

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 212**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/20** (2006.01)

**C11D 3/386** (2006.01)

**C11D 17/04** (2006.01)

**C11D 3/37** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.01.2013 PCT/EP2013/050207**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.08.2013 WO13120635**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.01.2013 E 13700509 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017 EP 2814930**

54 Título: **Agente de limpieza que contiene enzimas con alcoholes polihidroxílicos**

30 Prioridad:

**14.02.2012 DE 102012202178**

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

**08.03.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 658 212 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Agente de limpieza que contiene enzimas con alcoholes polihidroxílicos

5 La presente invención se refiere a agentes de limpieza líquidos que contienen enzimas con una viscosidad elevada, que están contenidos en un envase soluble en agua y contienen alcoholes polihidroxílicos.

10 Los consumidores se han acostumbrado a una dosificación cómoda de agentes de lavado de vajilla mecánicos previamente porcionados y usan estos productos sobre todo en la forma de pastillas. Por otro lado, las formas de suministro líquidas en forma de geles multifuncionales son cada vez más populares en el mercado. Sobre todo la rápida solubilidad y la rápida disponibilidad unida a ella de los ingredientes activos ofrecen ventajas en particular en programas de lavado que acortan tiempo. Desde el punto de vista del consumidor es deseable combinar las ventajas de las dos formas de oferta y ofrecer un producto líquido previamente porcionado.

15 Para llevar un agente de lavado de vajilla líquido a una forma de oferta previamente porcionada es habitual el uso de láminas solubles en agua fría en la forma de bolsas. El desarrollo de fórmulas tiene sus límites, dado que solo una cantidad limitada de agua puede incorporarse en el producto. Un exceso de cantidad de agua conduce a una disolución prematura de la lámina soluble en agua y envoltente. Adicionalmente, el sistema enzimático necesario para una capacidad de lavado suficiente, en particular las proteasas usadas, tiene que proveerse normalmente de una estabilización correspondiente para que se consiga una estabilidad de apoyo suficiente. Habitualmente se usan para ello ácido bórico y sus derivados, que, no obstante, en contacto con la lámina soluble en agua pueden desencadenar reacciones de reticulación y, con ello, provocar una fragilidad y reducción de la solubilidad en agua del polímero.

25 De forma sorprendente se halló ahora que, en caso de la elección inteligente de un sistema de disolución que comprende alcoholes polihidroxílicos en combinación con el ajuste de una alta viscosidad, puede prescindirse de una estabilización adicional del sistema enzimático. Así, tras cuatro semanas a 40 °C no puede reconocerse ninguna pérdida del rendimiento de limpieza, aunque se prescindió de los estabilizadores habituales tales como sales Ca, ácido bórico y sus derivados, etc.

30 Un primer objeto de la presente invención es, por tanto, un agente de limpieza líquido que contiene enzimas como se define en la reivindicación 1. En el caso del agente de limpieza de acuerdo con la invención se trata preferentemente de un agente de lavado de vajilla, en particular de un agente de lavado de vajilla mecánico.

35 Un objeto adicional de la presente invención es, asimismo, un procedimiento de lavado de vajilla mecánico, en el que se usa un agente de limpieza de acuerdo con la invención.

40 La cantidad de alcohol polihidroxílico usado en agentes de limpieza de acuerdo con la invención se sitúa en al menos el 25 % en peso, de manera especialmente preferente en al menos el 28 % en peso, sobre todo en al menos el 30 % en peso. Un intervalo de cantidad preferente es del 28 al 40 % en peso. Un alcohol polihidroxílico usado de acuerdo con la invención es el 1,2-propilenglicol. El 1,2-propilenglicol se usa en agentes de acuerdo con la invención en una cantidad del 15 al 35 % en peso, de manera especialmente preferente en una cantidad del 20 al 30 % en peso.

45 Otro alcohol polihidroxílico usado de acuerdo con la invención es la glicerina. La glicerina se usa en agentes de acuerdo con la invención en una cantidad del 1 al 10 % en peso, preferentemente en una cantidad del 3 al 7 % en peso. Se usa una mezcla de glicerina y 1,2-propilenglicol.

50 La glicerina se usa en este caso en una cantidad del 1 al 10 % en peso, preferentemente en una cantidad del 3 al 7 % en peso. El 1,2-propilenglicol se usa en este caso en una cantidad del 15 al 35 % en peso, preferentemente en una cantidad del 20 al 30 % en peso, en cada caso referido a la cantidad total del agente de limpieza, ascendiendo la cantidad total de glicerina y 1,2-propilenglicol a del 25 al 45 % en peso, en particular a del 28 al 40 % en peso, sobre todo a del 28,5 al 32,0 % en peso. En el caso del agente de limpieza líquido se trata preferentemente de una composición que contiene agua. El contenido de agua de la composición de acuerdo con la invención se sitúa preferentemente en como máximo el 25 % en peso, preferentemente por debajo del 20 % en peso. Son intervalos de cantidad preferentes en este caso del 5 al 25 % en peso, en particular del 15 al 20 % en peso, sobre todo del 18 al 19,8 % en peso.

60 La viscosidad de agentes de limpieza de acuerdo con la invención se sitúa por encima de 4000 mPas (Viscosímetro Brookfield DV-II+Pro, husillo 25, 30 rpm, 20 °C), preferentemente entre 4000 y 7000 mPas, en particular entre 4500 y 6500 mPas, sobre todo entre 5000 y 6000 mPas.

65 Como constituyente adicional, los agentes de limpieza de acuerdo con la invención contienen enzima/s. A ello pertenecen en particular proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas, perhidrolasas u oxidoreductasas, así como preferentemente sus mezclas. Estas enzimas son en principio de origen natural; partiendo de las moléculas naturales están disponibles para el uso en agentes de limpieza variantes mejoradas, que se usan

correspondientemente con preferencia. Los agentes de limpieza contienen enzimas preferentemente en cantidades totales del  $1 \times 10^{-6}$  al 5 % en peso referido a proteína activa. La concentración de proteína puede determinarse con ayuda de métodos conocidos, por ejemplo el procedimiento BCA o el procedimiento Biuret.

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

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

15 Pueden usarse de acuerdo con la invención, además, lipasas o cutinasas, en particular debido a sus actividades de separación de triglicéridos, aunque también para generar perácidos a partir de precursores adecuados *in situ*. A ello pertenecen, por ejemplo, las lipasas disponibles originalmente de *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) o lipasas desarrolladas posteriormente, en particular aquellas con el intercambio de aminoácidos D96L.

20 Además, pueden usarse enzimas que se engloban en el término hemicelulasas. A ello pertenecen, por ejemplo, mananasas, xantanoliasas, pectinliasas (=pectinasas), pectinesterasas, pectatliasas, xiloglucanasas (=xilanasas), pululanasas y  $\beta$ -glucanasas.

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

35 Una proteína y/o enzima puede protegerse especialmente durante el apoyo contra daños tales como, por ejemplo, inactivación, desnaturalización o descomposición por ejemplo debido a influencias físicas, oxidación o escisión proteolítica. Los agentes de limpieza pueden contener a este fin estabilizadores, tales como por ejemplo ácido bórico o sus derivados. Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención están esencialmente libres de ácido bórico y sus derivados, ya que estos ingredientes pueden conducir a interacciones indeseadas con la lámina soluble en agua.

40 En una forma de realización preferente, el agente de limpieza está también esencialmente libre de otros estabilizadores de enzimas, en particular libre de sales de calcio, con la excepción de los alcoholes polihidroxílicos que van a usarse de acuerdo con la invención. "Eencialmente libres" significa en este caso que el agente de limpieza contiene menos del 0,3 % en peso, preferentemente menos del 0,1 % en peso, de manera especialmente preferente menos del 0,05 % en peso, del/de los componente/s en cuestión. De manera muy especialmente preferente, el agente de limpieza está completamente libre de los componentes en cuestión.

45 Las amilasas y proteasas de acción de limpieza se proporcionan por regla general, no en forma de la proteína pura, sino más bien en forma de preparados aptos para el almacenamiento y el transporte. A estos preparados confeccionados previamente pertenecen, por ejemplo, las preparaciones sólidas obtenidas mediante granulación, extrusión o liofilización o, en particular en caso de agentes líquidos o en forma de gel, las soluciones de las enzimas de manera ventajosa de la forma más concentrada posible, con poca agua y/o mezcladas con coadyuvantes.

50 Como alternativa, pueden encapsularse las enzimas tanto para la forma farmacéutica sólida como para la líquida, por ejemplo mediante secado por pulverización o extrusión de la solución enzimática junto con un polímero preferentemente natural o en forma de cápsulas, por ejemplo aquellas en las que las enzimas están encerradas al igual que en un gel congelado, o en las del tipo núcleo-piel, en el cual un núcleo que contiene enzimas está cubierto con una capa de protección impermeable al agua, al aire y/o a productos químicos. En capas superpuestas pueden aplicarse adicionalmente otras sustancias activas, por ejemplo emulsionantes, pigmentos sustancias blanqueadoras o colorantes. Las cápsulas de este tipo se aplican después de métodos en sí conocidos, por ejemplo mediante granulación por agitación o por rodadura o en procesos de lecho fluidizado. De manera ventajosa, los granulados de este tipo, por ejemplo mediante la aplicación de agentes de formación de lámina poliméricos, son pobres en polvo y debido al revestimiento estable en el almacenamiento.

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

65

Como puede verse a partir de las realizaciones anteriores, la proteína enzimática forma solo una fracción del peso total de preparaciones enzimáticas habituales. De acuerdo con la invención, las preparaciones de proteasa y amilasa usadas preferentemente contienen entre el 0,1 y el 40 % en peso, preferentemente entre el 0,2 y el 30 % en peso, de manera especialmente preferente entre el 0,4 y el 20 % en peso y en particular entre el 0,8 y el 10 % en peso de la proteína enzimática.

Se prefieren en particular los agentes de limpieza que, en cada caso referido a su peso total, contienen del 0,1 al 12 % en peso, preferentemente del 0,2 al 10 % en peso y en particular del 0,5 al 8 % en peso de preparaciones enzimáticas. De manera sorprendente, la presencia de sulfopolímeros causa una estabilización adicional de la composición, de modo que además al menos está contenido un sulfopolímero en la composición.

La proporción en peso del sulfopolímero en el peso total del agente de limpieza de acuerdo con la invención asciende preferentemente a del 0,1 al 20 % en peso, en particular del 0,5 al 18 % en peso, de manera especialmente preferente del 1,0 al 15 % en peso, en particular del 4 al 14 % en peso, sobre todo del 6 al 12 % en peso.

Como sulfopolímero se usa preferentemente un polisulfonato copolimérico, preferentemente un polisulfonato copolimérico modificado hidrófobamente.

Los copolímeros pueden presentar dos, tres, cuatro o más unidades monoméricas diferentes. Los polisulfonatos copoliméricos preferentes contienen, además de monómero/s que contiene/n grupos del ácido sulfónico, al menos un monómero del grupo de los ácidos carboxílicos insaturados.

Como ácido/s carboxílico/s insaturado/s se usa/n con especial preferencia ácidos carboxílicos insaturados de fórmula  $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ , en la que  $R^1$  a  $R^3$  independientemente entre sí representan -H, -CH<sub>3</sub>, un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono o poliinsaturado, de cadena lineal o ramificado, con de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos con -NH<sub>2</sub>, -OH o -COOH como se define anteriormente o representa -COOH o -COOR<sup>4</sup>, siendo R<sup>4</sup> un resto hidrocarburo de cadena lineal o ramificado, saturado o insaturado, con de 1 a 12 átomos de carbono.

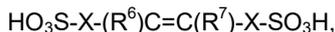
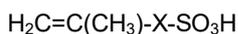
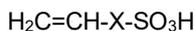
Son ácidos carboxílicos insaturados especialmente preferentes ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α-cloroacrílico, ácido α-cianoacrílico, ácido crotónico, ácido α-fenil-acrílico, ácido maleico, anhídrido del ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido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

En los monómeros que contienen grupos del ácido sulfónico son preferentes los de fórmula  $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$ ,



en la que R<sup>5</sup> a R<sup>7</sup> independientemente entre sí representan -H, -CH<sub>3</sub>, un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono o poliinsaturado, de cadena lineal o ramificado, con de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos con -NH<sub>2</sub>, -OH o -COOH o representa -COOH o -COOR<sup>4</sup>, siendo R<sup>4</sup> un resto hidrocarburo de cadena lineal o ramificado, saturado o insaturado, con de 1 a 12 átomos de carbono, y representando X un grupo espaciador presente opcionalmente, que está seleccionado de -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- con n = 0 a 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- con k = 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- y -C(O)-NH-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-.

Entre estos monómeros se prefieren los de fórmulas



en las que R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> independientemente entre sí están seleccionados de -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> y -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y X representa un grupo espaciador presente opcionalmente, que está seleccionado de -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- con n = 0 a 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- con k = 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- y -C(O)-NH-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-.

Son monómeros que contienen grupos del ácido sulfónico especialmente preferentes, a este respecto, ácido 1-acrilamido-1-propansulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propansulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propansulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propansulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propansulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propenilo)propansulfónico, ácido 2-metil-2-propensulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometacrilamida, sulfometilmetacrilamida así como mezclas de los ácidos mencionados o sus sales solubles en agua.

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

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

La masa molar de los copolímeros sulfónicos usados preferentemente de acuerdo con la invención puede variarse para adaptar las propiedades de los polímeros al fin de uso deseado. Los agentes de limpieza preferentes están caracterizados por que los copolímeros presentan masas molares de 2000 a 200.000  $\text{g mol}^{-1}$ , preferentemente de 4000 a 25.000  $\text{g mol}^{-1}$  y en particular de 5000 a 15.000  $\text{g mol}^{-1}$ .

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

Se prefieren de acuerdo con la invención agentes de limpieza caracterizados por que el agente contiene como copolímero aniónico un copolímero que comprende

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

Como monómeros no iónicos se usan preferentemente monómeros de fórmula general  $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)\text{-X-R}^4$ , en la que  $\text{R}^1$  a  $\text{R}^3$  independientemente entre sí representan -H,  $-\text{CH}_3$  o  $-\text{C}_2\text{H}_5$ , X representa un grupo espaciador presente opcionalmente, que está seleccionado de  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$  y  $-\text{C}(\text{O})\text{-NH}-$ , y  $\text{R}^4$  representa un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con de 2 a 22 átomos de carbono o un resto insaturado, preferentemente aromático, con de 6 a 22 átomos de carbono.

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

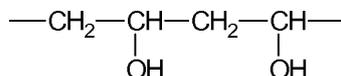
La distribución de monómeros de los copolímeros usados preferentemente de acuerdo con la invención, modificados hidrófobamente, asciende referido al monómero que contiene grupos del ácido sulfónico, el monómero hidrófobo y el monómero que contiene grupos del ácido carboxílico preferentemente en cada caso del 5 al 80 % en peso, de manera especialmente preferente asciende la proporción del monómero que contiene grupos del ácido sulfónico y del monómero hidrófobo en cada caso a del 5 al 30 % en peso y la proporción del monómero que contiene grupos del ácido carboxílico a del 60 al 80 % en peso, los monómeros están seleccionados en este caso preferentemente de los mencionados anteriormente.

El agente de limpieza de acuerdo con la invención está contenido en un envase soluble en agua. El envase soluble en agua permite un porcionado del agente de limpieza. La cantidad de agente de limpieza en el envase para porciones asciende preferentemente a de 5 a 50 g, de manera especialmente preferente de 10 a 30 g, sobre todo de 15 a 25 g.

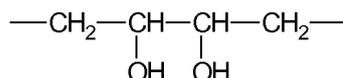
El envase soluble en agua comprende preferentemente un polímero soluble en agua. Algunos polímeros solubles en agua preferentes, que se usan preferentemente como envase soluble en agua, son polivinilalcoholes,

polivinilalcoholes acetalizados, polivinilpirrolidona, óxidos de polietileno, celulosas y gelatinas, usándose polivinilalcoholes y polivinilalcoholes acetalizados de manera especialmente preferente.

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



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



15 Los polivinilalcoholes habituales en el mercado, que se ofrecen como polvo blanco-amarillento o granulados con grados de polimerización en el intervalo de aproximadamente 100 a 2500 (masas molares de aproximadamente 4000 a 100.000 g/mol), tienen grados de hidrólisis del 87-99 % en moles, contienen por tanto aún un contenido residual de grupos acetilo.

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

25 Preferentemente se usan como materiales para el envase polivinilalcoholes de un intervalo de peso molecular determinado, siendo preferente de acuerdo con la invención que el material del envase comprenda un polivinilalcohol, cuyo peso molecular se sitúe en el intervalo de 5.000 a 100.000 g/mol-1, preferentemente de 10.000 a 90.000 g/mol-1, de manera especialmente preferente de 12.000 a 80.000 g/mol-1 y en particular de 15.000 a 70.000 g/mol-1.

30 El grado de polimerización de tales polivinilalcoholes preferentes se sitúa entre aproximadamente 200 a aproximadamente 2100, preferentemente entre aproximadamente 220 y aproximadamente 1890, de manera especialmente preferente entre aproximadamente 240 y aproximadamente 1680 y en particular entre aproximadamente 260 y aproximadamente 1500.

35 La solubilidad en agua de polivinilalcohol puede modificarse mediante el tratamiento posterior con aldehídos (acetalización) o cetonas (cetalización). Han demostrado ser especialmente preferentes y especialmente ventajosos debido a su excelente solubilidad en agua fría en este caso los polivinilalcoholes, que se acetalizan o cetalizan con los grupos aldehído o ceto con respecto a sacáridos o polisacáridos o mezclas de los mismos. Se usan de manera extraordinariamente ventajosa los productos de reacción de polivinilalcohol y almidón. Además, la solubilidad en agua puede modificarse mediante la complejación con sales de Ni o Cu o mediante el tratamiento con dicromatos, ácido bórico, bórax y así ajustarse de manera controlada a valores deseados.

40 El envase soluble en agua tiene preferentemente un grosor de 10 µm a 500 µm, en particular de 20 µm a 400 µm, de manera especialmente preferente de 30 µm a 300 µm, sobre todo de 40 µm a 200 µm, en particular de 50 µm a 150 µm.

45 Un polivinilalcohol usado de manera especialmente preferente puede obtenerse, por ejemplo, con la denominación comercial M8630 (monosol).

50 El valor de pH de agentes de limpieza de acuerdo con la invención se sitúa preferentemente entre 6 y 10, de manera especialmente preferente entre 7 y 9, sobre todo entre 7 y 8.

55 Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención contienen preferentemente, además, un tensioactivo no iónico.

60 Como tensioactivos no iónicos pueden usarse todos los tensioactivos no iónicos conocidos para el experto en la materia. Preferentemente se usan tensioactivos no iónicos de baja espuma.

Son tensioactivos no iónicos preferentes en este caso todos los de fórmula general  $R^1\text{-CH(OH)CH}_2\text{O-(AO)}_w\text{-(A'O)}_x\text{-(A''O)}_y\text{-(A'''O)}_z\text{-R}^2$ , en la que

- $R^1$  representa un resto alquilo o alqueno  $C_{6-24}$  de cadena lineal o ramificado, saturado o mono o poliinsaturado;
- $R^2$  representa un resto hidrocarburo lineal o ramificado con de 2 a 26 átomos de carbono;
- A, A', A'' y A''' independientemente entre sí representan un resto del grupo  $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)$ ,
- w, x, y y z representan valores entre 0,5 y 120, donde x, y y/o z pueden ser también 0,

son preferentes.

Mediante la adición de los tensioactivos no iónicos mencionados anteriormente de fórmula general  $R^1\text{-CH(OH)CH}_2\text{O-(AO)}_w\text{-(A'O)}_x\text{-(A''O)}_y\text{-(A'''O)}_z\text{-R}^2$ , a continuación denominados también "éteres hidroximáticos", puede mejorarse significativamente de manera sorprendente el rendimiento de limpieza de preparaciones de acuerdo con la invención y en concreto tanto en comparación con un sistema libre de tensioactivos así como en comparación con sistemas que contienen tensioactivos no iónicos alternativos, por ejemplo del grupo de los alcoholes grasos polialcoxilados.

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

Se prefieren en particular los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) protegidos con grupo terminal que, de acuerdo con la fórmula  $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_x\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}^2$ , aparte de un resto  $R^1$ , que representa restos hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, con de 2 a 30 átomos de carbono, preferentemente con de 4 a 22 átomos de carbono, presentan además un resto hidrocarburo  $R^2$  lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático, con de 1 a 30 átomos de carbono, representando x valores entre 1 y 90, preferentemente valores entre 30 y 80 y en particular valores entre 30 y 60.

Son especialmente preferentes los tensioactivos de fórmula  $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_x[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}^2$ , en la que  $R^1$  representa un resto hidrocarburo alifático, lineal o ramificado, con de 4 a 18 átomos de carbono o mezclas de los mismos,  $R^2$  denomina un resto hidrocarburo lineal o ramificado con de 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y x representa valores entre 0,5 y 1,5 así como y un valor de al menos 15.

Al grupo de estos tensioactivos no iónicos pertenecen, por ejemplo, los éteres de alcohol graso  $C_{2-26}\text{-(OP)}_1\text{-(OE)}_{15-40}\text{-2-hidroxialquilo}$ , en particular también los éteres de alcohol graso  $C_{8-10}\text{-(OP)}_1\text{-(OE)}_{22}\text{-2-hidroxidecilo}$ .

Se prefieren especialmente, además, los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) protegidos con grupo terminal de fórmula  $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_x[\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^3)\text{O}]_y\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}^2$ , en la que  $R^1$  y  $R^2$  independientemente entre sí representa un resto hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado con de 2 a 26 átomos de carbono,  $R^3$  independientemente entre sí está seleccionado de  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , preferentemente no obstante representa  $-\text{CH}_3$ , así como x e y independientemente entre sí representan valores entre 1 y 32, siendo muy especialmente preferentes tensioactivos no iónicos con  $R^3 = -\text{CH}_3$  y valores para x de 15 a 32 e y de 0,5 y 1,5.

Son otros tensioactivos no iónicos que pueden usarse de manera preferente los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) protegidos con grupo terminal de fórmula  $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^3)\text{O}]_x[\text{CH}_2]_k\text{CH}(\text{OH})[\text{CH}_2]_j\text{OR}^2$ , en la que  $R^1$  y  $R^2$  representan restos hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con de 1 a 30 átomos de carbono,  $R^3$  representa H o un resto metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x representa valores entre 1 y 30, k y j representan valores entre 1 y 12, preferentemente entre 1 y 5. Cuando el valor x es  $\geq 2$ , cada  $R^3$  en la fórmula anterior  $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^3)\text{O}]_x[\text{CH}_2]_k\text{CH}(\text{OH})[\text{CH}_2]_j\text{OR}^2$  puede ser diferente.  $R^1$  y  $R^2$  son restos hidrocarburo preferentemente lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, con de 6 a 22 átomos de carbono, siendo especialmente preferentes restos con de 8 a 18 átomos de C. Para el resto  $R^3$  son especialmente preferentes H,  $-\text{CH}_3$  o  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ . Los valores especialmente preferentes para x se sitúan en el intervalo de 1 a 20, en particular de 6 a 15.

Como se describió anteriormente, cada  $R^3$  en la fórmula anterior puede ser diferente, en caso de que x sea  $\geq 2$ . En este sentido, la unidad de óxido de alqueno puede variar en los corchetes. Si x representa, por ejemplo, 3, el resto  $R^3$  puede seleccionarse para formar unidades de óxido de etileno ( $R^3 = \text{H}$ ) u óxido de propileno ( $R^3 = \text{CH}_3$ ), que se pueden unir en cualquier orden, por ejemplo (OE)(OP)(OE), (OE)(OE)(OP), (OE)(OE)(OE), (OP)(OE)(OP), (OP)(OP)(OE) y (OP)(OP)(OP). El valor 3 para x está seleccionado en este sentido a modo de ejemplo y puede ser bastante mayor, aumentando el rango de variación con el aumento de los valores x e incluyendo, por ejemplo, un gran número de grupos (OE), combinado con un pequeño número de grupos (OP) o viceversa.

Los alcoholes poli(oxialquilados) protegidos con grupo terminal especialmente preferentes de la fórmula anterior presentan valores de k = 1 y j = 1, de modo que se simplifica la fórmula anterior a  $R^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^3)\text{O}]_x\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OR}^2$ . En la fórmula mencionada en último lugar,  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son como se define anteriormente y x representa números del 1 al 30, preferentemente del 1 al 20 y especialmente del 6 al 18. Son

especialmente preferentes tensioactivos en los que los restos  $R^1$  y  $R^2$  presentan de 9 a 14 átomos de C,  $R^3$  representa H y x adopta valores de 6 a 15.

5 Finalmente, han demostrado ser especialmente eficaces los tensioactivos no iónicos de fórmula general  $R^1$ -CH(OH)CH<sub>2</sub>O-(AO)<sub>w</sub>-R<sup>2</sup>, en la que

- $R^1$  representa un resto alquilo o -alqueno C<sub>6-24</sub> de cadena lineal o ramificado, saturado o mono o poliinsaturado;
- $R^2$  representa un resto hidrocarburo lineal o ramificado con de 2 a 26 átomos de carbono;
- A representa un resto del grupo CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>), y
- 10 - w representa valores entre 1 y 120, preferentemente de 10 a 80, en particular de 20 a 40.

Al grupo de estos tensioactivos no iónicos pertenecen, por ejemplo, los éteres de alcohol graso C<sub>4-22</sub>-(OE)<sub>10-80</sub>-2-hidroxiálquilo, en particular también los éteres de alcohol graso C<sub>8-12</sub>-(OE)<sub>22</sub>-2-hidroxidecilo y los éteres de alcohol graso C<sub>4-22</sub>-(OE)<sub>40-80</sub>-2-hidroxiálquilo.

15 Los agentes de limpieza líquidos preferentes están caracterizados por que el agente de limpieza contiene al menos un tensioactivo no iónico, preferentemente un tensioactivo no iónico del grupo de los éteres hidroximáticos, ascendiendo la proporción en peso del tensioactivo no iónico en el peso total del agente de limpieza preferentemente a del 0,5 al 10 % en peso, con preferencia a del 1,0 al 8,0 % en peso y en particular a del 2,0 al 6,0 % en peso.

20 Como constituyente adicional, los agentes de limpieza de acuerdo con la invención contienen preferentemente una o varias sustancias estructura. La proporción en peso de estas sustancias estructura en el peso total de agentes de limpieza de acuerdo con la invención asciende preferentemente a del 15 al 80 % en peso y en particular a del 20 al 70 % en peso. A estas sustancias estructura pertenecen en particular carbonatos, fosfatos, citratos, fosfonatos, MGDA, GLDA, EDDS, sustancias de cosoporte orgánicas y silicatos.

Se prefiere el uso de carbonato/s y/o hidrogenocarbonato/s, preferentemente alcalicarbonato/s, de manera especialmente preferente carbonato de sodio, en cantidades del 2 al 30 % en peso, preferentemente del 4 al 28 % en peso y en particular del 8 al 24 % en peso, en cada caso referido al peso del agente de limpieza.

30 Se prefiere, además, el uso de fosfato. Entre los muchos fosfatos disponibles comercialmente, los fosfatos metálicos alcalinos con una preferencia especial por el trifosfato pentasódico o pentapotásico (tripolifosfato de sodio o potasio) son los más importantes en la industria de agentes de lavado y de limpieza.

35 Fosfatos metálicos alcalinos es, a este respecto, la denominación resumida para las sales metálicas alcalinas (en particular de sodio y de potasio) de los distintos ácidos fosfóricos, en los que puede distinguirse ácidos metafosfóricos (HPO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> y ácido ortofosfórico H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, además de representantes de mayor peso molecular. Los fosfatos reúnen, a este respecto, varias ventajas: actúan como portadores alcalinos, impiden depósitos de cal en piezas de máquina o incrustaciones de cal en tejidos y contribuyen además al rendimiento de limpieza.

40 Son fosfatos especialmente preferentes de acuerdo con la invención el fosfato pentasódico, Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (tripolifosfato de sodio) así como la correspondiente sal de potasio trifosfato pentapotásico, K<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (tripolifosfato de potasio). Se usan preferentemente de acuerdo con la invención los tripolifosfatos potásicos sódicos.

45 Si se usan en el marco de la presente solicitud fosfatos como sustancias de acción de limpieza en los agentes de limpieza, contienen este/estos fosfato/s, preferentemente fosfato/s metálico/s alcalino/s, de manera especialmente preferente trifosfato pentasódico o pentapotásico (tripolifosfato de sodio o de potasio), en cantidades del 5 al 60 % en peso, preferentemente del 15 al 45 % en peso y en particular del 20 al 40 % en peso, en cada caso referido al peso del agente de limpieza.

50 En una forma de realización preferente de acuerdo con la invención se renuncia al uso de fosfatos en gran parte o completamente. El medio contiene en esta forma de realización preferentemente menos del 5 % en peso, de manera especialmente preferente menos del 3 % en peso, en particular menos del 1 % en peso de fosfato/s. De manera especialmente preferente, el medio en esta forma de realización está completamente libre de fosfato.

55 Como sustancias de cosoporte orgánicas caben mencionarse en particular policarboxilatos/ácidos policarboxílicos, carboxilatos poliméricos, ácido aspártico, poliactetales, dextrinas y sustancias de cosoporte orgánicas. Estas clases de sustancia se describen a continuación.

60 Las sustancias estructura orgánicas que pueden usarse son, por ejemplo, los ácidos policarboxílicos que pueden usarse en forma de ácido libre y/o sus sales sódicas, entendiéndose por ácidos policarboxílicos los ácidos carboxílicos que portan más de una función ácida. Por ejemplo, estos son ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos sacáricos, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitrilotriacético (NTA), siempre y cuando un uso de este tipo no sea objetable por razones ecológicas, así como mezclas de los mismos. Los ácidos libres poseen además de su efecto de sustancia de soporte típicamente también la propiedad de un componente acidificante y sirven, por tanto, también para el ajuste de un

valor de pH más bajo y más suave de los agentes de limpieza. En particular caben mencionarse en este caso ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico y mezclas discrecionales de los mismos.

5 Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención especialmente preferentes contienen citrato como una de sus sustancias estructuras esenciales. Se prefieren de acuerdo con la invención agentes de limpieza, caracterizados por que contienen del 2 al 40% en peso, preferentemente del 5 al 30 % en peso y en particular del 5 al 20 % en peso de citrato.

10 Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención especialmente preferentes están caracterizados por que el agente de limpieza contiene al menos dos sustancias estructura del grupo de los fosfatos, carbonatos y citratos, ascendiendo la proporción en peso de estas sustancias estructura, referido al peso total del agente de limpieza de acuerdo con la invención, preferentemente del 5 al 60 % en peso, con preferencia del 15 al 50% en peso y en particular del 25 al 40 % en peso. La combinación de dos o más sustancias estructura del grupo mencionado anteriormente ha demostrado ser ventajoso para el rendimiento de limpieza y aclarado de agentes de lavado de vajilla mecánicos de acuerdo con la invención.

15 En una forma de realización muy especialmente preferente de acuerdo con la invención se usa una mezcla de fosfato y citrato o una mezcla de GLDA y citrato, ascendiendo la cantidad de fosfato o GLDA preferentemente a del 10 al 35 % en peso y la cantidad de citrato preferentemente a del 2 al 10 % en peso, en cada caso referido a la cantidad total del agente de limpieza, ascendiendo la cantidad total de estas sustancias estructura preferentemente a del 20 al 35 % en peso, en particular a del 25 al 35 % en peso.

20 Como sustancias estructura son adecuados, además, policarboxilatos poliméricos, estos son, por ejemplo, las sales alcalinas metálicas del ácido poliacrílico o el ácido polimetacrílico, por ejemplo los de una masa molecular relativa de 500 a 70000 g/mol.

25 Los polímeros adecuados son en particular poliacrilatos que presentan preferentemente una masa molecular de 2000 a 20000 g/mol. Debido a su solubilidad superior, los poliacrilatos de cadena corta, que presentan masas molares de 2000 a 10000 g/mol, y de manera especialmente preferente de 3000 a 5000 g/mol, pueden ser preferentes de este grupo.

30 El contenido de los agentes de limpieza de acuerdo con la invención de policarboxilatos (homo)poliméricos asciende preferentemente a del 0,5 al 20 % en peso y en particular a del 3 al 10 % en peso.

35 Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención pueden contener como sustancia estructura adicional en particular fosfonatos. Como compuesto de fosfonato se usa preferentemente un fosfonato de hidroxialcano y/o de aminoalcano. Entre los fosfonatos de hidroxialcano tiene especial importancia el 1,1-difosfonato de 1-hidroxietano (HEDP). Como fosfonatos de aminoalcano se consideran preferentemente fosfonato de etilendiamintetrametileno (EDTMP), fosfonato de dietilentriaminpentametileno (DTPMP) así como sus homólogos superiores. Los fosfonatos están contenidos en agentes de acuerdo con la invención preferentemente en cantidades del 0,1 al 10 % en peso, en particular en cantidades del 0,5 al 8 % en peso, en cada caso referido al peso total del agente de limpieza.

40 Preferentemente, en particular en agentes reducidos en fosfato y libres de fosfato, se usa al menos un compuesto seleccionado de MGDA, GLDA y EDDS.

45 MGDA (ácido diacético de metilglicina), GLDA (ácido glutámico N, N-diacético) y EDDS (ácido etilendiamino-N, N'-dibárico) en agentes de limpieza de acuerdo con la invención preferentemente en cantidades del 5 al 60 % en peso, en particular en cantidades del 10 al 40 % en peso.

50 Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención pueden contener como sustancia estructura, además, silicatos cristalinos en forma de capa de fórmula general  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , representando M sodio o hidrógeno, representando x un número del 1,9 al 22, preferentemente del 1,9 al 4, siendo valores para x especialmente preferentes 2, 3 o 4, y representando y un número del 0 al 33, preferentemente del 0 al 20. Pueden usarse también silicatos de sodio amorfos con un módulo  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  de 1:2 a 1:3,3, preferentemente de 1:2 a 1:2,8 y en particular de 1:2 a 1:2,6, que preferentemente se disuelven con retraso y presentan propiedades de lavado secundarias.

55 En agentes de limpieza de acuerdo con la invención preferentes se limita el contenido en silicatos, referido al peso total del agente de limpieza, a cantidades por debajo de 10 % en peso, preferentemente por debajo del 5% en peso y en particular por debajo del 2 % en peso. Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención especialmente preferentes están libres de silicato.

60 Como complemento a las sustancias estructura mencionadas anteriormente pueden contener los agentes de acuerdo con la invención hidróxidos alcalinos metálicos. Estos portadores alcalinos se usan en los agentes de limpieza con preferencia solo en pequeñas cantidades, preferentemente en cantidades por debajo del 10 % en peso, con preferencia por debajo del 6 % en peso, preferentemente por debajo del 5 % en peso, de manera especialmente preferente entre el 0,1 y el 5 % en peso y en particular entre el 0,5 y el 5 % en peso, en cada caso referido al peso

total del agente de limpieza. Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención alternativos están libres de hidróxidos alcalinos metálicos.

- 5 Los agentes de acuerdo con la invención contienen preferentemente al menos un constituyente adicional, preferentemente seleccionado del grupo compuesto por tensioactivos aniónicos, catiónicos y anfotéricos, agentes de blanqueo, activadores de blanqueo, catalizadores de blanqueo, otros disolventes, espesantes, agentes de secuestro, electrólitos, inhibidores de la corrosión, en particular agentes protectores de la plata, inhibidores de la corrosión de vidrio, inhibidores de la espuma, colorantes, sustancias aromáticas y sustancias activas antimicrobianas.
- 10 Como disolvente adicional contienen los agentes de acuerdo con la invención preferentemente al menos una alcanolamina. La alcanolamina está seleccionada en este caso preferentemente del grupo compuesto por mono-, di-, trietanol- y -propanolamina y sus mezclas. La alcanolamina está contenida en agentes de acuerdo con la invención preferentemente en una cantidad del 0,5 al 10 % en peso, en particular en una cantidad del 1 al 6 % en peso.
- 15 Como inhibidores de la corrosión de vidrio se usan preferentemente sales de zinc. Los inhibidores de la corrosión de vidrio están contenidos en agentes de acuerdo con la invención preferentemente en una cantidad del 0,05 al 5 % en peso, en particular en una cantidad del 0,1 al 2 % en peso.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Agente de limpieza líquido que contiene enzimas en un envase soluble en agua, que contiene del 25 al 45 % en peso de alcoholes polihidroxílicos, caracterizado por que
- 10 (a) presenta una viscosidad de al menos 4000 mPas (Viscosímetro Brookfield DV-II + Pro, husillo 25, 30 rpm, 20°C);  
(b) no contiene ácido bórico o derivados de ácido bórico;  
(c) contiene una mezcla de glicerina y 1,2-propilenglicol, usándose la glicerina en una cantidad del 1 al 10 % en peso, preferentemente del 3 al 7 % en peso, y el 1,2-propilenglicol en una cantidad del 15 al 35 % en peso, preferentemente del 20 al 30 % en peso, en cada caso referido a la cantidad total del agente de limpieza, y ascendiendo la cantidad total de glicerina y 1,2-propilenglicol a del 25 al 45 % en peso, en particular a del 28 al 40 % en peso, sobre todo a del 28,5 al 32,0 % en peso;  
(d) contiene al menos un sulfopolímero.
- 15 2. Agente de limpieza según la reivindicación 1, caracterizado por que no contiene más estabilizadores de enzima.
- 20 3. Agente de limpieza según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en el caso del sulfopolímero se trata de un polímero que comprende
- 25 i) monómeros que contienen grupos del ácido carboxílico,  
ii) monómeros que contienen grupos del ácido sulfónico,  
iii) opcionalmente monómeros no iónicos, en particular hidrófobos,
- 30 y ascendiendo la cantidad total de sulfopolímero preferentemente a del 1 al 15 % en peso, en particular a del 4 al 14 % en peso, sobre todo a del 6 al 12 % en peso.
- 35 4. Agente de limpieza según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición contiene como máximo el 25 % en peso de agua, preferentemente del 15 al 20 % en peso, de manera especialmente preferente del 18 al 19,8 % en peso.
- 40 5. Agente de limpieza según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que contiene una mezcla de fosfato y citrato o una mezcla de ácido glutámico N, N-diacético (GLDA) y citrato, ascendiendo la cantidad de fosfato o GLDA preferentemente a del 10 al 35 % en peso y la cantidad de citrato preferentemente a del 2 al 10 % en peso, en cada caso referido a la cantidad total del agente de limpieza, ascendiendo la cantidad total de estas sustancias estructura preferentemente a del 20 al 35 % en peso, en particular a del 25 al 35 % en peso.
6. Agente de limpieza según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en el caso del envase soluble en agua se trata de una lámina que contiene alcohol polivinílico.
7. Procedimiento de lavado de vajilla mecánico, caracterizado por que se usa un agente de limpieza según una de las reivindicaciones anteriores.