

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 801**

51 Int. Cl.:

C11D 11/00 (2006.01)

C11D 3/00 (2006.01)

C11D 1/66 (2006.01)

C11D 3/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2012 E 12745480 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017 EP 2802640**

54 Título: **Agentes de lavado y de limpieza que contienen éster de glicerina**

30 Prioridad:

12.01.2012 DE 102012200402

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

20.07.2017

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**MUSSMANN, NINA;
EITING, THOMAS;
KROPF, CHRISTIAN;
BENDA, KONSTANTIN y
BASTIGKEIT, THORSTEN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 625 801 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

Agentes de lavado y de limpieza que contienen éster de glicerina

- 5 La presente invención se refiere a agentes de lavado y de limpieza, en particular agentes para el lavado a máquina de la vajilla, que contienen éster de glicerina para evitar la decoloración de vajilla de plástico, a procedimientos para el lavado a máquina de la vajilla mediante el uso de estos agentes para el lavado a máquina de la vajilla así como al uso de los agentes lavavajillas para evitar la decoloración de vajilla de plástico.
- 10 Cuando aparecen decoloraciones en plástico durante el lavado a máquina de la vajilla, esto se debe la mayoría de las veces a alimentos de color muy intenso, tales como, por ejemplo, curry, pimentón, tomates, lombarda, ketchup, zanahorias, etc. que se introducen en el lavavajillas en forma de restos de alimentos. Las decoloraciones del plástico, tal como por ejemplo de vajilla de plástico, conducen a insatisfacción en el usuario, ya que es cierto que la vajilla de plástico afectada permanece sin alterar en el plano meramente funcional, sin embargo, para muchos
- 15 consumidores resulta ópticamente devaluada o al menos altera la sensación estética.
- Se describen compuestos para la reducción de la decoloración de plásticos por ejemplo en la solicitud EP 1373450. Aquí se desvela que los copolímeros basados en policarboxilatos modificados de forma hidrófoba reprimen la decoloración de plásticos.
- 20 En el documento WO 2010/078979 se desvela el empleo de partículas de poliamida porosas así como de filosilicatos sintéticos para la reducción de la decoloración de la vajilla de plástico.
- En el documento WO 2004/003124 se añaden polímeros con afinidad por superficies a los agentes para el lavado a máquina de la vajilla para mejorar las propiedades hidrófilas por ejemplo de plásticos y evitar por tanto la decoloración de los plásticos.
- 25 El objetivo de la presente invención por tanto consistía en poner a disposición compuestos alternativos que al menos redujesen la aparición de decoloraciones en plásticos durante el lavado a máquina de la vajilla como consecuencia de restos de alimentos con color.
- 30 Este objetivo se resuelve mediante agentes de lavado o de limpieza que contienen al menos un éster de glicerina, caracterizados por que la glicerina en el éster de glicerina está esterificada con uno o dos ácidos grasos C_{12-20} saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, estando esterificado al menos otro grupo hidroxilo de la glicerina con un ácido carboxílico C_{2-6} .
- 35 Los mono- y diésteres de la glicerina (denominados también mono- y diglicéridos) se producen por ejemplo como producto de degradación de las grasas alimenticias en la digestión de grasas (lipólisis).
- 40 Los ésteres de glicerina se emplean sobre todo como emulsionantes en la producción de productos de panadería y pastelería, productos de chocolate, margarina, alimentación para lactantes, cacao en polvo, leche en polvo, puré de patata, arroz y pasta.
- Sorprendentemente se ha encontrado que estos compuestos representan inhibidores eficaces de la decoloración de plástico.
- 45 Por tanto, un primer objeto de la presente invención son agentes de lavado y de limpieza que contienen ésteres de glicerina, estando esterificada la glicerina en el éster de glicerina con uno o dos ácidos grasos C_{12-20} saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, preferentemente ácidos grasos C_{16-20} .
- 50 Al menos otro grupo hidroxilo del éster de glicerina, con preferencia exactamente un grupo hidroxilo del éster de glicerina, está esterificado con un ácido carboxílico C_{2-6} .
- El ácido carboxílico C_{2-6} que se va a emplear de acuerdo con la invención comprende preferentemente otros grupos hidrófilos, en particular grupos carboxilo y/o grupos hidroxilo y, de hecho, preferentemente hasta dos grupos carboxilo adicionales, aparte del grupo carboxilo que configura el enlace éster con la glicerina y/o hasta 5 grupos hidroxilo. El ácido carboxílico C_{2-6} está seleccionado de acuerdo con la invención de forma particularmente preferente de ácido acético, ácido propiónico, ácido láctico, ácido oxálico, ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido tartárico, ácido tartrónico, ácido glicólico, ácido málico y ácido glucónico.
- 55 En el caso del éster de glicerina se trata de un compuesto en el que la glicerina está esterificada por un lado con ácido graso C_{12-20} , preferentemente ácido graso C_{16-20} , sobre todo ácido graso C_{18} saturado o insaturado, ramificado o no ramificado y, por otro lado, con un ácido carboxílico C_{2-6} modificado de forma hidrófila que se ha descrito anteriormente. Preferentemente, en esta forma de realización preferente, ambos enlaces ésteres están configurados de forma terminal.
- 60
- 65

Se pueden obtener en el mercado ésteres de la glicerina que se pueden emplear de acuerdo con la invención por ejemplo con el nombre comercial Grindsted (Danisco), en particular con los nombres comerciales Grindsted® Acetem, Grindsted® Citrem, Grindsted® Mono-Di y Grindsted® Lactem.

5 El éster de glicerina está contenido en agentes de lavado y de limpieza de acuerdo con la invención preferentemente en una cantidad de 0,05 al 30 % en peso, en particular del 0,1 al 10 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,5 al 5 % en peso.

10 En el caso del agente de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención se trata, en una forma de realización preferente, de un agente para el lavado a máquina de la vajilla.

15 El agente de lavado y de limpieza de acuerdo con la invención, en particular el agente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención, contiene preferentemente al menos otro constituyente, preferentemente al menos dos constituyentes adicionales, seleccionados del grupo compuesto por adyuvantes, tensioactivos, polímeros, agentes de blanqueo, activadores del blanqueo, enzimas, inhibidores de la corrosión vítrea, inhibidores de la corrosión, coadyuvantes de disgregación, fragancias y vehículos de perfume.

20 Otro objeto de la presente invención es el uso de un agente de lavado de limpieza de acuerdo con la invención, en particular de un agente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención, para evitar y/o reducir la coloración de plástico y/o para evitar el cambio de la impresión de color de vajilla de plástico, en particular en el caso de su limpieza en un lavavajillas automático.

25 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para el lavado a máquina de la vajilla, caracterizado por que se emplea un agente del lavado o de limpieza de acuerdo con la invención, en particular un agente para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención, en particular con el fin de reducir y/o evitar la decoloración de plásticos.

30 Sorprendentemente se ha encontrado que los ésteres de glicerina que se han descrito anteriormente posibilitan una sustancial evitación o clara reducción de la decoloración de materiales de plástico durante el proceso del lavado a máquina de la vajilla. El cambio de la impresión de color de vajilla de plástico en el caso de su limpieza en un lavavajillas automático se puede evitar o al menos reducir. La transferencia de colorantes, resultante de residuos de alimentos con color, a la vajilla de plástico durante su limpieza en un lavavajillas automático se puede reprimir o al menos reducir. De forma particularmente eficaz se puede inhibir o al menos reducir la transferencia de los siguientes colorantes:

35 - carotinoides rojos anaranjados tales como por ejemplo licopeno o beta-caroteno, por ejemplo de tomates, ketchup o zanahorias,
- colorantes de cúrcuma amarillos tales como, por ejemplo, curcumina, por ejemplo, de curry y mostaza.

40 Dado el caso se puede inhibir además también la transferencia de los siguientes colorantes:

45 - colorantes antocianicos de rojos a azules tales como, por ejemplo cianidina, por ejemplo de cerezas o arándanos,
- betanidina roja, por ejemplo de remolacha,
- taninos marrones, por ejemplo de té, fruta, vino tinto
- ácido humínico marrón oscuro, por ejemplo de café, té, cacao,
- clorofila verde, por ejemplo de hierbas verdes.

50 Se benefician de la invención en particular materiales de plástico blancos y de color claro. Los materiales de plástico se componen en una forma de realización preferente de polietileno o polipropileno.

55 Un agente de acuerdo con la invención puede contener, aparte de los principios activos mencionados, en caso deseado también adicionalmente otro inhibidor de la transferencia de color conocido, el mismo entonces preferentemente en cantidades del 0,01 % en peso al 5 % en peso, en particular del 0,1 % en peso al 1 % en peso.

60 En una configuración preferente de la invención se puede emplear por ejemplo un polímero de vinilpirrolidona, vinilimidazol, *N*-óxido de vinilpiridina o un copolímero de los mismos. Se pueden emplear tanto polivinilpirrolidonas con pesos moleculares de 15.000 a 50.000 al igual que polivinilpirrolidonas con pesos moleculares superiores a 1.000.000, en particular de 1.500.000 a 4.000.000, copolímeros de *N*-vinilimidazol/*N*-vinilpirrolidona, poliviniloxazolidonas, polímeros de *N*-óxido de poliamina, alcoholes polivinílicos y copolímeros a base de ácidos acrilamidoalquenilsulfónicos.

65 La polivinilpirrolidona presenta para el empleo en agentes de acuerdo con la invención preferentemente una masa molar promedia en el intervalo de 10.000 a 60.000, en particular en el intervalo de 25.000 a 50.000. Entre los copolímeros se prefieren los de vinilpirrolidona y vinilimidazol en una relación molar 5:1 a 1:1 con una masa molar promedio en el intervalo de 5.000 a 50.000, en particular de 10.000 a 20.000.

Como otros inhibidores de transferencia de color conocidos se pueden emplear partículas de poliamida porosas y/o filosilicatos sintéticos.

5 Pero se pueden emplear también sistemas enzimáticos que comprenden una peroxidasa y peróxido de hidrógeno o una sustancia que proporciona peróxido de hidrógeno en agua. La adición de un compuesto mediador para la peroxidasa, por ejemplo una acetosiringona, un derivado fenólico o una fenotiazina o fenoxazina en este caso se prefiere, pudiéndose emplear también adicionalmente principios activos inhibidores de la transferencia de color poliméricos convencionales que se han mencionado anteriormente.

10 Los agentes de acuerdo con la invención para el lavado de la vajilla, que pueden ser sólidos o líquidos y que pueden estar presentes en particular como sólidos en forma de polvo, en forma de partículas posteriormente compactadas, como soluciones o suspensiones homogéneas, además de los ingredientes empleados de acuerdo con la invención en principio pueden contener todos los ingredientes conocidos y habituales en tales agentes, prefiriéndose en particular sustancias del grupo de los adyuvantes, tensioactivos, polímeros, agentes de blanqueo, activadores del
15 blanqueo, enzimas, inhibidores de la corrosión vítrea, inhibidores de la corrosión, coadyuvantes de disgregación, fragancias y vehículos de perfume. Estos y otros ingredientes preferentes se describen con más detalle en parte más adelante.

20 Otro objeto de la invención radica en el uso de los ésteres de glicerina que se han descrito anteriormente para evitar la decoloración de materiales de plástico durante el proceso de lavado a máquina de la vajilla. En el presente documento, evitar la decoloración de materiales de plástico durante el proceso de lavado a máquina de la vajilla significa que al menos se reduce el grado de la decoloración de materiales de plástico, en el mejor de los casos se reprime por completo la decoloración de materiales de plástico.

25 Otro objeto de la invención radica en el uso de los ésteres de glicerina que se han descrito anteriormente para evitar la transferencia de colorantes, resultantes de residuos de alimentos con color, a vajilla de plástico durante su limpieza en un lavavajillas automático. En el presente documento, evitar la transferencia de colorantes a la vajilla de plástico significa que al menos se reduce el grado de la transferencia de colorantes a la vajilla de plástico, en el mejor de los casos se reprime por completo la transferencia de colorantes a la vajilla de plástico.

30 Otro objeto de la invención radica en el uso de los ésteres de glicerina que se han descrito anteriormente para evitar el cambio de la impresión de color de vajilla de plástico durante su limpieza en un lavavajillas automático. En el presente documento, evitar el cambio de la impresión de color de vajilla de plástico significa que al menos se reduce el grado de la decoloración de la impresión de color, en el mejor de los casos se reprime por completo el cambio de
35 la impresión de color.

En relación con los ésteres de glicerina que se pueden emplear se aplican las partes de la descripción precedentes para los usos y procedimientos que se han mencionado anteriormente.

40 A continuación se describen los posibles ingredientes que se pueden emplear ventajosamente en los agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención.

45 Ventajosamente se pueden emplear adyuvantes. A los adyuvantes pertenecen en particular las zeolitas, silicatos, carbonatos, co-soportes orgánicos y también los fosfatos en el caso de que no existan prejuicios ecológicos contra su empleo.

50 Preferentemente se pueden emplear silicatos estratificados cristalinos de fórmula general $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, en la que M representa sodio o hidrógeno, x un número de 1,9 a 22, preferentemente de 1,9 a 4, siendo valores particularmente preferentes para x 2, 3 o 4 e y se refiere a un número de 0 al 33, preferentemente de 0 a 20. Los silicatos estratificados cristalinos de fórmula $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ se comercializan por ejemplo por la empresa Clariant GmbH (Alemania) con el nombre comercial Na-SKS. Son ejemplos de estos silicatos Na-SKS-1 ($\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, kenaiita), Na-SKS-2 ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, magadiita), Na-SKS-3 ($\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x \text{H}_2\text{O}$) o Na-SKS-4 ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, makatita).

55 Para los fines de la presente invención son particularmente adecuados los filosilicatos cristalinos de fórmula $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, en los que x se refiere a 2. En particular se prefieren tanto los β como δ -disilicatos sódicos $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ así como además sobre todo Na-SKS-5 (α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), Na-SKS-7 (β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, natrosilita), Na-SKS-9 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Na-SKS-10 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, kanemita), Na-SKS-11 (t - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) y Na-SKS-13 (NaHSi_2O_5), pero en particular Na-SKS-6 (δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).

60 Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla contienen preferentemente una parte en peso de silicato estratificado cristalino de fórmula $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ del 0,1 al 20 % en peso, preferentemente del 0,2 al 15 % en peso y en particular del 0,4 al 10 % en peso, en cada caso en relación con el peso total de sus agentes.

65 Se pueden emplear también silicatos sódicos amorfos con un módulo $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ de 1:2 a 1:3,3, preferentemente de 1:2 a 1:2,8 y en particular de 1:2 a 1:2,6, que preferentemente tienen disolución retardada y presentan

propiedades de lavado secundario. A este respecto, el retardo de disolución con respecto a silicatos sódicos amorfos convencionales se puede haber causado de distinto modo, por ejemplo mediante tratamiento superficial, combinación, compactación/condensación o mediante secado excesivo. En el marco de la presente invención, por el término "amorfo" se entiende que los silicatos en caso de experimentos de difracción de rayos X no proporciona reflejos nítidos de rayos X tal como son típicos para sustancias cristalinas, sino en todo caso uno o varios máximos de la radiación de rayos X dispersada, que presentan una anchura de varias unidades de grado del ángulo de difracción.

Como alternativa o en combinación con silicatos sódicos amorfos que se han mencionado anteriormente se pueden emplear silicatos amorfos a los rayos X, cuyas partículas de silicato proporcionan en el caso de experimentos de difracción de electrones máximos de difracción difuminados o incluso nítidos. Esto se ha de interpretar de forma que los productos presentan zonas microcristalinas con un tamaño de diez a algunos cientos de nanómetros, prefiriéndose valores de hasta como máximo 50 nm y en particular de hasta como máximo 20 nm. Tales silicatos amorfos a los rayos X presentan asimismo un retardo de disolución con respecto a los vidrios solubles convencionales. En particular se prefieren silicatos amorfos condensados/compactados, silicatos amorfos combinados y silicatos amorfos a los rayos X con secado excesivo.

En el marco de la presente invención se prefiere que este o estos silicatos, preferentemente silicatos de metal alcalino, de forma particularmente preferente disilicatos de metal alcalino cristalinos o amorfos estén contenidos en los agentes en cantidades del 3 al 60 % en peso, preferentemente del 8 al 50 % en peso y en particular del 20 al 40 % en peso, en cada caso en relación con el peso del agente para el lavado a máquina de la vajilla.

Evidentemente es posible también un empleo de los fosfatos conocidos en general como sustancias de soporte, siempre que un empleo de este tipo no se deba evitar por motivos ecológicos. Entre la pluralidad de los fosfatos disponibles en el mercado, los fosfatos de metal alcalino con particular preferencia de trifosfato pentasódico o pentapotásico (tripolifosfato de sodio o potasio) tienen la mayor importancia en la industria de los agentes de lavado y de limpieza.

A este respecto, fosfatos de metal alcalino es la denominación resumida de las sales de metal alcalino (en particular de sodio y potasio) de los distintos ácidos fosfóricos en los que se puede diferenciar entre ácidos metafosfóricos $(\text{HPO}_3)_n$ y ácido ortofosfórico H_3PO_4 aparte de representantes de mayor peso molecular. A este respecto, los fosfatos aúnan en sí varias ventajas: actúan como vehículo de metal alcalino, evitan los depósitos de cal sobre partes de la máquina o incrustaciones de cal en tejidos y además contribuyen al rendimiento de limpieza.

Son fosfatos técnicamente en particular importantes el trifosfato pentasódico, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato de sodio) así como la correspondiente sal de potasio trifosfato pentapotásico $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (tripolifosfato de potasio). De acuerdo con la invención se pueden emplear preferentemente los tripolifosfatos de sodio y potasio.

Cuando en el marco de la presente solicitud se emplean fosfatos como sustancias con actividad de lavado o de limpieza en el agente para el lavado a máquina de la vajilla, entonces los agentes preferentes contienen este o estos fosfatos, preferentemente fosfato o fosfatos de metal alcalino, de forma particularmente preferente trifosfato pentasódico o pentapotásico (tripolifosfato de sodio o potasio) en cantidades del 5 al 80 % en peso, preferentemente del 15 al 75 % en peso y en particular del 20 al 70 % en peso, en cada caso en relación con el peso del agente para el lavado a máquina de la vajilla.

Otros adyuvantes son los vehículos de metal alcalino. Se consideran vehículos de metal alcalino por ejemplo los hidróxidos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino, hidrogenocarbonato de metal alcalino, sesquicarbonatos de metal alcalino, los silicatos de metal alcalino mencionados, metasilicatos de metal alcalino y mezclas de las sustancias que se han mencionado anteriormente, pudiéndose emplear en el sentido de la presente invención preferentemente los carbonatos de metal alcalino, en particular carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio o sesquicarbonato de sodio. Se prefiere en particular un sistema de soporte que contiene una mezcla de tripolifosfato y carbonato de sodio. Asimismo se prefiere en particular un sistema de soporte que contiene una mezcla de tripolifosfato y carbonato de sodio y disilicato de sodio. A causa de su reducida compatibilidad química en comparación con otras sustancias de soporte con los demás ingredientes de agentes para el lavado a máquina de la vajilla, los hidroxilos de metal alcalino opcionales se emplean preferentemente solo en cantidades reducidas, preferentemente en cantidades por debajo del 10 % en peso, preferentemente por debajo del 6 % en peso, de forma particularmente preferente por debajo del 4 % en peso y en particular por debajo del 2 % en peso, en cada caso en relación con el peso total del agente para el lavado a máquina de la vajilla. Se prefieren en particular agentes que en relación con su peso total contienen menos del 0,5 % en peso y en particular ningún hidróxido de metal alcalino.

Se prefiere en particular el empleo de carbonato o carbonatos y/o hidrogenocarbonato o hidrogenocarbonatos, preferentemente carbonato o carbonatos de metal alcalino, de forma particularmente preferente carbonato de sodio en cantidades del 2 al 50 % en peso, preferentemente del 5 al 40 % en peso y en particular del 7,5 al 30 % en peso, en cada caso en relación con el peso del agente para lavado a máquina de la vajilla. Se prefieren en particular agentes que en relación con el peso del agente para el lavado a máquina de la vajilla contienen menos del 20 % en peso, preferentemente menos del 17 % en peso, preferentemente menos del 13 % en peso y en particular menos

del 9 % en peso del carbonato o carbonatos y/o hidrogenocarbonato o hidrogenocarbonatos, preferentemente carbonato o carbonatos de metal alcalino, de forma particularmente preferente carbonato de sodio. Como co-soportes orgánicos cabe mencionar en particular policarboxilatos/poli(ácidos carboxílicos), policarboxilatos poliméricos, ácido aspártico, poliacetales, dextrinas, otros co-soportes orgánicos así como fosfonatos. A continuación se describen estas clases de sustancias.

Las sustancias adyuvantes orgánicas útiles son por ejemplo los poli(ácidos carboxílicos) que se pueden emplear en forma del ácido libre y/o sus sales de sodio, entendiéndose por poli(ácidos carboxílicos) los ácidos carboxílicos que llevan más de una función ácido. Por ejemplo, estos son ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos de azúcar, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitrilotriacético (NTA) siempre que no se deba objetar un empleo de este tipo por motivos ecológicos así como mezclas de los mismos. Los ácidos libres poseen aparte de su efecto de soporte típicamente también la propiedad de un componente de acidificación y sirven por tanto también para ajustar un valor de pH menor y menos riguroso de los agentes para el lavado a máquina de la vajilla. En este sentido cabe mencionar en particular ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico y mezclas discrecionales de los mismos.

Ha resultado particularmente ventajoso para el rendimiento de limpieza y aclarado de los agentes de acuerdo con la invención el empleo de ácido cítrico y/o citratos en estos agentes. Por tanto de acuerdo con la invención se prefieren agentes para el lavado a máquina de la vajilla caracterizados por que el agente para el lavado a máquina de la vajilla contiene ácido cítrico o una sal del ácido cítrico y la parte del peso de ácido cítrico o de la sal del ácido cítrico asciende preferentemente a más del 10 % en peso, preferentemente más del 15 % en peso y en particular a entre el 20 y 40 % en peso.

Como adyuvantes son adecuados además policarboxilatos poliméricos, estos son por ejemplo las sales de metal alcalino del ácido poliacrílico o del ácido polimetacrílico, por ejemplo aquellos con una masa molecular relativa de 500 a 70.000 g/mol.

En el caso de las masas molares indicadas para los policarboxilatos poliméricos se trata en el sentido del presente documento de masas molares promedias en peso M_w de la respectiva forma de ácido que se han determinado fundamentalmente mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), habiéndose empleado un detector UV. A este respecto la medición se realizó contra un patrón externo de ácido poliacrílico que, a causa de su relación estructural con los polímeros examinados, proporciona valores realistas del peso molecular. Estas indicaciones difieren claramente de las indicaciones del peso molecular en las que se emplean ácidos poliestireno sulfónicos como patrón. Las masas molares medidas frente a ácidos poliestireno sulfónicos por norma general son claramente mayores que las masas molares indicadas en el presente documento.

Son polímeros adecuados en particular poliacrilatos que presentan preferentemente una masa molecular de 2000 a 20000 g/mol. A causa de su solubilidad superior pueden ser preferentes de este grupo a su vez los poliacrilatos de cadena corta que presentan masas molares de 2000 a 10000 g/mol, y de forma particularmente preferente de 3000 a 5000 g/mol.

Además son adecuados policarboxilatos copoliméricos, en particular aquellos del ácido acrílico con ácido metacrílico y del ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico. Han resultado particularmente adecuados copolímeros del ácido acrílico con ácido maleico que contienen del 50 al 90 % en peso de ácido acrílico y del 50 al 10 % en peso de ácido maleico. Su masa molecular relativa, en relación con ácidos libres, por lo general asciende a de 2000 a 70000 g/mol, preferentemente de 20000 a 50000 g/mol y en particular de 30000 a 40000 g/mol.

Los policarboxilatos (co)poliméricos se pueden emplear en forma de polvo o con una solución acuosa. El contenido de los agentes para el lavado a máquina de la vajilla en policarboxilatos (co)poliméricos asciende preferentemente a del 0,5 % al 20 % en peso y en particular del 3 al 10 % en peso.

Para mejorar la solubilidad en agua, los polímeros pueden contener como monómero también ácidos alilsulfónicos tales como por ejemplo ácido aliloxibencenosulfónico y ácido metilalilsulfónico.

En particular se prefieren también polímeros biológicamente degradables de más de dos unidades monoméricas distintas, por ejemplo los que contienen como monómeros sales del ácido acrílico y del ácido maleico así como alcohol vinílico o derivados de alcohol vinílico o como monómeros sales de ácido acrílico y del ácido 2-alkilalilsulfónico así como derivados de azúcar.

Son otros copolímeros preferentes los que presentan como monómeros acroleína y ácido acrílico/sales de ácido acrílico o acroleína y acetato de vinilo.

Los polímeros activos como desendurecedores son por ejemplo los polímeros que contienen grupos ácido sulfónico que se pueden emplear con particular preferencia.

Se pueden emplear de forma particularmente preferente como polímeros que contienen grupos ácido sulfónico copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, monómeros que contienen grupos ácido sulfónico y dado el caso otros monómeros ionógenos o no ionógenos.

5 Con particular preferencia, los agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención contienen ácido metilglicildiacético o una sal del ácido metilglicildiacético, ascendiendo la parte en peso del ácido metilglicildiacético o de la sal del ácido metilglicildiacético preferentemente a entre el 0,5 y el 15 % en peso, preferentemente entre el 0,5 y el 10 % en peso y en particular entre el 0,5 y el 6 % en peso.

10 Además se pueden emplear todos los compuestos que están en disposición de configurar complejos con iones de metal alcalinotérreo como adyuvantes.

Los agentes de acuerdo con la invención pueden contener tensioactivos, contándose entre el grupo de los tensioactivos los tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos y anfóteros.

15 Como tensioactivos no iónicos se pueden emplear todos los tensioactivos no iónicos conocidos por el experto. Como tensioactivos no iónicos son adecuados por ejemplo alquilglicósidos de fórmula general $RO(G)_x$, en la que R se corresponde con un resto alifático primario de cadena lineal o con ramificación de metilo, en particular ramificación de metilo en posición 2 con 8 a 22, preferentemente 12 a 18 átomos de C y G es el símbolo que se refiere a una unidad de glicosa con 5 o 6 átomos de C, preferentemente a glucosa. El grado de oligomerización x que indica la distribución de monoglicósidos y oligoglicósidos es un número discrecional entre 1 y 10; preferentemente x se encuentra entre 1,2 y 1,4.

20 Otra clase de tensioactivos no iónicos que se pueden emplear preferentemente como único tensioactivo no iónico o en combinación con otros tensioactivos no iónicos son ésteres de alquilo de ácido graso alcoxilados, preferentemente etoxilados o etoxilados y propoxilados, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena de alquilo.

25 También pueden ser adecuados tensioactivos no iónicos del tipo de los óxido de amina, por ejemplo óxido de *N*-cocoalquil-*N*, *N*-dimetilamina y óxido de *N*-alquilo de sebo-*N*, *N*-dihidroxietilamina y de las alcanolamidas de ácido graso. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos preferentemente asciende a no más a la de los alcoholes grasos etoxilados, en particular no más a la mitad de los mismos.

30 Otros tensioactivos adecuados son también las amidas de ácido graso polihidroxi con ácidos conocidos como PHFA.

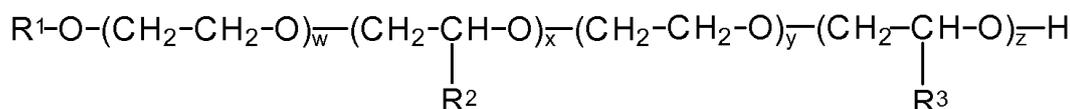
35 Como tensioactivos preferentes se pueden emplear tensioactivos no iónicos de débil formación de espuma. Con particular preferencia, los agentes para el lavado a máquina de la vajilla contienen tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados. Como tensioactivos no iónicos se emplean preferentemente alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados, en particular primarios con preferentemente 8 a 18 átomos de C y en promedio de 1 a 12 de óxido de etileno (OE) por mol de alcohol en los que el resto alcohol puede ser lineal o preferentemente tener ramificación de metilo en posición 2 o puede contener restos lineales y con ramificación de metilo mezclados, tal como aparecen habitualmente restos oxoalcohol. Sin embargo, en particular se prefieren etoxilatos de alcohol con restos lineales de alcohol de origen nativo con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo de alcohol de grasa de coco, palma, sebo u oleílico y en promedio de 2 a 8 moles de OE por mol de alcohol. A los alcoholes etoxilados preferentes pertenecen por ejemplo alcoholes C_{12-14} con 3 OE o 4 OE, alcohol C_{9-11} con 7 OE, alcoholes C_{13-15} con 3 OE, 5 OE, 7 OE u 8 OE, alcoholes C_{12-18} con 3 OE, 5 OE o 7 OE y mezclas de los mismos, tales como mezclas de alcohol C_{12-14} con 3 OE y alcohol C_{12-18} con 5 OE. Los grados indicados de etoxilación representan valores medios estadísticos que se pueden corresponder para un producto especial con un número entero o fraccionado. Los etoxilatos de alcohol preferentes presentan una distribución de homólogos estrechada (*narrow range ethoxilates*, NRE). Adicionalmente a estos tensioactivos no iónicos se pueden emplear también alcoholes grasos con más de 12 OE. Son ejemplos de esto alcoholes grasos de sebo con 14 OE, 25 OE, 30 OE o 40 OE.

40 En particular se prefieren tensioactivos no iónicos que presentan un punto de fusión por encima de temperatura ambiente. El tensioactivo o los tensioactivos no iónicos con un punto de fusión por encima de 20 °C, preferentemente por encima de 25 °C, de forma particularmente preferente entre 25 y 60 °C y en particular entre 26,6 y 43,3 °C se prefieren en particular.

45 Los tensioactivos que se van a emplear preferentemente proceden de los grupos de los tensioactivos no iónicos alcoxilados, en particular de los alcoholes primarios etoxilados y mezclas de estos tensioactivos con tensioactivos generados estructuralmente más complicados tales como polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (tensioactivos (OP/OE/OP)). Tales tensioactivos no iónicos (OP/OE/OP) además se caracterizan por un buen control de formación de espuma.

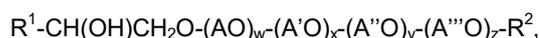
50 Como tensioactivos no iónicos particularmente preferentes han resultado en el marco de la presente invención tensioactivos no iónicos de formación de espuma que presentan unidades alternantes de óxido de etileno y óxido de alquileno. Entre los mismos se prefieren a su vez tensioactivos con bloques OE-OA-OE-OA, estando unidos en cada

caso de uno a diez grupos OE u OA entre sí antes de que se siga un bloque de los respectivos otros grupos. En este caso se prefieren tensioactivos no iónicos de fórmula general



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

10 De acuerdo con la invención se prefieren en particular tensioactivos de fórmula general



en la que

15 R¹ y R² se refieren independientemente entre sí a un resto alquilo o alqueniilo C₂₋₄₀ saturado o mono- o poliinsaturado de cadena lineal o ramificado; A, A', A'' y A''' se refieren independientemente entre sí a un resto del grupo -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃); y w, x, y y z se refieren a valores entre 0,5 y 90, pudiendo ser x, y y/o z también 0.

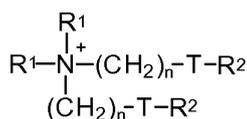
20 Los tensioactivos no iónicos muy particularmente preferentes presentan en una forma de realización preferente la fórmula general R¹O[CH₂CH(CH₃)O]_x[CH₂CH₂O]_y[CH₂CH(CH₃)O]_zCH₂CH(OH)R², en la que R¹ se refiere a un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado con 4 a 22 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R² indica un resto hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono, en particular 4 a 20 átomos de carbono o mezclas de los mismos y x y z se refieren a valores entre 0 y 40 e y se refiere a un valor de al menos 15.

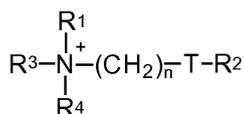
25 También se prefieren tensioactivos de fórmula general R¹O[CH₂CH(CH₃)O]_x[CH₂CH₂O]_yCH₂CH(OH)R² en la que R¹ se refiere a un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado con 4 a 22 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R² se refiere a un resto hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y x se refiere a un valor entre 1 y 40 átomos e y se refiere a un valor entre 15 y 40, estando presentes las unidades de alquileo [CH₂CH(CH₃)O] y [CH₂CH₂O] de forma aleatorizada, es decir, en forma de una distribución aleatoria estadística.

35 Las longitudes de cadena de C indicadas así como los grados de etoxilación o grados de alcoxilación de los tensioactivos no iónicos que se han mencionado anteriormente representan valores medios estadísticos que pueden ser para un producto especial un número entero o fraccionado. A causa de los procedimientos de producción, los productos comerciales de las fórmulas mencionadas la mayoría de las veces no consisten en un representante individual, sino en mezclas, por lo que tanto para las longitudes de cadenas de C como para los grados de etoxilación o grados de alcoxilación se pueden dar valores medios y, por consiguiente, números fraccionados.

40 Se pueden emplear tensioactivos aniónicos asimismo como constituyente de agentes para el lavado a máquina de la vajilla. A los mismos pertenecen en particular sulfonatos de alquilbenceno, sulfatos de alquilo(graso), étersulfatos de alquil(graso) así como alcanosulfonatos. El contenido de los agentes en tensioactivos aniónicos asciende habitualmente a del 0 al 10 % en peso.

45 En lugar de los tensioactivos mencionados o en relación con los mismos se pueden emplear también tensioactivos catiónicos y/o anfóteros. Como sustancias activas catiónicas se pueden emplear por ejemplo compuestos catiónicos de las siguientes fórmulas:





5 en las que cada grupo R^1 está seleccionado independientemente entre sí de grupos alquilo C_{1-6} , alqueniilo o hidroxialquilo; cada grupo R^2 está seleccionado independientemente entre sí de grupos alquilo o aqueniilo C_{8-28} ; $\text{R}^3 = \text{R}^1$ o $(\text{CH}_2)_n-\text{T}-\text{R}^2$; $\text{R}^4 = \text{R}^1$ o R^2 o $(\text{CH}_2)_n-\text{T}-\text{R}^2$; $\text{T} = -\text{CH}_2-$, $-\text{O}-\text{CO}-$ o $-\text{CO}-\text{O}-$ y n es un número entero de 0 a 5.

10 En agentes para lavado a máquina de la vajilla el contenido en tensioactivos catiónicos y/o anfóteros asciende preferentemente a menos del 6 % en peso, preferentemente al menos del 4 % en peso, de forma muy particularmente preferente al menos del 2 % en peso y en particular menos del 1 %. En particular se prefieren agentes para el lavado a máquina de la vajilla que no contienen tensioactivos catiónicos o anfóteros.

15 Al grupo de los polímeros pertenecen en particular los polímeros con actividad de lavado o limpieza, por ejemplo los polímeros de aclarado y/o polímeros con actividad de desendurecedor. En general, en agentes para lavado a máquina de la vajilla se pueden emplear aparte de los polímeros no iónicos también polímeros catiónicos, aniónicos y anfóteros.

20 En el sentido de la presente invención, los "polímeros catiónicos" son polímeros que llevan una carga positiva en la molécula del polímero. Esta se puede realizar por ejemplo por agrupaciones de (alquil)amonio presentes en la cadena del polímero y otros grupos de carga positiva. Los polímeros catiónicos particularmente preferentes proceden de los grupos de los derivados de celulosa cuaternizados, de los polisiloxanos con grupos cuaternarios, de los derivados de guar catiónicos, de las sales de dimetil dialilamonio poliméricas y sus copolímeros con ésteres y amidas de ácido acrílico y ácido metacrílico, de los copolímeros de la vinilpirrolidona con derivados cuaternizados del dialquilaminoacrilato y -metacrilato, de los copolímeros de vinilpirrolidona-cloruro de metoimidazolio, de los alcoholes polivinílicos cuaternizados o los polímeros indicados con las denominaciones INCI polyquaternium 2, polyquaternium 17, polyquaternium 18 y polyquaternium 27.

30 Los "polímeros anfóteros" en el sentido de la presente invención presentan aparte de un grupo de carga positiva en la cadena de polímero además también grupos de carga negativa o unidades monoméricas. En el caso de estos grupos se puede tratar por ejemplo de ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos o ácidos fosfónicos.

35 Los polímeros anfóteros que se pueden emplear preferentes proceden del grupo de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metilmetacrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido acrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/metacrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metilmetacrílico/ácido alquilamino(met)acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/alquilmetacrilato/alquilaminoetilmetacrilato/alquilmetacrilato así como de los copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, ácidos carboxílicos insaturados derivatizados de forma catiónica y dado el caso otros monómeros iónicos o no ionógenos.

40 Los polímeros zwitteriónicos que se pueden emplear preferentemente proceden del grupo de los copolímeros de cloruro de acrilamidoalquiltrialquilamonio/ácido acrílico así como de sus sales de metal alcalino y amonio, de los copolímeros de cloruro acrilamidoalquiltrialquilamonio/ácido metacrílico así como sus sales de metal alcalino y amonio, y de los copolímeros de metacroiletilbetaína/metacrilato.

45 En una forma de realización particularmente preferente de la presente invención, los polímeros están presentes en forma preconfeccionada. Para la confección de los polímeros a este respecto es adecuada entre otras cosas

- la encapsulación de los polímeros mediante agentes de revestimiento solubles en agua o dispersables en agua, preferentemente mediante polímeros naturales o sintéticos solubles en agua o dispersables en agua;
- 50 - la encapsulación de los polímeros mediante agentes de revestimiento fusibles insolubles en agua, preferentemente mediante agentes de revestimiento insolubles en agua del grupo de las ceras o parafinas con un punto de fusión de parafina de 30 °C;
- la cogranulación de los polímeros con materiales de vehículo inertes, preferentemente de materiales de vehículo del grupo de las sustancias con actividad de lavado o limpieza, de forma particularmente preferente del grupo de los soportes (adyuvantes) o cosoportes.

60 Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla contienen los polímeros catiónicos y/o anfóteros que se han mencionado anteriormente preferentemente en cantidades entre el 0,01 y el 10 % en peso, en cada caso en relación con el peso total del agente para el lavado a máquina de la vajilla. Sin embargo, en el marco de la presente invención se prefieren los agentes para el lavado a máquina de la vajilla en los que la parte en peso de los polímeros catiónicos y/o anfóteros asciende a entre el 0,01 y 8 % en peso, preferentemente entre el 0,01 y el 6 % en peso, preferentemente entre el 0,01 y el 4 % en peso, de forma particularmente preferente entre el 0,01 y el 2 % en peso y en particular entre el 0,01 y el 1 % en peso, en cada caso en relación con el peso total del agente para el lavado a

máquina de la vajilla.

Los agentes de blanqueo son una sustancia con actividad de lavado o de limpieza que se puede emplear con particular preferencia. Entre los compuestos que sirven de agente de blanqueo que proporciona H₂O₂ en agua tienen particular importancia el percarbonato de sodio, perborato de sodio tetrahidrato y el perborato de sodio monohidrato. Otros agentes de blanqueo útiles son por ejemplo peroxipirofosfatos, perhidratos de citrato así como sales perácidas o perácidos que proporcionan H₂O₂ tales como perbenzoatos, peroxoftalatos, ácido diperazelaico, perácido ftaloimínico o ácido perdocanodioico. Además se pueden emplear también agentes de blanqueo del grupo de los agentes de blanqueo orgánicos. Son agentes de blanqueo orgánicos típicos los peróxidos de diazilo tales como por ejemplo peróxido de dibenzoilo. Otros agentes de blanqueo orgánicos típicos son los peroxiácidos, mencionándose como ejemplos en particular los alquilperoxi ácidos y los arilperoxi ácidos. Son representantes preferentes (a) el ácido peroxibenzoico y sus derivados sustituidos en el anillo tales como ácidos alquilperoxibenzoicos, pero también ácido peroxi- α -nafténico y monoperftalato de magnesio, (b) los peroxi ácidos alifáticos o alifáticos sustituidos tales como ácido peroxilaurínico, ácido peroxiesteárico, ácido ϵ -ftalimidoperoxicaiprónico [ácido ftaliminoperoxihexanoico (PAP)], ácido *o*-carboxibenzamidoperoxicaiprónico, ácido *N*-noneliamidoperadípico y *N*-noneliamidoperoxicaiprónico y (c) ácidos peroxidicarboxílicos alifáticos y aralifáticos tales como ácido 1,12-diperoxicarboxílico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperocisebácico, ácido diperoxibrasílico, los ácidos diperoxiftálicos, ácido 2-decildiperoxibutan-1,4-dioico, ácido *N,N*-tereftaloil-di(6-aminocaproico).

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

De acuerdo con la invención se prefieren agentes para lavado a máquina de la vajilla que contienen del 1 al 35 % en peso, preferentemente del 2,5 al 30 % en peso, de forma particularmente preferente del 3,5 y 20 % en peso y en particular del 5 al 15 % en peso de agentes de blanqueo, preferentemente percarbonato de sodio.

El contenido de oxígeno activo de los agentes para lavado a máquina de la vajilla asciende, en cada caso en relación con el peso total del agente, preferentemente a entre el 0,4 y 10 % en peso, de forma particularmente preferente entre el 0,5 y el 8 % en peso y en particular entre el 0,6 y el 5 % en peso. Los agentes particularmente preferentes presentan un contenido de oxígeno activo por encima del 0,3 % en peso, preferentemente por encima del 0,7 % en peso, de forma particularmente preferente por encima del 0,8 % en peso y en particular por encima del 1,0 % en peso.

Los activadores de blanqueo se emplean en agentes para el lavado a máquina de la vajilla por ejemplo para conseguir durante la limpieza temperaturas de 60 °C y por debajo un efecto mejorado de blanqueo. Como activadores de blanqueo se pueden emplear compuestos que dan en condiciones de perhidrólisis ácidos peroxocarboxílicos alifáticos con preferentemente 1 a 10 átomos de C, en particular 2 a 4 átomos de C y/o dado el caso ácido perbenzoico sustituido. Son adecuadas sustancias que llevan grupos *O*- y/o *N*-acilo del número de átomos de C mencionado y/o dado el caso grupos benzoilo sustituidos. Se prefieren alquilendiaminas poliáciladas, en particular tetraacetiletilendiamina (TAED), derivados de triazina acilados, en particular 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en particular tetraacetilglicolurilo (TAGU), *N*-acilimidias, en particular *N*-nonanoílsuccinimida (NOSI), fenosulfonatos acilados, en particular sulfonato de *n*-nonanoíl- o isononanoiloxibenceno (*n*- o iso-NOBS), anhídridos de ácido carboxílico, en particular anhídrido de ácido ftálico, alcoholes polihidroxílicos acilados, en particular triacena, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano, *n*-metil-morfolino-acetonitrilo-metilsulfato (MMA) así como sorbitol y manitol acetilado o sus mezclas (PAG), derivados de azúcar acilados, en particular pentaacetilglucosa (PAG), pentaacetilfructosa, tetraacetilxilosa y octaacetilactosa así como glucamina acetilada, dado el caso *N*-alquilada y gluconolactona y/o lactamas *N*-aciladas, por ejemplo *N*-benzoílcaprolactama. Se emplean asimismo preferentemente acilacetales y acilactamas sustituidas de forma hidrófila. Se pueden emplear también combinaciones de activadores de blanqueo convencionales. Estos activadores de blanqueo se emplean preferentemente en cantidades de hasta 10 % en peso, en particular del 0,1 % en peso al 8 % en peso, en particular del 2 al 8 % en peso y de forma particularmente preferente del 2 al 6 % en peso, en cada caso en relación con el peso total de los agentes que contienen activador de blanqueo.

Para aumentar el rendimiento de lavado o de limpieza de agentes para lavado a máquina de la vajilla se pueden emplear enzimas. A esto pertenecen en particular proteasas, amelasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas, perhidrolasas u oxidoreductasas así como preferentemente sus mezclas. Estas enzimas son en principio de origen natural; partiendo de las moléculas naturales para el empleo en agentes para el lavado a máquina de la vajilla están disponibles variantes mejoradas que se pueden emplear correspondientemente con preferencia. Los agentes para lavado a máquina de la vajilla contienen enzimas preferentemente en cantidades totales del 1 x 10⁻⁶ al 5 % en peso en relación con la proteína activa. Se puede determinar la concentración de proteína con ayuda de métodos conocidos, por ejemplo el procedimiento de BCA o el procedimiento de Biuret.

Las enzimas se pueden emplear en cualquier forma establecida según el estado de la técnica. A esto pertenecen por ejemplo las preparaciones sólidas obtenidas mediante granulación, extrusión o liofilización o, en particular, en el caso de agentes líquidos o en forma de gel, soluciones de las enzimas, ventajosamente lo más concentradas posibles, de piores en agua y/o mezcladas con estabilizantes.

Como alternativa, las enzimas tanto para la forma de presentación sólida como para la líquida se pueden encapsular, por ejemplo mediante secado por pulverización o extrusión de la solución enzimática junto con un polímero preferentemente natural o en forma de cápsulas, por ejemplo aquellas en las que las enzimas están encerradas como en un gel solidificado o en aquellas del tipo núcleo-envuelta, en el que un núcleo que contiene enzima está revestido con una capa de protección impermeable a agua, aire y/o agentes químicos. En capas aplicadas por encima se pueden aplicar adicionalmente otros principios activos, por ejemplo, estabilizantes, emulsionantes, pigmentos, agentes de blanqueo o colorantes. Tales cápsulas se aplican según métodos en sí conocidos, por ejemplo, mediante granulación por agitación o balanceo o en procesos de lecho fluidizado. Ventajosamente, tales granulados, por ejemplo mediante aplicación de formadores de película poliméricos, son de poca formación de polvo y estables en almacenamiento a causa del revestimiento. Además es posible confeccionar juntas dos o varias enzimas de tal manera que un único granulado dado presente varias actividades enzimáticas. Preferentemente se pueden emplear una o varias enzimas y/o preparaciones enzimáticas, preferentemente preparaciones sólidas de proteasa y/o preparaciones de amilasa en cantidades del 0,1 al 5 % en peso, preferentemente del 0,2 al 4,5 % en peso y en particular del 0,4 al 4 % en peso, en cada caso en relación con todo el agente que contiene enzimas.

Los inhibidores de corrosión vítrea impiden la aparición de enturbiamientos, estrías y rayados, pero también el irisado de la superficie del vidrio de cristales no limpiados a máquina. Los inhibidores de la corrosión vítrea preferentes proceden del grupo de las sales de magnesio y cinc así como los complejos de magnesio y cinc. En el marco de la presente invención, el contenido en sal de cinc en los agentes para lavado a máquina de la vajilla ascienden preferentemente a entre el 0,1 y el 5 % en peso, preferentemente entre el 0,2 y el 4 % en peso y en particular entre el 0,4 al 3 % en peso o el contenido en cinc en forma oxidada (calculado como Zn^{2+}) a entre 0,01 al 1 % en peso, preferentemente entre el 0,02 y el 0,5 % en peso y en particular entre el 0,04 y el 0,2 % en peso, en cada caso en relación con el peso total del agente que contiene inhibidor de la corrosión vítrea.

Para facilitar la descomposición de cuerpos de moldeo prefabricados es posible incorporar coadyuvantes de disgregación, los denominados disgregantes de pastillas, en estos agentes para acortar los tiempos de descomposición. Entre los disgregantes de pastillas o aceleradores de la descomposición se entiende los coadyuvantes que sirven para la rápida descomposición de pastillas en agua u otros medios y para la rápida liberación de los principios activos. Preferentemente se pueden emplear coadyuvantes de disgregación en cantidades del 0,5 al 10 % en peso, preferentemente del 3 al 7 % en peso y en particular del 4 al 6 % en peso, en cada caso en relación con el peso total del agente que contiene coadyuvante de disgregación.

Como aceites perfumados o fragancias se pueden usar en el marco de la presente invención compuestos de sustancia olorosa individuales, por ejemplo los productos sintéticos del tipo de los ésteres, éteres, aldehídos, acetonas, alcoholes e hidrocarburos. Sin embargo se usan preferentemente mezclas de distintas sustancias olorosas que generan conjuntamente una nota de olor agradable. Tales aceites perfumados pueden contener también mezclas de sustancias olorosas naturales tal como se pueden obtener a partir de fuentes vegetales, por ejemplo, esencia de pino, cítrico, jazmín, pachuli, rosas o Ylang-Ylang.

La confección de los agentes para lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención se puede realizar de distinta manera. Los agentes pueden estar presentes en formas de presentación sólidas o líquidas así como combinación de sólidas y líquidas. Como formas de presentación sólidas son adecuados en particular polvos, granulados, extrudados, compactados, en particular pastillas. Las formas de presentación líquidas a base de agua y/o disolventes orgánicos pueden estar presentes de forma espesada en forma de geles. Los agentes de acuerdo con la invención se pueden confeccionar en forma de productos monofásicos o polifásicos. Se prefieren en particular agentes para el lavado a máquina de la vajilla con una, dos, tres o cuatro fases. Se prefieren en particular agentes para el lavado a máquina de la vajilla caracterizados por que está presente en forma de una unidad de dosificación prefabricada con dos o más fases. Las fases individuales de agentes polifásicos pueden presentar estados de agregación iguales o distintos. Se prefieren en particular agentes para el lavado a máquina de la vajilla que presentan al menos dos fases sólidas y/o al menos dos fases líquidas distintas y/o al menos una fase sólida y al menos una fase líquida.

Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención preferentemente se confeccionan hasta dar unidades de dosificación. Estas unidades de dosificación comprenden preferentemente la cantidad necesaria para un ciclo de limpieza de sustancias con actividad de lavado o de limpieza. Las unidades de dosificación preferentes presentan un peso entre 12 y 30 g, preferentemente entre 14 y 26 g y en particular entre 16 y 22 g. Para conseguir un resultado óptimo de limpieza y aclarado se prefieren los agentes para el lavado a máquina de la vajilla que están presentes en forma de una unidad de dosificación prefabricada y contiene entre 0,001 y 1 g, preferentemente entre 0,01 y 0,1 g, de forma particularmente preferente entre 0,01 y 0,07 g y en particular entre 0,01 y 0,05 g del polímero a) o entre 0,1 y 2,5 g, preferentemente entre 0,2 y 2,2 g, de forma particularmente preferente

entre 0,3 y 1,9 g y en particular entre 0,4 y 1,5 g de tensioactivo o tensioactivos no iónicos b). El volumen de las unidades de dosificación que se han mencionado anteriormente así como su forma espacial preferentemente se selecciona de tal manera que queda garantizada una capacidad de dosificación de las unidades preconfeccionadas a través de la cámara de dosificación de un lavavajillas. Por lo tanto, el volumen de la unidad de dosificación asciende preferentemente a entre 10 y 35 ml, preferentemente entre 12 y 30 ml.

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

Es además objeto de la presente invención un procedimiento para la limpieza de vajilla en un lavavajillas en el que el agente de acuerdo con la invención se dosifica en el transcurso de un programa de un lavado de la vajilla antes del comienzo del ciclo de lavado principal o en el transcurso del ciclo de lavado principal al espacio interior de un lavavajillas. La dosificación o la introducción del agente de acuerdo con la invención en el espacio interior del lavavajillas se puede realizar de forma manual, sin embargo, preferentemente se dosifica el agente mediante la cámara de dosificación al espacio interior del lavavajillas.

Una formulación básica típica para un agente para el lavado a máquina de la vajilla que se puede emplear preferentemente, por ejemplo, en forma de pastilla comprende las siguientes sustancias:

tripolifosfato de Na	20-50 % en peso
carbonato de sodio	10-30 % en peso
percarbonato de sodio	5-18 % en peso
activador de blanqueo	0,5-5 % en peso
catalizador de blanqueo	0,01-1 % en peso
sulfopolímero	2,5-15 % en peso
policarboxilato	0,1-10 % en peso
niotensida	0,5-10 % en peso
fosfonato	0,5-5 % en peso
amilasa	0,1-5 % en peso
proteasa	0,1-5 % en peso
<u>% en peso en cada caso en relación con todo el agente</u>	

En lugar del tripolifosfato de Na se puede emplear en la formulación en particular también al 10-50 % en peso de citrato.

Ejemplos de realización

Ejemplo 1: inhibición de la coloración de plástico durante el lavado automático de la vajilla en el caso de empleo de pastillas del agente para el lavado de la vajilla.

Se sometieron tablas para el desayuno de polietileno y polipropileno a un procedimiento para el lavado a máquina de la vajilla (lavavajillas Bosch SGS 57M22; programa 70 °C (acortado en el tiempo); dureza del agua 21 ° dH). En este caso se empleó la siguiente suciedad de lastre: 15 g de aceite oliva, 5 g de esencia de vinagre, 80 g de kétchup de tomate, 3,7 g de especia de pimentón, 3,7 de especia curry, 10 g de sal.

Para la limpieza de las tablas para el desayuno se usó por un lado una pastilla de agente para el lavado de la vajilla disponible en el mercado, por otro lado la misma pastilla de agente para el lavado de la vajilla disponible en el mercado en combinación con 2 gramos de Grindsted Lactem P22 o combinación con 2 gramos de Grindsted Acetem 70.

Para las tablas para el desayuno en cada caso antes y después de la limpieza se midieron con ayuda de un colorímetro (Datacolor DC 600-3) los valores L, a y b. A partir de estos valores se estableció a continuación el valor ΔE. Cuanto menor era el valor ΔE establecido, menor era la suciedad de las tablas. Los resultados están representados en la siguiente tabla.

	Valor ΔE	Diferencia
Tabla de PP – pastilla de agente para el lavado de la vajilla	11,5	
Tabla de PP - pastilla de agente para el lavado de la vajilla + 2 g GRINDSTED Lactem P22	9,7	1,8

	Valor ΔE	Diferencia
Tabla de PP – pastilla de agente para el lavado de la vajilla	15,5	
Tabla de PP - pastilla de agente para el lavado de la vajilla + 2 g GRINDSTED Acetem 70	12,8	2,7

Los valores obtenidos demuestran que mediante la adición de los ésteres de glicerina se pudo reducir claramente el ensuciamiento de las tablas de plástico.

Ejemplo 2: inhibición de la coloración de plástico durante el lavado automático de la vajilla en el caso del empleo de polvo de agente para el lavado de la vajilla.

5 Se sometieron tablas para el desayuno de polipropileno a un procedimiento para el lavado a máquina de la vajilla (lavavajillas Bosch SGS 57M22; programa 70 °C (acortado en el tiempo); dureza del agua 21 ° dH). En este caso se empleó la siguiente suciedad de lastre: 15 g de aceite oliva, 5 g de esencia de vinagre, 80 g de ketchup de tomate, 3,7 g de especia de pimentón, 3,7 de especia curry, 10 g de sal.

10 Para la limpieza de las tablas para el desayuno se usó por un lado un polvo de agente para el lavado de la vajilla disponible en el mercado, por otro lado el mismo polvo de agente para el lavado de la vajilla disponible en el mercado en combinación con 2 gramos de Grindsted Lactem P22 o combinación con 2 gramos de Grindsted Acetem 70.

15 Para las tablas para el desayuno en cada caso antes y después de la limpieza se midieron con ayuda de un colorímetro (Datacolor DC 600-3) los valores L, a y b. A partir de estos valores se estableció a continuación el valor ΔE . Cuanto menor era el valor ΔE establecido, menor era la suciedad de las tablas. Los resultados están representados en la siguiente tabla.

	Valor ΔE	Diferencia
Tabla de PP – polvo de agente para el lavado de la vajilla	16,1	
Tabla de PP - polvo de agente para el lavado de la vajilla + 2 g GRINDSTED Lactem P22	10,8	5,3
Tabla de PP - polvo de agente para el lavado de la vajilla + 2 g GRINDSTED Acetem 70	13,7	2,4

20 Los valores obtenidos demuestran que mediante la adición de los ésteres de glicerina se pudo reducir claramente el ensuciamiento de las tablas de plástico.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Agente de lavado o de limpieza que contiene al menos un éster de glicerina, caracterizado por que la glicerina en el éster de glicerina está esterificada con uno o dos ácidos grasos C_{12-20} saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, estando esterificado al menos otro grupo hidroxilo de la glicerina con un ácido carboxílico C_{2-6} .
- 10 2. Agente de lavado o de limpieza de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que en el caso del ácido graso C_{12-20} se trata de un ácido graso C_{16-20} .
- 15 3. Agente de lavado o de limpieza de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que el ácido carboxílico C_{2-6} comprende al menos otro grupo hidrófilo seleccionado de grupos carboxi y grupos hidroxilo, preferentemente hasta dos grupos carboxi adicionales y/o hasta 5 grupos hidroxilo.
- 20 4. Agente de lavado o de limpieza de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 3, caracterizado por que el ácido carboxílico C_{2-6} está seleccionado de ácido acético, ácido propiónico, ácido láctico, ácido oxálico, ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido tartárico, ácido tartrónico, ácido glicólico, ácido málico y ácido glucónico.
- 25 5. Agente de lavado o de limpieza de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se trata de un agente para el lavado a máquina de la vajilla que contiene preferentemente al menos otro constituyente, preferentemente al menos dos constituyentes adicionales seleccionados del grupo que consiste en adyuvantes, tensioactivos, polímeros, agentes de blanqueo, activadores de blanqueo, enzimas, inhibidores de la corrosión vítrea, inhibidores de la corrosión, coadyuvantes de disgregación, fragancias y vehículos de perfume.
- 30 6. Agente de lavado o de limpieza de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el éster de glicerina está contenido en una cantidad del 0,05 al 30 % en peso, en particular del 0,1 al 10 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,5 % al 5 % en peso.
- 35 7. Uso de un agente de lavado o de limpieza de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes para evitar y/o reducir la coloración de plástico y/o para evitar la modificación de la impresión de color de vajilla de plástico durante su limpieza en un lavavajillas automático.
- 40 8. Procedimiento de lavado a máquina de la vajilla, caracterizado por que se emplea un agente de lavado o de limpieza de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6.