}.

En combinación con las bentonitas o como sustitución de las mismas cuando no se desea su uso se pueden emplear son sorbitoles al menos parcialmente eterificados como formadores de estructura.

El sorbitol es un alcohol hexahidroxílico perteneciente a las hexitas (alcohol de azúcar) que intramolecularmente escinde de forma relativamente sencilla uno o dos moles de agua y forma éteres cíclicos (por ejemplo, sorbitano y sorbida). La escisión de agua es posible también de forma intermolecular, formándose éteres no cíclicos de sorbitol y los correspondientes alcoholes. También en este caso es posible la configuración de mono-éteres y bis-éteres, pudiendo aparecer también grados de eterificación superiores tales como 3 y 4. Los sorbitoles al menos parcialmente eterificados que se deben emplear preferentemente en el marco de la presente invención son sorbitoles doblemente eterificados, de los cuales se prefiere en particular el dibencilidensorbitol. En este caso se prefieren agentes para el lavado a máquina de la vajilla que como formador de estructura contienen sorbitoles doblemente eterificados, en particular dibencilidensorbitol.

Los agentes líquidos o fluidos de acuerdo con la invención preferentes pueden contener los formadores de estructura en cantidades del 0,1 al 1,0 % en peso, en relación con todo el agente y en relación con la sustancia activa de los formadores de estructura. Los agentes preferentes contienen el formador de estructura en cantidades del 0,2 al 0,9 % en peso, preferentemente en cantidades del 0,25 al 0,75 % en peso y en particular en cantidades del 0,3 a 0,5 % en peso, respectivamente en relación con todo el agente.

Como espesante, los agentes líquidos o fluidos de acuerdo con la invención preferentes pueden contener sales inorgánicas del grupo de los carbonatos, sulfatos y disilicatos amorfos o cristalinos. En principio, en este caso se pueden emplear las sales mencionadas de todos los metales, prefiriéndose las sales de metal alcalino. En el marco de la presente invención de forma particularmente preferente como espesantes se emplean carbonato o carbonatos

de metal alcalino, sulfato o sulfatos de metal alcalino y/o disilicato o disilicatos de metal alcalino amorfos y/o cristalinos, preferentemente carbonato sódico, sulfato sódico y/o disilicato sódico amorfo o cristalino.

Los agentes líquidos o fluidos de acuerdo con la invención preferentes contienen los espesantes en cantidades del 5 al 30 % en peso en relación con todo el agente. Los agentes particularmente preferentes contienen el o los espesantes en cantidades de 7,5 al 28 % en peso, preferentemente en cantidades del 10 al 26 % en peso y en particular en cantidades del 12,5 al 25 % en peso, respectivamente en relación con todo el agente.

En relación con una mayor estabilidad frente a sedimentación se prefiere que los sólidos contenidos en los agentes de acuerdo con la invención se empleen en la medida de lo posible en partícula fina. Esto es ventajoso en particular en el caso de los espesantes inorgánicos y en el caso de los agentes blanqueadores. Aquí se prefieren agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención en los que el tamaño de partícula medio de los agentes blanqueadores y espesantes así como de los soportes que se deben emplear opcionalmente ascienda a menos de 75 μm, preferentemente menos de 50 μm y en particular menos de 25 μm.

Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla líquidos de acuerdo con la invención, para el ajuste de una viscosidad mayor eventualmente deseada pueden contener también otros reguladores de la viscosidad o agentes espesantes. En este caso se pueden emplear todos los agentes espesantes conocidos, es decir, aquellos a base de polímeros naturales o sintéticos.

Los polímeros procedentes de la naturaleza que se usan como agentes espesantes son, por ejemplo, agar-agar, carragenano, tragacanto, goma arábiga, alginatos, pectinas, poliosas, harina de guar, harina de semilla de algarrobo, almidón, dextrinas, gelatinas y caseína.

Las sustancias naturales modificadas proceden, sobre todo, del grupo de los almidones y celulosas modificados, en este caso se mencionan a modo de ejemplo carboximetilcelulosa y otros éteres de celulosa, hidroxietil- y -propilcelulosa así como éter de flor de harina.

Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla líquidos o fluidos preferentes en el marco de la presente invención contienen como agente espesante hidroxietilcelulosa y/o hidroxipropilcelulosa, preferentemente en cantidades del 0,01 al 4,0 % en peso, de forma particularmente preferente en cantidades del 0,01 al 3,0 % en peso y en particular en cantidades del 0,01 al 2,0 % en peso, respectivamente en relación con todo el agente.

Un gran grupo de agentes espesantes que encuentran un amplio uso en los más diversos campos de aplicación son los polímeros completamente sintéticos tales como compuestos de poliacrilo- y polimetacrilo, polímeros de vinilo, ácidos policarboxílicos, poliéteres, poliminas, poliamidas y poliuretanos.

Los agentes espesantes de las clases de sustancias mencionadas están ampliamente disponibles en el mercado y se pueden obtener, por ejemplo, con el nombre comercial Acusol®-820 (copolímero de éster de ácido metacrílico (alcohol estearílico-20-EO)-ácido acrílico, al 30 % en agua, Rohm & Haas), Dapral®-GT-282-S (alquilpoliglicoléter, Akzo), Deuterol®-Polymer-11 (copolímero de ácido dicarboxílico, Schöner GmbH), Deuteron®-XG (heteropolisacárido aniónico a base de β-D-glucosa, D-Manosa, ácido D-glucurónico, Schöner GmbH), Deuteron®-XN (polisacárido no ionogénico, Schöner GmbH), Dicrylan®-Verdicker-O (aducto de óxido de etileno, al 50 % en agua/isopropanol, Pfersse Chemie), EMA®-81 y EMA®-91 (copolímero de etileno-anhídrido de ácido maleico, Monsanto), Verdicker-QR-1001 (emulsión de poliuretano, al 19-21 % en agua/diglicoléter, Rohm & Haas), Mirox®-AM (dispersión de copolímero de ácido acrílico-éster de ácido acrílico aniónica, al 25 % en agua, Stockhausen), SER-AD-FX-1100 (polímero de uretano hidrófobo, Servo Delden), Shellflo®-S (polisacárido de alto peso molecular, estabilizado con formaldehído, Shell) así como Shellflo®-XA (biopolímero de xantana, estabilizado con formaldehído, Shell).

Un agente espesante polimérico que debe emplearse de forma preferente es xantana, un heteropolisacárido aniónico microbiano que se produce por *Xanthomonas campestris* y algunas otras especies en condiciones aerobias y presenta una masa molar de 2 a 15 millones de Dalton. La xantana se forma a partir de una cadena con glucosa con enlace β-1,4 (celulosa) con cadenas laterales. La estructura de los subgrupos está compuesta de glucosa, manosa, ácido glucurónico, acetato y piruvato, determinando la cantidad de las unidades de piruvato la viscosidad de la xantana.

Los agentes espesantes que deben emplearse asimismo de forma preferente en el marco de la presente invención son poliuretanos o poliacrilatos modificados que se pueden emplear, en relación con todo el agente, por ejemplo, en cantidades del 0,1 al 5 % en peso.

Los poliuretanos (PUR) se preparan mediante poliadición a partir de alcoholes bihidroxílicos y de mayor hidroxilación e isocianatos y se pueden describir mediante la siguiente Fórmula IV

$$[-O-R^1-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-R^2-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-]_n \qquad \text{IV,}$$

en la que R^1 se refiere a un resto diol de bajo peso molecular o polimérico, R^2 a un grupo alifático o aromático y n a un número natural. A este respecto, R^1 es preferentemente un grupo alqu(en)ilo C_{2-12} lineal o ramificado, pero puede ser también un resto de un alcohol más hidroxilado, por lo que se forman poliuretanos reticulados que se diferencian de la Fórmula VIII que se ha indicado anteriormente por el hecho de que al resto R^1 están unidos otros grupos -O-CO-NH.

Se preparan PUR técnicamente importantes a partir de poliéster- y/o poliéterdioles y, por ejemplo, a partir de 2,4- o 2,6-toluenodiisocianato (TDI, R^2 = C_6H_3-CH_3), 4,4'-metilendi(fenilisocianato) (MDI, R^2 = C_6H_4-CH_2-C_6H_4) o hexametilendiisocianato [HMDI, R^2 = $(CH_2)_6$].

Los agentes espesantes disponibles en el mercado a base de poliuretano están disponibles, por ejemplo, con el nombre Acrysol®PM 12 V (mezcla del 3-5 % de almidón modificado y el 14-16 % de resina de PUR en agua, Rohm&Haas), Borchigel® L75-N (dispersión de PUR no ionogénica, al 50 % en agua, Borchers), Coatex® BR-100-P (dispersión de PUR, al 50 % en agua/butilglicol, Dimed), Nopco® DSX-1514 (dispersión de PUR, al 40 % en agua/butiltriglicol, Henkel-Nopco), espesante QR 1001 (emulsión de PUR al 20 % en agua/digilcoléter, Rohm&Haas) y Rilanit® VPW-3116 (dispersión de PUR, al 43 % en agua, Henkel). Para los fines de la presente invención, en el caso del uso de dispersiones acuosas se tiene que tener en cuenta que el contenido de agua de los agentes de acuerdo con la invención permanezca dentro de los límites que se han mencionado anteriormente. En caso de que no sea posible el empleo de dispersiones acuosas por estos motivos, se pueden emplear dispersiones en otros disolventes o también los sólidos.

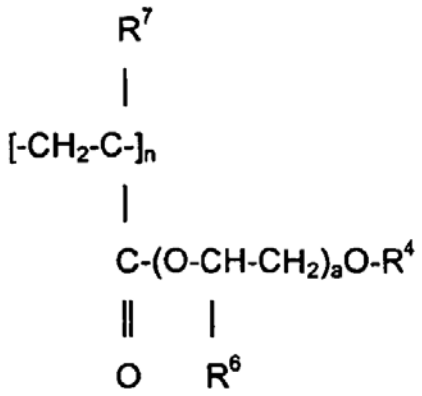
Los poliacrilatos modificados que se pueden emplear en el marco de la presente invención se derivan, por ejemplo, del ácido acrílico o del ácido metacrílico y se pueden describir mediante la siguiente Fórmula general V

$$[-CH_2-\underset{\underset{\underset{\underset{O}{\|}}{C}-X-R^4}{|}}{\overset{\overset{R^3}{|}}{C}}-]_n \qquad \text{V,}$$

en la que R^3 se refiere a H o un resto alqu(en)ilo C_{1-4} ramificado o no ramificado, X a N-R^5 u O, R^4 a un resto alqu(en)ilo C_{8-22} ramificado o no ramificado, dado el caso alcoxilado, eventualmente sustituido, R^5 a H o R^4 y n a un número natural. En general, tales poliacrilatos modificados son ésteres o amidas del ácido acrílico o un ácido acrílico α-sustituido. Entre estos polímeros se prefieren aquellos en los que R^3 se refiere a H o un grupo metilo. En el caso de las poliacrilamidas (X=N-R^5) son posibles estructuras de amida N-sustituidas tanto de forma sencilla (R^5 = H) como doble (R^5 = R^4), pudiéndose seleccionar los dos restos hidrocarburo que están unidos al átomo de N independientemente entre sí de restos alqu(en)ilo C_{8-22} ramificados o no ramificados, dado el caso alcoxilados. Entre los poliacrilésteres (X = O) se prefieren aquellos en los que el alcohol se ha obtenido de grasas o aceites naturales o sintéticos y adicionalmente está alcoxilado, preferentemente etoxilado. Los grados de alcoxilación preferentes se encuentran entre 2 y 30, prefiriéndose en particular grados de alcoxilación entre 10 y 15.

Ya que en el caso de los polímeros que se pueden emplear se trata de compuestos técnicos, la denominación de los restos unidos a X representa un valor medio estadístico que puede variar en el caso individual en relación con la longitud de la cadena o el grado de alcoxilación. A este respecto, la Fórmula V indica únicamente fórmulas para homopolímeros idealizados. Pero en el marco de la presente invención se pueden emplear también copolímeros en los que la parte de unidades monoméricas que cumplen la Fórmula V asciende al menos al 30 % en peso. De este modo se pueden emplear, por ejemplo, también copolímeros de poliacrilatos modificados y ácido acrílico o sus sales que todavía poseen átomos de H ácidos o grupos -COO^- básicos.

Los poliacrilatos modificados que se deben emplear preferentemente en el marco de la presente invención son copolímeros de poliacrilato-polimetacrilato que cumplen la Fórmula Va

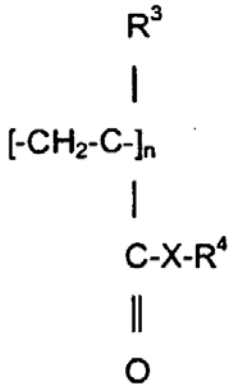


Va,

en la que R^4 se refiere a un resto alqu(en)ilo C_{8-22} saturado o insaturado, preferentemente no ramificado, R^6 y R^7, independientemente entre sí, a H o CH_3, el grado de polimerización n es un número natural y el grado de alcoxilación a, un número natural entre 2 y 30, preferentemente entre 10 y 20. A este respecto, R^4 preferentemente es un resto alcohol graso que se ha obtenido de fuentes naturales o sintéticas, estando a su vez el alcohol graso preferentemente etoxilado (R^6=H).

Los productos de Fórmula Va están disponibles en el mercado, por ejemplo, con el nombre Acusol® 820 (Rohm&Haas) en forma de dispersiones al 30 % en peso en agua. En el producto comercial mencionado, R^4 se refiere a un resto estearilo, R^6 es un átomo de hidrógeno, R^7 es H o CH_3 y el grado de etoxilación a es 20. También en esta dispersión se aplica lo dicho anteriormente con respecto al contenido de agua de los agentes.

Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla líquidos o fluidos preferentes en el marco de la presente invención están caracterizados por que adicionalmente contienen del 0,01 al 5 % en peso, preferentemente del 0,02 al 4 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,05 al 3 % en peso y en particular del 0,1 al 1,5 % en peso de un agente espesante polimérico, preferentemente del grupo de los poliuretanos o poliacrilatos modificados, con particular preferencia de agentes espesantes de Fórmula VI



VI,

en la que R^3 se refiere a un resto alqu(en)ilo C_{1-4} ramificado o no ramificado, X a N-R^5 u O, R^4 a un resto alqu(en)ilo C_{8-22} ramificado o no ramificado, dado el caso alcoxilado, eventualmente sustituido, R^5 a H o R^4 y n a un número natural.

Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla líquidos o fluidos y sólidos o con estabilidad dimensional de acuerdo con la invención se pueden ofertar al consumidor en recipientes convencionales, por ejemplo, botellas, envases de vidrio con tapa roscada, bidones, garrafas, vasos o recipientes de inyección, desde los cuales dosifica los mismos para la aplicación. Los productos de mayor viscosidad se pueden ofertar también en tubos o dispensadores de dosificación tal como son conocidos de dentífrico o masilla para juntas. Actualmente, tales recipientes habitualmente se fabrican a partir de polímeros no solubles en agua y pueden estar compuestos, por ejemplo, de todos los materiales de envasado insolubles en agua habituales que son bien conocidos por el experto en este campo. A este respecto, como polímeros preferentes se han de mencionar en particular plásticos a base de hidrocarburos. A los polímeros particularmente preferentes pertenecen polietileno, polipropileno (más preferentemente polipropileno orientado) y mezclas de polímeros tales como, por ejemplo, mezclas de los polímeros mencionados con polietilentereftalato. Además se consideran también uno o varios polímeros del grupo polivinilcloruro, polisulfonas, poliacetales, derivados de celulosa insolubles en agua, acetato de celulosa, propionato de celulosa, acetobutirato de celulosa y mezclas de los polímeros mencionados o los copolímeros que comprenden los polímeros mencionados.

Sin embargo, una forma de realización particularmente preferente de la presente invención tiene como fin poner en la mano al consumidor agentes de acuerdo con la invención pre-porcionados para que pueda aprovechar las ventajas de dosificación conocidas por el mismo de la forma de presentación "pastilla" y combinarlas con la rápida velocidad de disolución y liberación así como las ventajas del rendimiento de los agentes de acuerdo con la invención. Tales agentes de acuerdo con la invención pre-porcionados pueden estar presentes también en envases insolubles en agua, de tal manera que el consumidor tiene que abrir los mismos de forma adecuada antes de la utilización. Pero también es posible y preferente envasar los agentes de acuerdo con la invención porcionados de tal manera que el consumidor los pueda colocar en el lavavajillas sin otras etapas de manejo directamente, es decir, junto con el envase. Tales envases comprenden envases solubles o que se pueden descomponer en agua tales como bolsas de una lámina soluble en agua (las denominadas bolsitas), bolsas u otros envases de no tejidos solubles o que se pueden descomponer en agua, o incluso cuerpos flexibles o rígidos de polímeros solubles en agua, preferentemente en forma de cuerpos huecos rellenos que se pueden producir, por ejemplo, mediante embutición profunda, moldeo por inyección, moldeo por soplado, calandrado, etc.

Un objeto preferente de la presente invención, por lo tanto, son agentes para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención que están envasados en porciones en una envoltura soluble en agua.

Preferentemente, los agentes para el lavado a máquina de la vajilla o los coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención comprenden una envoltura completa o parcialmente soluble en agua. La forma de la envoltura no está limitada a formas determinadas. Básicamente, se consideran todos los cuerpos arquimedianos y platónicos, es decir, cuerpos de moldeo tridimensionales como formas de la envoltura. Son ejemplos de la forma de la envoltura cápsulas, cubos, bolas, cuerpos de moldeo ovoides, ortoedros, conos, barras o bolsas. También son adecuados cuerpos huecos con uno o varios compartimentos como envoltura para los agentes para la limpieza de la vajilla. En formas de realización preferentes de la invención, las envolturas tienen la forma de cápsulas tal como se usa, por ejemplo, también en la farmacia para administrar medicamentos, de bolas o de bolsas. Las últimas preferentemente están soldadas o adheridas en al menos un lado, usándose como adhesivo en formas de realización particularmente preferentes de la invención un adhesivo que es soluble en agua.

Según una forma de realización preferente de la invención, el material polimérico soluble en agua que rodea al agente para el lavado a máquina de la vajilla o al coadyuvante para el lavado a máquina de la vajilla completa o parcialmente es un envase soluble en agua. Por esto se entiende una parte configurada de forma plana que rodea parcial o completamente el agente para la limpieza de la vajilla. La forma exacta de un envase de este tipo no es crítica y se puede adaptar sustancialmente a las circunstancias del uso. Se consideran, por ejemplo, láminas o placas de plástico procesadas trabajadas hasta las distintas formas (tales como tubos flexibles, cojines, cilindros, botellas, discos o similares), cápsulas y otras formas concebibles. De acuerdo con la invención se prefieren en particular láminas que, por ejemplo, se pueden adherir y/o sellar hasta dar envases tales como tubos flexibles, cojines y similares, después de que se hayan cargado con subporciones de los agentes de limpieza de acuerdo con la invención o con los propios agentes de limpieza de acuerdo con la invención.

Además se prefieren de acuerdo con la invención a causa de las propiedades que se pueden adaptar excelentemente a las condiciones físicas deseadas, envases de láminas de plástico de materiales poliméricos solubles en agua. Tales láminas básicamente son conocidas por el estado de la técnica.

En resumen, se prefieren tanto cuerpos huecos de diseño discrecional que se pueden producir mediante moldeo por inyección, soplado de botellas, embutición profunda, etc., al igual que cuerpos huecos de láminas, en particular bolsas (las denominadas bolsitas) como envases para agentes de acuerdo con la invención porcionados. Por tanto, los agentes para el lavado a máquina de la vajilla o los coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención preferentes están caracterizados por que la envoltura soluble en agua comprende una bolsa de una lámina soluble en agua y/o una pieza de moldeo por inyección y/o una pieza de moldeo por soplado y/o una pieza de embutición profunda.

De acuerdo con la invención, se prefiere que la o varias envolturas esté cerrada. Esto conlleva la ventaja de que los agentes de limpieza de la vajilla están protegidos de forma óptima frente a influencias del entorno, en particular frente a la humedad. Además, con estas envolturas cerradas se puede perfeccionar la invención en el sentido de que los agentes de limpieza para la protección del contenido de la o de las envolturas frente a la humedad contienen al menos un gas, véase más adelante.

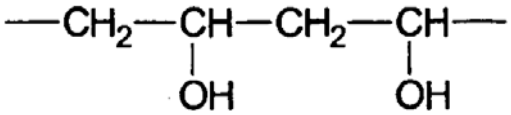
Como materiales para la envoltura completa o parcialmente soluble en agua se consideran básicamente todos los materiales que se pueden disolver en las condiciones dadas de un proceso de lavado, proceso de enjuague o proceso de limpieza (temperatura, valor de pH, concentración de componentes con actividad de lavado) en la fase acuosa completa o parcialmente. Los materiales poliméricos pueden pertenecer de forma particularmente preferente a los grupos polinivilalcohol (dado el caso parcialmente acetalizado), polivinilpirrolidona, óxido de polietileno, gelatina, celulosa y sus derivados, almidón y sus derivados, en particular almidones modificados y mezclas (combinados de polímeros, compuestos, coextruidos, etc.) de los materiales mencionados. Se prefieren en particular

gelatina y polivinilalcoholes así como los dos materiales mencionados respectivamente unidos con almidón o almidón modificado. Se consideran también sales inorgánicas y mezclas de los mismos como materiales para la envoltura al menos parcialmente soluble en agua.

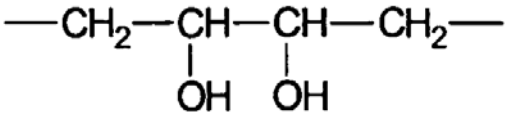
Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla o los coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención preferentes están caracterizados por que la envoltura comprende uno o varios materiales del grupo de polímeros que contienen ácido acrílico, poliacrilamidas, polímeros de oxazolina, poliestirenosulfonatos, poliuretanos, poliésteres y poliéteres y sus mezclas.

Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla o los coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención particularmente preferentes están caracterizados por que la envoltura comprende uno o varios polímeros solubles en agua, preferentemente un material del grupo de polivinilalcohol (PVAL) (dado el caso acetilado), polivinilpirrolidona, óxido de polietileno, gelatina, celulosa y sus derivados y sus mezclas, más preferentemente polivinilalcohol (PVAL) (dado el caso acetilado).

Los "polivinilalcoholes" (símbolo PVAL, en ocasiones también PVOH), a este respecto, es la denominación de polímeros con la estructura general



que contienen en partes reducidas (aproximadamente el 2 %) también unidades estructurales del tipo



Los polivinilalcoholes disponibles en el mercado que se ofertan en forma de polvos blancos-amarillentos o granulados con grados de polimerización en el intervalo de aproximadamente 100 a 2500 (masas molares de aproximadamente 4000 a 100.000 g/mol) tienen grados de hidrólisis del 98-99 o el 87-89 % en moles, por tanto, todavía contienen un contenido residual de grupos acetilo. Los polivinilalcoholes se caracterizan por parte de los fabricantes mediante indicación del grado de polimerización de los polímeros de partida, del grado de hidrólisis, del índice de saponificación o de la viscosidad en solución.

Los polivinilalcoholes son solubles en agua dependiendo del grado de hidrólisis y en pocos disolventes orgánicos muy polares (formamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido); no se ven atacados por hidrocarburos (clorados), ésteres, grasas y aceites. Los polivinilalcoholes se clasifican como toxicológicamente inocuos y se pueden degradar biológicamente al menos en parte. La solubilidad en agua se puede reducir mediante tratamiento posterior con aldehídos (acetilación), mediante complejación con sales de Ni o Cu o mediante tratamiento con dicromatos, ácido bórico o bórax. Los recubrimientos de polivinilalcohol son sustancialmente no penetrables para gases tales como óxido, nitrógeno, helio, hidrógeno, dióxido de carbono, sin embargo dejan pasar el vapor de agua.

En el marco de la presente invención se prefiere que la envoltura comprenda un polivinilalcohol cuyo grado de hidrólisis sea del 70 al 100 % en moles, preferentemente del 80 al 90 % en moles, de forma particularmente preferente del 81 al 89 % en moles y en particular del 82 al 88 % en moles.

Preferentemente, como materiales para la envoltura se emplean polivinilalcoholes con un determinado intervalo de peso molecular, prefiriéndose de acuerdo con la invención que la envoltura comprenda un polivinilalcohol cuyo peso molecular se encuentre en el intervalo de 10.000 a 100.000 $gmol^{-1}$, preferentemente de 11.000 a 90.000 $gmol^{-1}$, de forma particularmente preferente de 12.000 a 80.000 $gmol^{-1}$ y en particular de 13.000 a 70.000 $gmol^{-1}$.

El grado de polimerización de tales polivinilalcoholes preferentes se encuentra entre aproximadamente 200 a aproximadamente 2100, preferentemente entre aproximadamente 220 a aproximadamente 1890, de forma particularmente preferente entre aproximadamente 240 a aproximadamente 1680 y en particular entre aproximadamente 260 a aproximadamente 1500.

Los polivinilalcoholes que se han descrito anteriormente están ampliamente disponibles en el mercado, por ejemplo, con el nombre comercial Mowiol® (Clariant). Los polivinilalcoholes particularmente adecuados en el marco de la presente invención son, por ejemplo, Mowiol® 3-83, Mowiol® 4-88, Mowiol® 5-88 así como Mowiol® 8-88.

Se pueden obtener de la siguiente tabla otros polivinilalcoholes particularmente adecuados como material para los cuerpos huecos.

Denominación	Grado de hidrólisis [%]	Masa molar [kDa]	Punto de fusión [ºC]
Airvol® 205	88	15 - 27	230
Vinex® 2019	88	15 - 27	170
Vinex® 2144	88	44 - 65	205
Vinex® 1025	99	15 - 27	170
Vinex® 2025	88	25 - 45	192
Gohsefimer® 5407	30 - 28	23.600	100
Gohsefimer® LL02	41 - 51	17.700	100

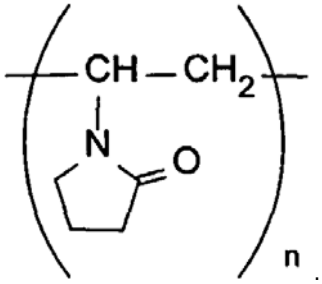
Otros polivinilalcoholes adecuados como material para la forma hueca son ELVANOL® 51-05, 52-22, 50-42, 85-82, 75-15, T-25, T-66, 90-50 (marca comercial de Du Pont), ALCOTEX® 72.5, 78, B72, F80/40, F88/4, F88/26, F88/40, F88/47 (marca comercial de Harlow Chemical Co.), Gohsenol® NK-05, A-300, AH-22, C-500, GH-20, GL-03, GM-14L, KA-20, KA-500, KH-20, KP-06, N-300, NH-26, NM11Q, KZ-06 (marca comercial de Nippon Gohsei K.K.).

La solubilidad en agua de PVAL se puede modificar mediante tratamiento posterior con aldehídos (acetalización) o cetonas (cetalización). En este caso han resultado particularmente preferentes y particularmente ventajosos a causa de su solubilidad en agua fría extremadamente buena los polivinilalcoholes que se acetalizan o cetalizan con el aldehído o grupos ceto de sacáridos o polisacáridos o mezclas de los mismos. Se pueden emplear de forma extremadamente ventajosa los productos de reacción de PVAL y almidón.

Además se puede modificar la solubilidad en agua mediante complejación con sales de Ni o Cu o mediante tratamiento con dicromatos, ácido bórico, bórax y, de este modo, ajustar hasta dar los valores deseados. Las láminas de PVAL son sustancialmente impenetrables para gases tales como oxígeno, nitrógeno, helio, hidrógeno, dióxido de carbono, sin embargo, dejan pasar el vapor de agua.

Son ejemplos de láminas de PVAL solubles en agua adecuadas las láminas de PVAL disponibles con la denominación "SOLUBLON®" de la empresa Syntana Handelsgesellschaft E. Harke GmbH & Co. Se puede ajustar con exactitud de grado su solubilidad en agua y se pueden obtener láminas de esta serie de productos que son solubles en todos los intervalos de temperaturas relevantes para la aplicación en fase acuosa.

Las polivinilpirrolidonas, denominadas de forma abreviada PVP, se pueden describir mediante la siguiente fórmula general:



Las PVP se preparan mediante polimerización por radicales de 1-vinilpirrolidona. Las PVP disponibles en el mercado tienen masas molares en el intervalo de aproximadamente 2.500 a 750.000 g/mol y se ofertan en forma de polvos higroscópicos blancos o como soluciones acuosas.

Los óxidos de polietileno, de forma abreviada PEOX, son polialquilenglicoles de Fórmula general

$$H\text{-}[O\text{-}CH_2\text{-}CH_2]_n\text{-}OH$$

que se preparan técnicamente mediante poliadición catalizada de forma básica de óxido de etileno (oxirano) en sistemas que contienen la mayoría de las veces cantidades reducidas de agua con etilenglicol como molécula de partida. Tienen masas molares en el intervalo de aproximadamente 200 a 5.000.000 g/mol, correspondientes a grados de polimerización n de aproximadamente 5 a >100.000. Los óxidos de polietileno poseen una concentración extremadamente reducida de grupos terminales hidroxi reactivos y ya solo muestran débiles propiedades de glicol.

La gelatina es un polipéptido (masa molar: de aproximadamente 15.000 a >250.000 g/mol) que se obtiene sobre todo mediante hidrólisis del colágeno contenido en piel y huesos de animales en condiciones ácidas o alcalinas. La composición de aminoácidos de la gelatina se corresponde sustancialmente con la del colágeno, de la cual se obtienen y varía dependiendo de su procedencia. El uso de gelatina como material de envuelta soluble en agua está

extremadamente extendido en particular en la farmacia en forma de cápsulas de gelatina dura o blanda. La gelatina se usa solo en medida reducida en forma de láminas a causa de su elevado precio en comparación con los polímeros que se han mencionado anteriormente.

En el marco de la presente invención se prefieren también agentes de limpieza de la vajilla cuyo envase está compuesto de una lámina al menos en parte soluble en agua de al menos un polímero del grupo almidón y derivados de almidón, celulosa y derivados de celulosa, en particular metilcelulosa y mezclas de los mismos.

El almidón es un homoglucano, estando enlazadas las unidades de glucosa con enlace α-glucosídico. El almidón está estructurado a partir de dos componentes de diferente peso molecular: a partir de aproximadamente el 20 al 30 % de amilosa de cadena lineal (PM aproximadamente 50.000 a 150.000) y del 70 al 80 % de amilopectina de cadena ramificada (PM aproximadamente de 300.000 a 2.000.000). Además están contenidas también cantidades reducidas de lípidos, ácido fosfórico y cationes. Mientras que la amilosa forma, como consecuencia del enlace en la posición 1,4, largas cadenas enrolladas en forma de hélice con aproximadamente 300 a 1200 moléculas de glucosa, la cadena en la amilopectina se ramifica después de, como promedio, 25 unidades estructurales de glucosa mediante enlace 1,6 hasta dar una formación de tipo rama con aproximadamente 1.500 a 12.000 moléculas de glucosa. Además del almidón puro, para la producción de envolturas solubles en agua de las porciones de agente de lavado, agente de aclarado y agente de limpieza en el marco de la presente invención, son adecuados también derivados de almidón que se pueden obtener mediante reacciones análogas a polímeros a partir del almidón. Tales almidones modificados químicamente comprenden, a este respecto, por ejemplo productos de esterificaciones o eterificaciones en los que se han sustituido los átomos de hidrógeno del hidroxi. Pero se pueden emplear también almidones en los que los grupos hidroxi se han sustituido por grupos funcionales que no están unidos a través de un átomo de oxígeno, como derivados de almidón. En el grupo de los derivados de almidón se incluyen, por ejemplo, los almidones de metal alcalino, almidón de carboximetilo (CMS), ésteres y éteres de almidón así como aminoalmidones.

La celulosa pura presenta la composición bruta formal $(C_6H_{10}O_5)_n$ y representa, considerada de forma formal, un β-1,4-poliacetal de la celobiosa que, a su vez, está estructurada por dos moléculas de glucosa. A este respecto, las celulosas adecuadas están compuestas de aproximadamente 500 a 5.000 unidades de glucosa y, por consiguiente, tienen masas molares promedio de 50.000 a 500.000. En el marco de la presente invención se pueden usar como disgregantes a base de celulosa también derivados de celulosa que se pueden obtener mediante reacciones de tipo polímero a partir de la celulosa. A este respecto, tales celulosas modificadas químicamente comprenden, por ejemplo, productos de esterificaciones o eterificaciones en los que se han sustituido los átomos de hidrógeno del hidroxi. Pero se pueden emplear también celulosas en los que los grupos hidroxi se han sustituido por grupos funcionales que no están unidos a través de un átomo de oxígeno como derivados de celulosa.

En el grupo de los derivados de celulosa se incluyen, por ejemplo, las celulosas de metal alcalino, carboximetilcelulosa (CMC), ésteres y éteres de celulosa así como aminocelulosas.

Las envolturas referentes de una lámina al menos parcialmente soluble en agua contienen al menos un polímero con una masa molar entre 5.000 y 500.000 g/mol, preferentemente entre 7.500 y 250.000 g/mol y en particular entre 10.000 y 100.000 g/mol. La envoltura, en función del procedimiento de producción, presenta diferentes espesores de material, siendo preferentes agentes para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención en los que el espesor de la pared de la envoltura es de 10 a 5000 μm, preferentemente de 20 a 3000 μm, de forma particularmente preferente de 25 a 2000 μm y en particular de 100 a 1500 μm.

Si se seleccionan bolsas de láminas (las denominadas bolsitas) como envase, entonces la lámina soluble en agua que forma la envoltura presenta preferentemente un grosor de 1 a 300 μm, preferentemente de 2 a 200 μm, de forma particularmente preferente de 5 a 150 μm y en particular de 10 a 100 μm.

Estas láminas solubles en agua se pueden producir mediante distintos procedimientos de producción. Aquí se han de mencionar en principio procedimientos de soplado, calandrado y colada. A este respecto, en un procedimiento preferente, las láminas se soplan partiendo de una masa fundida con aire a través de un mandril de soplado hasta dar un tubo flexible. En el procedimiento de calandrado, que pertenece también a los procedimientos de producción empleados de forma preferente, las materias primas plastificadas mediante aditivos adecuados se introducen a través de toberas para conformar las láminas. Aquí puede ser necesario en particular que a la salida a través de las toberas le siga un secado. En el procedimiento de colada, que pertenece también a los procedimientos de producción preferentes, se pone una preparación acuosa de polímero sobre un cilindro de secado calentable, después de la evaporación del agua opcionalmente se refrigera y se retira la lámina en forma de película. Dado el caso, esta película antes o después de la retirada adicionalmente se espolvorea.

Se prefiere de acuerdo con la invención una forma de realización de acuerdo con la cual la envoltura en su totalidad es soluble en agua, es decir, que se disuelve por completo en caso del uso de acuerdo con lo estipulado durante la limpieza a máquina cuando se han alcanzado las condiciones previstas para la disolución. Se prefieren

particularmente como envolturas completamente solubles en agua, por ejemplo, cápsulas de gelatina, ventajosamente de gelatina blanda, o bolsas de PVAL (dado el caso parcialmente acetalizado) o bolas de gelatina o PVAL (dado el caso parcialmente acetalizado) o de una o varias sales orgánicas y/o inorgánicas, preferentemente bolas de gelatina blanda. Una ventaja sustancial de esta forma de realización es que la envoltura en el intervalo de prácticamente un tiempo relativamente breve –se puede mencionar como ejemplo no limitante de pocos segundos a 5 min– se disuelve al menos parcialmente en las condiciones definidas de forma exacta en el baño de limpieza y, por tanto, correspondientemente a las exigencias introduce en el baño el contenido envuelto, es decir, el material o varios materiales con actividad de limpieza.

En otra forma de realización preferente también a causa de propiedades ventajosas de la invención, la envoltura soluble en agua comprende zonas menos solubles o ni siquiera solubles en agua o solamente solubles en agua a mayor temperatura y zonas bastante solubles en agua o solubles en agua a baja temperatura. En otras palabras: la envoltura no está compuesta de un material unitario que presenta la misma solubilidad en agua en todas las zonas, sino de materiales de diferente solubilidad en agua. A este respecto se han de diferenciar las zonas de buena solubilidad en agua, por un lado, de las zonas con solubilidad en agua menos buena, con solubilidad en agua mala o incluso ausente o de zonas en las que la solubilidad en agua alcanza solamente a temperatura mayor o solamente con otro valor de pH o solamente con una concentración modificada de electrolitos el valor deseado, por otro lado. Esto puede conducir a que en condiciones ajustables en caso del uso de acuerdo con lo estipulado se disuelvan zonas determinadas de la envoltura, mientras que otras zonas permanecen intactas. De este modo se forma una envoltura provista de poros u orificios en los que penetra el agua y/o el baño, se disuelven ingredientes con actividad de lavado, actividad de enjuague o actividad de limpieza y se pueden extraer de la envoltura. Del mismo modo se pueden prever también sistemas de envoltura en forma de bolsas multicámara o en forma de cuerpos huecos dispuestos unos en otros (por ejemplo bolas: "sistema de cebolla"). De este modo se pueden producir sistemas con liberación controlada de los ingredientes con actividad de lavado, actividad de enjuague o actividad de limpieza.

En cuanto a la configuración de tales sistemas, la invención no está sometida a ninguna limitación. De este modo se pueden prever envolturas en las que un material polimérico unitario comprende zonas pequeñas de compuestos incluidos (por ejemplo de sales) que se disuelven más rápidamente en agua que el material polimérico. Por otro lado, se pueden mezclar también varios materiales poliméricos con diferente solubilidad en agua (combinado polimérico) de tal manera que el material polimérico que se disuelve más rápidamente en las condiciones definidas se desintegra más rápidamente mediante agua o el baño que el que se disuelve más lentamente.

Se corresponde con una forma de realización particularmente preferente de la invención que las zonas menos solubles en agua o las zonas nada solubles en agua o las zonas solubles en agua solo a temperatura mayor de la envoltura sean zonas de un material que químicamente se corresponda esencialmente a aquel de las zonas bastante solubles en agua o las zonas solubles en agua a temperatura menor que, sin embargo, presenta un mayor espesor de capa y/o presenta un grado de polimerización modificado del mismo polímero y/o presenta un mayor grado de reticulación de la misma estructura polimérica y/o presenta un mayor grado de acetalización (en PVAL, por ejemplo, con sacáridos, polisacáridos, tales como almidón) y/o presenta un contenido de componentes de sal insolubles en agua y/o presenta un contenido de un polímero insoluble en agua. Incluso teniendo en cuenta el hecho de que la envoltura no se disuelve por completo, se pueden facilitar de este modo porciones de agente de limpieza de acuerdo con la invención que presentan las propiedades ventajosas durante la liberación de los agentes de limpieza de la vajilla en el respectivo baño.

El material de envuelta soluble en agua preferentemente es transparente. En el sentido de la presente invención, por transparencia se ha de entender que la permeabilidad dentro del espectro visible de la luz (de 410 a 800 nm) es mayor del 20 %, preferentemente mayor del 30 %, de forma extremadamente preferente mayor del 40 % y en particular mayor del 50 %. En cuanto, por tanto, una longitud de onda del espectro visible de la luz presenta una permeabilidad de más del 20 %, se ha de considerar transparente en el sentido de la invención.

Los agentes para la limpieza de la vajilla de acuerdo con la invención que están envasados en envolturas o receptáculos transparentes pueden contener un estabilizante como constituyente esencial. Los estabilizantes en el sentido de la invención son materiales que protegen los constituyentes del agente de limpieza en sus envolturas transparentes solubles en agua frente a descomposición o desactivación por irradiación lumínica. En este caso han resultados particularmente adecuados los antioxidantes, absorbedores UV y colorantes fluorescentes.

Los antioxidantes son estabilizantes particularmente adecuados en el sentido de la invención. Para evitar cambios indeseados causados por irradiación lumínica y, por tanto, descomposición por radicales en las formulaciones, las formulaciones pueden contener antioxidantes. A este respecto, como antioxidantes se pueden usar, por ejemplo, fenoles sustituidos por grupos impedidos estéricamente, bisfenoles y tiobisfenoles. Otros ejemplos son propilgalato, butilhidroxitolueno (BHT), butilhidroxianisol (BHA), *t*-butilhidroquinona (TBHQ), tocoferol y los ésteres de cadena larga (C8-C22) del ácido gálico, tal como docecilgalato. Otras clases de sustancias son aminas aromáticas, preferentemente aminas aromáticas secundarias y *p*-fenilendiaminas sustituidas, compuestos de fósforo con fósforo trivalente, tales como fosfinas, fosfitos y fosfonitos, ácidos cítricos y derivados de ácidos cítricos, tales como isopropilcitrato, compuestos que contienen grupos endiol, las denominadas reductonas, tales como el ácido ascórbico y sus derivados, tales como palmitato de ácido ascórbico, compuestos de organoazufre, tales como los

ésteres del ácido 3,3'-tiodiopropionico con alcanoles C_{1-8}, en particular alcanoles C_{10-18}, desactivadores de iones de metal que están en disposición de complejar los iones de metal que catalizan la auto-oxidación tales como, por ejemplo, cobre, tales como ácido nitrilotriacético y sus derivados y sus mezclas. Los antioxidantes pueden estar contenidos en las formulaciones en cantidades de hasta el 35 % en peso, preferentemente hasta el 25 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,01 al 20 y en particular del 0,03 al 20 % en peso.

Otra clase de estabilizantes que se pueden emplear preferentemente son los absorbedores de UV. Los absorbedores de UV pueden mejorar la fotoestabilidad de los constituyentes de la formulación. Por esto se han de entender sustancias orgánicas (filtros fotoprotectores) que están en disposición de absorber los rayos ultravioletas y volver a ceder la energía absorbida en forma de radiación de longitud de onda más larga, por ejemplo, calor. Los compuestos que presentan estas propiedades deseadas son, por ejemplo, los compuestos eficaces mediante desactivación sin radiación y derivados de la benzofenona con sustituyentes en posición 2 y/o 4. Además, también son adecuados benzotriazoles sustituidos tales como, por ejemplo, la sal monosódica de 3-(2*H*-benzotriazol-2-il)-4-hidroxi-5-(metilpropilo) de ácido bencenosulfónico soluble en agua (Cibafast® H), acrilatos sustituidos con fenilo en posición 3 (derivados de ácido cinámico), dado el caso con grupos ciano en posición 2, salicilatos, complejos de Ni orgánicos así como sustancias naturales tales como umbeliferona y el ácido urocánico propio del cuerpo. Tienen una importancia particular los derivados de bifenilo y sobre todo de estilbeno que están disponibles en el mercado como Tinosorb® FD o Tinosorb® FR de Ciba. Como absorbedores de UV-B se han de mencionar 3-bencilidenalcanfor o 3-bencilidennoralcanfor y sus derivados, por ejemplo 3-(4-metilbenciliden)alcanfor; derivados de ácido 4-aminobenzoico, preferentemente 2-etilhexiléster de ácido 4-(dimetilamino)benzoico, 2-octiléster de ácido 4-(dimetilamino)benzoico y amiléster de ácido 4-(dimetilamino)benzoico; ésteres del ácido cinámico, preferentemente 2-etilhexiléster de ácido 4-metoxicinámico, propiléster de ácido 4-metoxicinámico, isoamiléster de ácido 4-metoxicinámico, 2-etilhexiléster de ácido 2-ciano-3,3-fenilcinámico (octocrilenos); ésteres del ácido salicílico, preferentemente 2-etilhexiléster de ácido salicílico, 4-isopropilbenciléster de ácido salicílico, homomentiléster de ácido salicílico, derivados de la benzofenona, preferentemente 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxi-4'-metil-benzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona; ésteres del ácido benzalmalónico, preferentemente di-2-etilhexiléster de ácido 4-metoxi-benzomalónico, derivados de triazina tales como, por ejemplo, 2,4,6-trianilino-(*p*-carbo-2'-etil-1'-hexiloxi)-1,3,5-triazina y octil triazona o dicotil butamido triazona (Uvasorb® HEB); propan-1,3-diona, tal como, por ejemplo, 1-(4-*terc*-butilfenil)-3-(4'-metoxifenil)propan-1,3-diona; derivados de cetotriciclo(5.2.1.0)decano. Además son adecuados ácido 2-fenilbencimidazol-5-sulfónico y sus sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio, alquilamonio, alcanolamonio y glucamonio; derivados de ácido sulfónico de benzofenonas, preferentemente ácido 2-hidroxi-4-metoxibenzofenon-5-sulfónico y sus sales; derivados de ácido sulfónico del 3-bencilidenalcanfor tales como, por ejemplo, ácido 4-(2-oxo-3-bornilidenmetil)benceno-sulfónico y ácido 2-metil-5-(2-oxo-3-borniliden)sulfónico y sus sales.

Como filtros UV-A típicos se consideran, en particular, derivados del benzoilmetano, tales como, por ejemplo, 1-(4'-*terc*-butilfenil)-3-(4'-metoxifenil)propan-1,3-diona, 4-*terc*-butil-4'-met-oxidibenzoilmetano (Parsol 1789), 1-fenil-3-(4'-isopropilfenil)-propan-1,3-diona así como compuestos de enamina. Los filtros de UV-A y UV-B, evidentemente, se pueden emplear también en mezclas. Además de las sustancias solubles mencionadas, para este fin se consideran también pigmentos fotoprotectores insolubles, en concreto óxidos de metal finamente dispersos, preferentemente nanoizados o sales. Son ejemplos de óxidos de metal adecuados, en particular, óxido de cinc y dióxido de titanio y, además, óxidos de hierro, zirconio, silicio, manganeso, aluminio y cerio así como sus mezclas. Como sales se pueden emplear silicatos (talco), sulfato de bario o estearato de cinc. Los óxidos y las sales se usan en forma de los pigmentos ya para emulsiones para el cuidado de la piel y para la protección de la piel y la cosmética decorativa. A este respecto, las partículas deben presentar un diámetro medio de menos de 100 nm, preferentemente entre 5 y 50 nm y en particular entre 15 y 30 nm. Pueden presentar una forma esférica, sin embargo, se pueden emplear también aquellas partículas que presentan una forma elipsoidal o que difiere de otro modo de la forma esférica. Los pigmentos pueden estar presentes también tratados en la superficie, es decir, hidrofilizados o hidrofobizados. Los ejemplos típicos son dióxidos de titanio recubiertos tales como, por ejemplo, dióxido de titanio T 805 (Degussa) o Eusolex® T2000 (Merck). A este respecto, como agentes de recubrimiento hidrófobos se consideran sobre todo siliconas y, a este respecto, en especial trialcoxioctilsilano o simeticona. Preferentemente se usa óxido de cinc micronizado.

Los absorbedores de UV pueden estar contenidos en los agentes de limpieza de la vajilla en cantidades de hasta el 5 % en peso, preferentemente hasta el 3 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,01 al 2,0 y en particular del 0,03 al 1 % en peso.

Otra clase a emplear preferentemente de estabilizantes son los colorantes fluorescentes. A los mismos pertenecen los ácidos 4,4'-diamino-2,2'-estilbenodisulfónicos (ácidos flavónicos), 4,4'-diestirilbifenileno, metil-umbeliferonas, cumarinas, dihidroquinolinonas, 1,3-diarilpirazolinas, imidas de ácido naftalénico, sistemas de benzoxazol, bencisoxazol y bencimidazol, así como de los derivados de pireno sustituidos por heterociclos. A este respecto tienen importancia particular las sales de ácido sulfónico de los derivados de diaminoestilbeno, así como las sustancias fluorescentes poliméricas tal como se desvelan en el documento US 5.082.578.

Las sustancias fluorescentes pueden estar contenidas en las formulaciones en cantidades de hasta el 5 % en peso, preferentemente hasta el 1 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,01 al 0,5 y en particular del 0,03 al 0,1 % en peso.

En una forma de realización preferente se emplean los estabilizantes que se han mencionado anteriormente en mezclas discrecionales. Los estabilizantes se emplean en cantidades de hasta el 40 % en peso, preferentemente hasta el 30 %, de forma particularmente preferente del 0,01 al 20 % en peso, en particular del 0,02 al 5 % en peso.

Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvantes para el lavado a máquina de la vajilla preferentes contienen, independientemente del tipo de su confección, al menos una sustancia con actividad de lavado o limpieza del grupo de los agentes blanqueadores, activadores del blanqueo, polímeros, ayudantes, tensioactivos, enzimas, electrolitos, agentes de ajuste del pH, fragancias, vehículos de perfume, colorantes, hidrótropos, inhibidores de espuma, principios activos antimicrobianos, germicidas, fungicidas, inhibidores de la corrosión, disolventes no acuosos.

Otro objeto de la presente solicitud es el uso de un agente para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvante para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención para la reducción de la corrosión del vidrio durante el lavado a máquina de la vajilla.

Ejemplos

Vidrios no ensuciados se lavaron en un lavavajillas que se hizo funcionar de forma continua con un agente para el lavado a máquina de la vajilla disponible en el mercado con una dureza del agua de 0-1 ºdH. En el ejemplo comparativo V1 se dosificaron para cada ciclo de limpieza únicamente 24,5 g de un agente para el lavado a máquina de la vajilla disponible en el mercado. En los ejemplos comparativos V2 o V3 se dosificaron simultáneamente con los 24,5 g del agente para el lavado a máquina de la vajilla disponible en el mercado 250 mg de acetato de cinc o 400 mg del silicato estratificado cristalino Na-SKS-6 (δ-$Na_2Si_2O_5$). En el ejemplo de acuerdo con la invención E1 se dosificaron finalmente, aparte del agente para el lavado a máquina de la vajilla, también 250 mg de acetato de cinc y 400 mg de Na-SKS-6. El proceso de lavado se repitió 50 veces en las condiciones que se han descrito anteriormente. El aspecto global de los artículos lavados se valoró mediante la escala de valoración indicada más adelante.

Los resultados están indicados en la siguiente tabla

	V1	V2	V3	E1
Vidrio a base de sodio y cal	T 2,5	T 1,5	T 1,5	T 0
Cristal potásico	T 3	T 2	T 2,5	T 0,5
Escala de valoración: T0 = ninguna opacidad a T 4 = intensa opacidad				

La tabla muestra que el agente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención que contiene la combinación de una sal de cinc y un silicato estratificado cristalino, en las condiciones mencionadas presenta propiedades claramente mejores en cuanto a la corrosión del vidrio que los agentes para el lavado de la vajilla que solamente contienen sal de cinc o solamente silicato. El efecto inhibidor de la corrosión de la combinación de principios activos de sal de cinc y silicato se encuentra, a este respecto, claramente por encima de la suma de los efectos observados para las sustancias individuales.

REIVINDICACIONES

1. Agente para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvante para el lavado a máquina de la vajilla que contiene al menos una sal de cinc soluble así como, en relación con el peso total de este agente, del 0,1 al 20 % en peso de silicato o silicatos estratificados cristalinos de Fórmula general (Ia)

$$NaMSi_xO_{2x+1} \cdot y\ H_2O \qquad (Ia),$$

en la que M representa sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 22, preferentemente de 1,9 a 4 e y se refiere a un número de 0 a 33, caracterizado por que contiene la/las sales de cinc así como el/los silicatos estratificados cristalinos de Fórmula general (Ia) en proporción 3:1 a 1:10 y habiéndose de entender por una "sal de cinc soluble" una sal de cinc con una solubilidad en agua por encima de 100 mg/l (solubilidad a 20 ºC de temperatura de agua).

2. Agente para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvante para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que contiene al menos una sal de cinc seleccionada del grupo de las sales de cinc inorgánicas solubles, en particular del grupo bromuro de cinc, cloruro de cinc, yoduro de cinc, nitrato de cinc y sulfato de cinc.

3. Agente para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvante para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que contiene al menos una sal de cinc seleccionada del grupo de las sales de cinc orgánicas solubles, en particular preferentemente del grupo de las sales de cinc solubles de ácidos orgánicos monoméricos o poliméricos, en particular del grupo acetato de cinc, acetilacetonato de cinc, benzoato de cinc, formiato de cinc, lactato de cinc, gluconato de cinc, ricinoleato de cinc, abietato de cinc, valerato de cinc, *p*-toluenosulfonato de cinc.

4. Agente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la parte en peso de la sal de cinc en relación con el peso total de este agente es del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,2 al 7 % en peso y en particular del 0,4 al 4 % en peso.

5. Agente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la parte en peso del silicato estratificado cristalino de Fórmula general (Ia) en relación con el peso total de este agente es del 0,2 al 15 % en peso y, en particular, del 0,4 al 10 % en peso.

6. Agente para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvante para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la/las sales de cinc contenidas y/o el/los silicatos estratificados cristalinos contenidos están presentes confeccionados con una o varias sustancias activas y/o ayudantes adicionales, en forma particulada, como combinado.

7. Agente para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvante para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el/los silicatos estratificados cristalinos de Fórmula general (Ia) están presentes confeccionados con una o varias sustancias activas y/o ayudantes adicionales, preferentemente con una o varias sustancias activas y/o ayudantes adicionales del grupo de los ácidos mono- o policarboxílicos orgánicos, de los ácidos hidroxipolicarboxílicos y de los ácidos fosfónicos, en forma particulada como combinado.

8. Agente para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvante para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la/las sales de cinc y/o el/los silicatos estratificados cristalinos están presentes de forma confeccionada en una matriz polimérica.

9. Agente para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvante para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que tiene estabilidad dimensional y presenta un índice de penetración de 200 a 1000 g, preferentemente de 250 a 900 g, de forma particularmente preferente de 300 a 800 g y en particular de 350 a 700 g.

10. Agente para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvante para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que presenta una viscosidad de 500 a 500.000 mPas, preferentemente de 900 a 200.000 mPas y en particular de 1300 a 100.000 mPas.

11. Agente para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvante para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que está envasado en porciones en una envoltura soluble en agua.

12. Uso de un agente para el lavado a máquina de la vajilla o coadyuvante para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 para reducir la corrosión del vidrio durante el lavado a máquina de la vajilla.