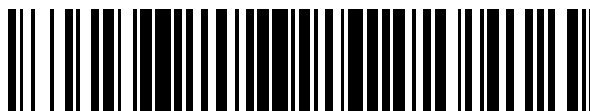


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 245**

51 Int. Cl.:

C11D 3/06 (2006.01)

C11D 3/33 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

C11D 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.07.2013 PCT/EP2013/063772**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.06.2014 WO14086504**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.07.2013 E 13732542 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018 EP 2929001**

54 Título: **Procedimiento para la producción de agentes de lavado o de limpieza líquidos pobres en agua a sin agua**

30 Prioridad:

05.12.2012 DE 102012222266

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

21.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BENDA, KONSTANTIN;
EITING, THOMAS;
MUSSMANN, NINA;
BLANK, VOLKER;
WRUBBEL, NOELLE;
BASTIGKEIT, THORSTEN;
KURTH, OLIVER;
VON DEN DRIESCH, KARL-JOSEF y
SUNDER, MATTHIAS**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 660 245 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

Procedimiento para la producción de agentes de lavado o de limpieza líquidos pobres en agua a sin agua

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de agentes de lavado o de limpieza líquidos pobres en agua a sin agua, en particular de un agente para el lavado a máquina de la vajilla, que contienen al menos un sulfopolímero y al menos un componente ayudante, así como a los agentes de lavado y de limpieza producidos de este modo y a su uso.

10 Los agentes de lavado y los agentes de limpieza para superficies duras al igual que los agentes para el lavado de la vajilla están disponibles en una pluralidad de formas de presentación para el consumidor. Aparte de los agentes sólidos tradicionales, en los últimos tiempos adquieren cada vez más importancia los agentes de lavado o de limpieza fluidos y, en particular, de líquidos a en forma de gel. El consumidor aprecia sobre todo la rápida solubilidad y la rápida disponibilidad que esto conlleva de los ingredientes en el baño de lavado o de limpieza, en particular
15 también en programas de lavado cortos y a bajas temperaturas.

A este respecto aumenta la importancia de composiciones concentradas en las que está reducido en particular el contenido de agua frente a las composiciones convencionales. Para el consumidor son particularmente deseables por tanto composiciones cuyo contenido de agua sea lo más reducido posible, por ejemplo menor del 20 % en peso.

20 Además, los consumidores se han acostumbrado a una dosificación cómoda de agentes para el lavado a máquina de la vajilla divididos previamente en porciones y hasta ahora han empleado estos productos sobre todo en forma de pastillas. Para llevar un agente líquido para el lavado de la vajilla, que ofrece las ventajas que se han mencionado anteriormente frente a composiciones sólidas, hasta una forma de presentación dividida previamente en porciones,
25 es habitual el uso de láminas solubles en agua fría en forma de bolsas. Sin embargo, con ello se plantean límites al desarrollo de la fórmula, ya que se puede incorporar solo una limitada cantidad de agua en el producto. El que se supere la cantidad tolerable de agua conduce a una disolución prematura de la lámina soluble en agua envolvente. Para garantizar una buena estabilidad en almacenamiento de estos recipientes solubles en agua son deseables así mismo contenidos de agua de menos del 20 % en peso.

30 No obstante, en estas formulaciones es problemático que algunas materias primas están presentes en forma de soluciones acuosas, de tal modo que es necesario limitar la cantidad de estas materias primas para no aumentar de forma indeseada el contenido de agua de la composición, o las materias primas, en la medida en la que sea químicamente posible, se deben emplear secadas o en forma sólida. En el caso de la última forma de proceder con
35 frecuencia se produce el problema de disolver la cantidad necesaria de sólidos en la reducida cantidad de agua disponible.

Un problema de este tipo puede presentarse incluso en caso de contenidos de agua del 20 % en peso y más. Así, la patente europea EP 1311654 B1 describe la preparación de composiciones líquidas acuosas con contenidos de
40 agua del 20 al 50 % en peso, intercambiándose para una solubilidad mejorada de los ingredientes las sales de sodio por sales de potasio, de tal forma que la relación molar de los iones potasio a los iones sodio en la composición total se encuentra entre 0,55:1 y 20:1. En el procedimiento descrito se disuelven en primer lugar sales de sodio en agua, preferentemente incluso toda la cantidad de sales de sodio, mientras que en una etapa adicional se añaden las sales de potasio y en particular tripolifosfato de potasio.

45 Los agentes para el lavado a máquina de la vajilla disponibles actualmente en el mercado contienen, por norma general, fosfatos en forma de tripolifosfatos y los denominados sulfopolímeros. Los tripolifosfatos se ofrecen habitualmente en una solución acuosa a del 50 al 60 % en peso, los sulfopolímeros en forma sólida o como una solución acuosa de aproximadamente el 30 al 40 % en peso. Si deben estar contenidas las dos materias primas en
50 cantidades esenciales en el producto, se deben conseguir por norma general contenidos de agua de menos del 20 % en peso en la composición total no empleando las materias primas en forma líquida.

Ahora, el solicitante ha comprobado que con la preparación de composiciones pobres en agua que contienen ayudante, en particular que contienen fosfato, el empleo de un componente ayudante acuoso, sobre todo de tripolifosfato acuoso, en particular de tripolifosfato de potasio o mezclas de tripolifosfato de potasio y tripolifosfato de sodio, y la adición de sulfopolímero en forma de granulado conduce a composiciones en las que se produce una separación de fases después de un almacenamiento de varias semanas a temperatura ambiente. Tales composiciones, por tanto, no son suficientemente estables en almacenamiento. Además, en tales composiciones es desventajoso que el tiempo de disolución del sulfopolímero en la solución de TPP es muy largo y, por tanto, también
60 se requieren tiempos de preparación muy largos.

Para superar estos problemas, el solicitante ha llevado a cabo pruebas adicionales y ha hallado que se puede evitar una separación de fases de este tipo cuando en lugar de tripolifosfato acuoso y sulfopolímero sólido se selecciona la preparación inversa y se emplea una solución acuosa de sulfopolímero junto con un tripolifosfato (TPP) sólido. Una
65 forma de proceder de este tipo además tiene la ventaja de que el tiempo de disolución de granulados sólidos de TPP

en solución acuosa de sulfopolímero es claramente más corto que con la preparación inversa, lo que conduce a un acortamiento ventajoso de los tiempos de preparación.

5 En un primer aspecto, por tanto, la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de agentes de lavado o de limpieza líquidos, pobres en agua a sin agua, que contienen al menos un sulfopolímero y al menos un componente ayudante, estando caracterizado el procedimiento por que en la preparación el al menos un sulfopolímero se emplea en forma de una solución acuosa y el al menos un componente ayudante, en forma sólida.

10 La expresión "pobre en agua", tal como se usa en el presente documento, significa que la composición caracterizada de este modo contiene menos del 25 % en peso de agua, preferentemente como máximo el 20 % en peso de agua o menos, de forma particularmente preferente menos del 15 % en peso de agua. En particular, en esta expresión se incluyen las composiciones que contienen del 1 al 20 % en peso de agua, del 1 al 15 % en peso de agua, el 5-15 % en peso de agua o del 10 a menos del 20 % en peso de agua.

15 "Sin agua", tal como se usa en el presente documento, significa que una composición contiene menos del 5 % en peso, en particular menos del 3 % en peso, preferentemente <1 % en peso de agua.

20 El contenido de agua, tal como se define en el presente documento, se refiere al contenido de agua establecido mediante la titulación de Karl-Fischer.

"Líquido", tal como se usa en el presente documento en relación con el agente de lavado o de limpieza preparado, incluye todas las composiciones fluidas y abarca en particular también geles y composiciones pastosas.

25 En "forma sólida", tal como se usa en el presente documento, se refiere a los sólidos e incluye, por ejemplo, formas tales como polvos y granulados.

"Al menos un", tal como se usa en el presente documento, significa 1 o más, por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5 o más.

30 En el caso de los agentes de lavado y de limpieza preparados de acuerdo con la invención se trata preferentemente de un agente para el lavado de la vajilla, en particular de un agente para el lavado a máquina de la vajilla.

35 En otro aspecto, la invención se refiere a los agentes de lavado o de limpieza preparados de este modo, que pueden estar presentes opcionalmente en un envase insoluble en agua, soluble en agua o dispersable en agua, por ejemplo una lámina que contiene una única porción.

Otro objeto de la presente invención es también un procedimiento para el lavado a máquina de la vajilla, en el que se emplea un agente de limpieza de acuerdo con la invención.

40 En otro aspecto, la invención se refiere también al uso del agente de lavado o de limpieza preparado de acuerdo con la invención como agente para el lavado de la vajilla, en particular agente para el lavado a máquina de la vajilla.

45 El al menos un componente ayudante en forma sólida usado en el procedimiento de acuerdo con la invención se selecciona de tripolifosfatos (TPP), ácido metilglicina diacético o una sal del mismo (MGDA), ácido glutámico ácido diacético o una sal del mismo (GLDA) y combinaciones de los mismos. En formas de realización preferentes, el al menos un componente ayudante es tripolifosfato.

50 Los tripolifosfatos (o también trifosfatos) son productos de condensación del ácido orto-fosfórico (H_3PO_4) con la fórmula aditiva $P_3O_{10}^{5-}$, que se emplean en los procedimientos de acuerdo con la invención en particular en forma de sus sales, preferentemente de metal alcalino o metal alcalinotérreo, más preferentemente en forma de sus sales de metal alcalino. Las sales de tripolifosfato en general son sólidos higroscópicos, blancos, inodoros, no combustibles que son fácilmente solubles en agua. De acuerdo con la invención a causa de la solubilidad se usa en particular la sal de potasio de tripolifosfato ($K_5P_3O_{10}$) o una mezcla de la sal de potasio del tripolifosfato y la sal de sodio del tripolifosfato ($Na_5P_3O_{10}$). La relación de masa entre sal de potasio y de sodio se puede encontrar a este respecto entre 20:1 y 1:20, preferentemente entre 20:1 y 1:1.

55 El ácido metilglicina-N,N-diacético y el ácido glutámico-N,N-ácido diacético se emplean en los procedimientos de acuerdo con la invención en particular en forma de sus sales, preferentemente de las sales de metal alcalino o metal alcalinotérreo, más preferentemente en forma de sus sales de metal alcalino. De acuerdo con la invención se usa en particular la sal trisódica o tripotásica de MGDA o GLDA o una mezcla de la sal de sodio y de potasio. En el marco de la presente invención se usa de forma sinónima el término MGDA o GLDA para el ácido y así mismo para las correspondientes sales.

60 La proporción en peso del componente ayudante en forma sólida en el peso total del agente de lavado o de limpieza preparado de acuerdo con la invención asciende preferentemente a del 0,1 al 30 % en peso, en particular del 1 al 28 % en peso, de forma particularmente preferente del 5 al 25 % en peso, aún más preferentemente del 10 al 20 % en peso.

La proporción en peso del sulfopolímero en el peso total del agente de lavado o de limpieza preparado 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 forma particularmente preferente del 1,0 al 15 % en peso, en particular del 4 al 14 % en peso, sobre todo del 6 al 12 % en peso.

5 Las soluciones acuosas del al menos un sulfopolímero contienen típicamente del 20 al 70 % en peso, en particular del 30 al 50 % en peso, con preferencia aproximadamente del 35 al 40 % en peso de sulfopolímero(s).

10 Como sulfopolímero se emplea preferentemente un polisulfonato copolimérico, preferentemente un polisulfonato copolimérico modificado de forma hidrófoba.

Los copolímeros pueden presentar dos, tres, cuatro o más unidades de monómeros diferentes.

15 Los polisulfonatos copoliméricos preferentes contienen aparte de monómero o monómeros que contienen grupos ácido sulfónico al menos un monómero del grupo de los ácidos carboxílicos insaturados.

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

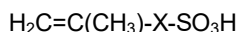
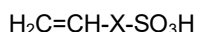
25 Son ácidos carboxílicos insaturados particularmente preferentes ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α -cloroacrílico, ácido α -cianoacrílico, ácido crotonico, ácido α -fenil-acrílico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido metilénmalónico, ácido sórbico, ácido cinámico o sus mezclas. Evidentemente se pueden emplear también los ácidos dicarboxílicos insaturados.

30 En los monómeros que contienen grupos ácido sulfónico se prefieren aquellos de fórmula



35 en la que R⁵ a R⁷ se refieren independientemente entre sí a -H, -CH₃, un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno de cadena lineal o ramificado, mono- o poliinsaturado con 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos con -NH₂, -OH o -COOH o A-COOH o -COOR⁴, siendo R⁴ un resto hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono, y X se refiere a un grupo espaciador presente opcionalmente, que se ha seleccionado de -(CH₂)_n- con n = 0 a 4, -COO-(CH₂)_k- con k = 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- y -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-.

40 Entre estos monómeros se prefieren aquellos de fórmulas



45 $HO_3S-X-(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H,$

50 en las que R⁶ y R⁷ están seleccionados independientemente entre sí entre -H, -CH₃, -CH₂CH₃-, -CH₂CH₂CH₃ y -CH(CH₃)₂ y X se refiere a un grupo espaciador presente opcionalmente, que se ha seleccionado de -(CH₂)_n- con n = 0 a 4, -COO-(CH₂)_k- con k = 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- y -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-.

55 A este respecto, son monómeros que contienen grupos ácido sulfónico particularmente preferentes ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 2-metilacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 3-metilacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metallsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propen-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometacrilamida, sulfometilmacrilamida así como mezclas de los ácidos mencionados o de sus sales solubles en agua.

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

65

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

La masa molar de los sulfocopolímeros empleados preferentemente de acuerdo con la invención se puede variar 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 g mol⁻¹, preferentemente de 4000 a 25.000 g mol⁻¹ y en particular de 5000 a 15.000 g mol⁻¹.

En otra forma de realización preferente, los copolímeros comprenden, aparte de monómero que contiene grupos carboxilo y monómero que contiene grupos ácido sulfónico, además al menos un monómero no iónico, preferentemente hidrófobo. Gracias al empleo de estos polímeros modificados de forma hidrófoba se ha podido mejorar en particular el rendimiento de aclarado de los agentes para el lavado a máquina de la vajilla de acuerdo con la invención.

Por tanto, se prefieren de acuerdo con la invención en particular los copolímeros aniónicos que comprenden monómeros que contienen grupos ácido carboxílico, monómeros que contienen grupos ácido sulfónico y monómeros no iónicos, en particular monómeros hidrófobos.

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

Son monómeros no iónicos particularmente preferentes buteno, isobuteno, penteno, 3-metilbuteno, 2-metilbuteno, ciclopenteno, hexeno, hexen-1,2-metilpenten-1,3-metilpenteno-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, etilciclohexino, 1-octeno, α-olefinas con 10 o más átomos de carbono tales como por ejemplo 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y α-olefina C22, 2-estireno, α-metilestireno, 3-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencenoestireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, éster de metilo de ácido acrílico, éster de etilo de ácido acrílico, éster de propilo de ácido acrílico, éster de butilo de ácido acrílico, éster de pentilo de ácido acrílico, éster de hexilo de ácido acrílico, éster de metilo de ácido metacrílico, N-(metil)acrilamida, éster de 2-etilhexilo de ácido acrílico, éster de 2-etilhexilo de ácido metacrílico, N-(2-etilhexil)acrilamida, éster de octilo de ácido acrílico, éster de octilo de ácido metacrílico, N-(octil)acrilamida, éster de laurilo de ácido acrílico, éster de laurilo de ácido metacrílico, N-(lauril)acrilamida, éster de estearilo de ácido acrílico, éster de estearilo de ácido metacrílico, N-(estearil)acrilamida, éster de behenilo de ácido acrílico, éster de behenilo de ácido metacrílico y N-(behenil)acrilamida o sus mezclas.

La distribución de monómeros de los copolímeros modificados de forma hidrófoba empleados preferentemente de acuerdo con la invención asciende en relación con el monómero que contiene grupos ácido sulfónico, el monómero hidrófobo y el monómero que contiene grupos ácido carboxílico preferentemente en cada caso a del 5 al 80 % en peso, de forma particularmente preferente la proporción del monómero que contiene grupos ácido sulfónico y del monómero hidrófobo asciende en cada caso a del 5 al 30 % en peso y la proporción del monómero que contiene grupos ácido carboxílico a del 60 al 80 % en peso, en este caso los monómeros están seleccionados preferentemente de los que se han mencionado anteriormente.

En el agente de lavado o de limpieza preparado con el procedimiento de acuerdo con la invención puede estar contenido además al menos un alcohol polihidroxílico. Tales alcoholes polihidroxílicos con una reducida cantidad de agua, en particular con una limitación de la cantidad de agua al 20 % en peso, pueden posibilitar la incorporación de otros constituyentes en una formulación de agente de limpieza.

La cantidad de alcohol polihidroxílico empleado en los agentes de lavado o de limpieza preparados de acuerdo con la invención se encuentra preferentemente en al menos el 20 % en peso, en particular en al menos el 25 % en peso, de forma particularmente preferente en al menos el 28 % en peso, sobre todo en al menos el 30 % en peso. Son intervalos de cantidades preferentes en este caso del 20 al 50 % en peso, en particular del 25 al 45 % en peso, sobre todo del 28 al 40 % en peso.

El alcohol polihidroxílico está seleccionado preferentemente de glicerina, etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol y mezclas de los mismos.

En una forma de realización preferente se emplea una mezcla de al menos dos alcoholes polihidroxílicos.

Un alcohol polihidroxiílico empleado de forma particularmente preferente de acuerdo con la invención es el 1,2-propilenglicol. El 1,2-propilenglicol se emplea en agentes de acuerdo con la invención preferentemente en una cantidad del 1 al 40 % en peso, en particular en una cantidad del 2 al 35 % en peso, de forma particularmente preferente en una cantidad del 5 al 30 % en peso, sobre todo del 10 al 25 % en peso.

Otro alcohol polihidroxiílico empleado de forma particularmente preferente de acuerdo con la invención es la glicerina. La glicerina se emplea en los agentes de acuerdo con la invención preferentemente en una cantidad del 1 al 40 % en peso, en particular en una cantidad del 10 al 35 % en peso, de forma particularmente preferente en una cantidad del 20 al 30 % en peso.

En una forma de realización particularmente preferente se emplea una mezcla de glicerina y 1,2-propilenglicol.

La glicerina se emplea en este caso preferentemente en una cantidad del 0,1 al 40 % en peso, en particular en una cantidad del 15 al 35 % en peso, de forma particularmente preferente en una cantidad del 20 al 30 % en peso. El 1,2-propilenglicol se emplea en este caso preferentemente en una cantidad del 1 al 20 % en peso, en particular en una cantidad del 5 al 15 % en peso, de forma particularmente preferente en una cantidad del 8 al 12 % en peso, en cada caso con respecto a la masa total del agente de limpieza, ascendiendo la cantidad total de glicerina y 1,2-propilenglicol preferentemente al menos al 20 % en peso, en particular al menos al 25 % en peso, sobre todo al menos al 30 % en peso, de forma particularmente preferente a del 25 al 45 % en peso, en particular del 30 al 42 % en peso, sobre todo del 35 al 40 % en peso. Las relaciones de masa de glicerina: 1,2-propilenglicol ascienden preferentemente al menos a 1:1, en particular a de 1:1 a 3:1.

En distintas formas de realización de la invención, el procedimiento comprende las siguientes etapas:

- (1) disposición de la solución acuosa de al menos un sulfopolímero, en particular junto con al menos un disolvente orgánico;
- (2) adición del al menos un componente ayudante en forma sólida; y
- (3) agitación de la mezcla hasta que se haya disuelto el al menos un componente ayudante.

En el caso del disolvente orgánico se trata preferentemente de los alcoholes polihidroxiílicos que se han descrito anteriormente, en particular seleccionados de glicerina, etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol y mezclas de los mismos. En la etapa (1) se puede disponer el disolvente y añadirse la solución acuosa del al menos un sulfopolímero, o a la inversa se puede disponer la solución del sulfopolímero y añadirse el disolvente orgánico. El al menos un sulfopolímero o su solución acuosa es preferentemente como se ha definido anteriormente.

El al menos un componente ayudante en forma sólida se añade preferentemente en forma de un polvo o granulado. En distintas formas de realización, este componente ayudante es una sal como se ha definido anteriormente, en particular una sal de tripolifosfato, que es como se ha definido anteriormente.

Siempre que se empleen en el procedimiento mezclas de sales de potasio y de sodio del tripolifosfato, se prefiere que la adición de la sal de sodio a causa de su peor solubilidad se produzca antes de la adición de la sal de potasio.

Como otro constituyente, los agentes de lavado o de limpieza pueden contener una o varias sustancias de soporte (ayudante/coayudante) además de los ayudantes expuestos como componente ayudante en forma sólida. La proporción en peso de estas sustancias de soporte adicionales en el peso total de los agentes preparados de acuerdo con la invención asciende preferentemente a del 0,1 al 10 % en peso y en particular a del 2 al 7 % en peso. A estas sustancias de soporte diferentes del al menos un componente ayudante en forma sólida pertenecen en particular carbonatos, citratos, fosfonatos, EDDS (ácido etilen-diamin-N,N'-disuccínico) o sus sales, coayudantes orgánicos y silicatos.

Es posible por ejemplo 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.

Como coayudantes orgánicos cabe mencionar en particular policarboxilatos / poli(ácidos carboxílicos), carboxilatos poliméricos, ácido aspártico, poliacetales, dextrinas y coayudantes orgánicos. Estas clases de sustancias se describen a continuación.

Las sustancias de soporte orgánicas útiles diferentes del al menos un componente ayudante en forma sólida 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 haya de plantear oposición a un empleo de este tipo por motivos ecológicos, así como mezclas de los mismos. Los ácidos libres poseen, aparte de su efecto de ayudante, típicamente también la propiedad de un componente de acidificación y sirven, por tanto, también para el ajuste de un valor de pH menor y menos riguroso de agentes de

limpieza. En particular, en este caso cabe mencionar ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico y mezclas discrecionales de los mismos.

5 Los agentes de lavado o de limpieza particularmente preferentes contienen como una de sus sustancias de soporte esenciales diferentes del al menos un componente ayudante en forma sólida citrato, por ejemplo citrato de sodio. Los agentes de limpieza que contienen del 1 al 10 % en peso, preferentemente del 2 al 5 % en peso de citrato son preferentes de acuerdo con la invención. El citrato está contenido en estas formas de realización adicionalmente al al menos un componente ayudante sólido, que se selecciona tal como se ha descrito anteriormente de TPP, MGDA y GLDA. Los citratos se emplean en los procedimientos de acuerdo con la invención preferentemente en forma de sus sales, preferentemente de metal alcalino o metal alcalinotérreo, más preferentemente en forma de sus sales de metal alcalino. De acuerdo con la invención se usan en particular la sal trisódica o tripotásica de ácido cítrico o una mezcla de la sal de sodio y de potasio.

15 Como sustancias de soporte diferentes del al menos un componente ayudante en forma sólida son adecuados además policarboxilatos poliméricos, estos son por ejemplo las sales de metal alcalino del poli(ácido acrílico) o del poli(ácido metacrílico), por ejemplo aquellos con una masa molecular relativa de 500 a 70000 g/mol.

20 Son polímeros adecuados en particular poliacrilatos que presentan preferentemente una masa molecular de 2000 a 20000 g/mol. A causa de su mayor solubilidad pueden preferirse 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.

25 Los agentes de lavado o de limpieza pueden contener como otra sustancia de soporte diferente del al menos un componente ayudante en forma sólida en particular fosfonatos. Como compuesto de fosfonato se emplea preferentemente un hidroxialcano- y/o aminoalcanofosfonato. Entre los hidroxialcanofosfonatos es de particular importancia el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP). Como aminoalcanofosfonatos se consideran preferentemente etilendiaminatetrametilenofosfonato (EDTMP), dietilentriaminapentametileno-fosfonato (DTPMP) así como sus homólogos superiores. Los fosfonatos están contenidos en los agentes preferentemente en cantidades del 0,1 a 10 % en peso, en particular en cantidades del 0,5 al 8 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente de lavado o de limpieza.

35 Los agentes de lavado o de limpieza pueden contener como la sustancia de soporte diferente del al menos un componente ayudante en forma sólida además silicatos estratificados cristalinos de fórmula general $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, en la que M representa sodio o hidrógeno, x es 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 a 33, preferentemente de 0 a 20. Se pueden emplear 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 tienen retardo de disolución y presentan propiedades de lavado secundarias.

40 En los agentes de lavado o de limpieza preferentes se limita el contenido de silicatos, con respecto al peso total del agente de limpieza, a cantidades por debajo del 10 % en peso, preferentemente por debajo del 5 % en peso y en particular por debajo del 2 % en peso. Los agentes de lavado o de limpieza particularmente preferentes están exentos de silicatos.

45 Las sustancias de soporte adicionales añadidas adicionalmente al al menos un componente ayudante en forma sólida se emplean así mismo preferentemente en forma sólida o al menos sobre todo en forma sólida. Las soluciones acuosas se emplean solo en el marco en el que no se supere el contenido deseado pobre en agua de los agentes. Para la invención es no obstante esencial que las sustancias de soporte indicadas que se van a emplear como al menos un componente ayudante en forma sólida seleccionadas de tripolifosfato, MGDA, GLDA y mezclas de los mismos no se introduzcan en forma líquida en el procedimiento.

50 Complementando las sustancias de soporte mencionadas anteriormente, los agentes de lavado o de limpieza pueden contener hidróxidos de metal alcalino. Estos portadores de metal alcalino se emplean en los agentes de limpieza preferentemente solo en cantidades reducidas, preferentemente en cantidades por debajo del 10 % en peso, preferentemente por debajo del 6 % en peso, preferentemente por debajo del 5 % en peso, de forma particularmente preferente entre el 0,1 y el 5 % en peso y en particular entre 0,5 y el 5 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente de limpieza. Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención alternativos están exentos de hidróxidos de metal alcalino.

60 Las demás sustancias de soporte que se han enumerado anteriormente, que no se incluyen en el componente ayudante en forma sólida, es decir no son TPP, MGDA o GLDA, se pueden introducir en forma sólida o en forma líquida en el procedimiento. A este respecto se prefiere que también estas otras sustancias de soporte diferentes del al menos un componente ayudante en forma sólida se introduzcan sobre todo en forma sólida. En una forma de realización muy particularmente preferente de la invención se emplean todas las sustancias ayudantes/sustancias de soporte empleadas en forma sólida.

65

En una forma de realización de la invención, el al menos un componente ayudante en forma sólida es tripolifosfato y la/las sustancias de soporte distintas del al menos un componente ayudante es/son citrato y/o fosfonato.

La adición de las sustancias de soporte diferentes del al menos un componente ayudante en forma sólida, en particular de citrato y/o fosfonato, se puede realizar antes de la etapa (2) o antes de la etapa (3). En una forma de realización, el procedimiento comprende la adición de citrato antes de la etapa (2) o la etapa (3). Como alternativa se pueden añadir las sustancias de soporte diferentes del al menos un componente ayudante en forma sólida también después de la agitación en la etapa (3). En una forma de realización se añade por ejemplo fosfonato después de la agitación en la etapa (3).

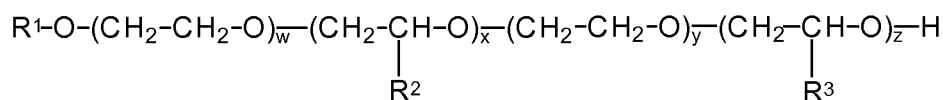
Después de la agitación de la mezcla en la etapa (3) se pueden añadir entonces uno o varios constituyentes adicionales del agente de lavado o de limpieza. Estos se pueden seleccionar por ejemplo, sin limitación, de: tensioactivos no iónicos, por ejemplo hidroxiéteres mixtos, y agentes de ajuste de pH. La adición se puede realizar por ejemplo en la secuencia tensioactivo o tensioactivos no iónicos, agente de ajuste de pH. Ya que con la adición de los agentes de ajuste de pH se produce una reacción de neutralización exotérmica, se enfría preferentemente a este respecto la mezcla de reacción. En general se prefiere que durante la adición de ingredientes se agite de forma continua la mezcla.

Los agentes de lavado o de limpieza preparados de acuerdo con la invención contienen preferentemente además al menos un tensioactivo no iónico. Como tensioactivos no iónicos se pueden emplear todos los tensioactivos no iónicos conocidos por el experto en la materia. Preferentemente se emplean tensioactivos no iónicos de débil formación de espuma, en particular tensioactivos no iónicos de débil formación de espuma alcoxilados, sobre todo etoxilados. Con particular preferencia, los agentes para el lavado a máquina de la vajilla contienen tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados.

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

Los tensioactivos que se deben 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 formados estructuralmente de forma más complicada, tales como polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (tensioactivos de (PO/EO/PO)). Tales tensioactivos no iónicos de (PO/EO/PO) se caracterizan además por un buen control de espuma.

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



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

Por tanto, se prefieren en particular tensioactivos no iónicos que presentan un resto alquilo C₉₋₁₅ con 1 a 4 unidades de óxido de etileno, seguido de 1 a 4 unidades de óxido de propileno, seguido de 1 a 4 unidades de óxido de etileno, seguido de 1 a 4 unidades de óxido de propileno.

Son tensioactivos no iónicos preferentes en este caso aquellos de fórmula general R¹-CH(OH)CH₂O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R², en la que - R¹ se refiere a un resto alquilo o alquenilo C₆₋₂₄ de cadena lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado;

- R² se refiere a H o a un resto hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono;
- A, A', A'' y A''' se refieren independientemente entre sí a un resto del grupo -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃),
- w, x, y y z se refieren a valores entre 0,5 y 120, pudiendo ser x, y y/o z también 0.

Gracias a la adición de los tensioactivos no iónicos que se han mencionado anteriormente de la fórmula general R¹-CH(OH)CH₂O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R², en lo sucesivo denominados también "hidroxiéteres mixtos", se puede

mejorar claramente el rendimiento de limpieza de las preparaciones preparadas de acuerdo con la invención y, de hecho, tanto en comparación con el sistema sin tensioactivo como en comparación con sistemas que contienen tensioactivos no iónicos alternativos, por ejemplo del grupo de los alcoholes grasos polialcoxilados.

5 Se prefieren en particular los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) protegidos con grupo terminal que, de acuerdo con la fórmula $R^1O[CH_2CH_2O]_xCH_2CH(OH)R^2$, aparte de un resto R^1 , que se refiere a restos hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 2 a 30 átomos de carbono, preferentemente con 4 a 22 átomos de carbono, además presentan un resto hidrocarburo R^2 lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático con 1 a 30 átomos de carbono, refiriéndose x a valores entre 1 y 90, preferentemente a valores entre 30 y 80 y en particular a valores entre 30 y 60.

15 Son particularmente preferentes tensioactivos de fórmula $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, en la que R^1 se refiere a un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado con 4 a 18 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R^2 indica un resto hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y x se refiere a valores entre 0,5 y 1,5 e y a un valor de al menos 15.

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

20 Se prefieren en particular además los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) protegidos con grupo terminal de fórmula $R^1O[CH_2CH_2O]_x[CH_2CH(R^3)O]_yCH_2CH(OH)R^2$, en la que R^1 y R^2 se refieren independientemente entre sí a un resto hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado con 2 a 26 átomos de carbono, R^3 se selecciona independientemente entre sí de $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, sin embargo se refiere preferentemente a $-CH_3$, y x e y se refieren independientemente entre sí a valores entre 1 y 32, prefiriéndose muy en particular tensioactivos no iónicos con $R^3 = -CH_3$ y valores para x de 15 a 32 e y de 0,5 y 1,5.

25 Otros tensioactivos no iónicos que se pueden emplear preferentemente son los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) protegidos con grupo terminal de fórmula $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$, en la que R^1 y R^2 se refieren a restos hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 1 a 30 átomos de carbono, R^3 se refiere a H o a un resto metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x se refiere a valores entre 1 y 30, k y j a valores entre 1 y 12, preferentemente entre 1 y 5. Cuando el valor $x \geq 2$, cada R^3 en la fórmula anterior $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$ puede ser diferente. R^1 y R^2 son preferentemente restos hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 6 a 22 átomos de carbono, siendo particularmente preferente restos con 8 a 18 átomos de C. para el resto R^3 se prefiere en particular H, $-CH_3$ o $-CH_2CH_3$. Los valores particularmente preferentes para x se encuentran en el intervalo de 1 a 20, en particular de 6 a 15.

30 Como se ha descrito anteriormente, cada R^3 en la fórmula anterior puede ser diferente, en caso de que $x \geq 2$. Por ello se puede variar la unidad de óxido de alquileo entre corchetes. Si x se refiere por ejemplo a 3, se puede seleccionar el resto R^3 para formar unidades de óxido de etileno ($R^3 = H$) o de óxido de propileno ($R^3 = CH_3$), que pueden estar añadidos entre sí en cualquier secuencia, por ejemplo (OE)(OP)(OE), (OE)(OE)(OP), (OE)(OE)(OE), (OP)(OE)(OP), (OP)(OP)(OE) y (OP)(OP)(OP). En este caso, el valor 3 para x se ha seleccionado a modo de ejemplo y desde luego puede ser mayor, aumentando la anchura de variación con valores crecientes de x e incluyendo por ejemplo una gran cantidad de grupos (OE) en combinación con una reducida cantidad de grupos (OP) o viceversa.

35 Los alcoholes poli(oxialquilados) protegidos con grupo terminal particularmente preferentes de la anterior fórmula presentan valores de $k = 1$ y $j = 1$, de tal manera que se simplifica la anterior fórmula hasta $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$. En la fórmula mencionada en último lugar, R^1 , R^2 y R^3 son como se ha definido anteriormente y x se refiere a números de 1 a 30, preferentemente de 1 a 20 y en particular de 6 a 18. Son particularmente preferentes tensioactivos en los que los restos R^1 y R^2 presentan de 9 a 14 átomos de C, R^3 se refiere a H y x adopta valores de 6 a 15.

Han resultado particularmente eficaces finalmente los tensioactivos no iónicos de fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$, en la que

- 55
- R^1 se refiere a un resto alquilo o alqueniilo C_{6-24} de cadena lineal o ramificado, saturado o mono- poliinsaturado;
 - R^2 se refiere a un resto hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono;
 - A se refiere a un resto del grupo CH_2CH_2 , $CH_2CH_2CH_2$, $CH_2CH(CH_3)$, preferentemente a CH_2CH_2 , y
 - w se refiere a valores entre 1 y 120, preferentemente de 1 a 80, en particular de 20 a 40.

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

65 En distintas formas de realización de la invención, en lugar de los hidroxietéres mixtos protegidos con grupo terminal que se han definido anteriormente se pueden emplear también los correspondientes hidroxietéres mixtos no

protegidos con grupo terminal. Estos pueden cumplir las anteriores fórmulas, siendo R^2 no obstante hidrógeno y siendo R^1 , R^3 , A, A', A'', A''', w, x, y y z como se ha definido anteriormente.

5 Los agentes de limpieza líquidos preferentes que se preparan de acuerdo con la invención están caracterizados por que el agente de limpieza contiene al menos un tensioactivo no iónico, preferentemente un tensioactivo no iónico del grupo de los hidroxiéteres mixtos, ascendiendo la proporción en peso del tensioactivo no iónico en el peso total del agente de limpieza preferentemente a del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,5 al 8,0 % en peso y en particular del 1,0 al 4,0 % en peso.

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

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

35 Los agentes preparados de acuerdo con la invención contienen preferentemente al menos otro constituyente, seleccionado preferentemente del grupo compuesto por tensioactivos aniónicos, catiónicos y anfóteros, agentes de blanqueo, activadores de blanqueo, catalizadores de blanqueo, enzimas, espesantes, agentes secuestrantes, electrolitos, inhibidores de la corrosión, en particular agentes de protección de plata, inhibidores de la corrosión vítrea, inhibidores de espuma, colorantes, fragancias, sustancias amargas y principios activos antimicrobianos.

40 Son tensioactivos aniónicos preferentes sulfatos de alcohol graso, sulfatos de éter de alcohol graso, sulfatos de éter de dialquilo, sulfatos de monoglicérido, sulfonatos de alquilbenceno, sulfonatos de olefina, sulfonatos de alcano, sulfonatos de éter, sulfonatos de éter de n-alquilo, sulfonatos de éster y sulfonatos de lignina.

45 Los tensioactivos aniónicos se emplean preferentemente como sales de sodio, pero pueden estar contenidos también como otras sales de metal alcalino o alcalinotérreo, por ejemplo sales de potasio o magnesio, así como en forma de sales de amonio o mono-, di-, tri- o tetraalquilamonio, en el caso de los sulfonatos también en forma de sus correspondientes ácidos, por ejemplo ácido dodecilbencenosulfónico.

50 Los tensioactivos anfóteros adecuados son por ejemplo betaínas de fórmula $(R^{iii})(R^{iv})(R^v)N^+CH_2COO^-$, en la que R^{iii} representa un resto alquilo dado el caso interrumpido por heteroátomos o grupos de heteroátomos con 8 a 25, preferentemente 10 a 21 átomos de carbono y R^{iv} así como R^v representan restos alquilo iguales o distintos con 1 a 3 átomos de carbono, en particular alquil-C₁₀-C₁₈-dimetilcarboximetilbetaína y alquil-C₁₁-C₁₇-amidopropil-dimetilcarboximetilbetaína.

55 Son tensioactivos catiónicos adecuados entre otros los compuestos de amonio cuaternario de fórmula $(R^vi)(R^vii)(R^viii)(R^ix)N^+X^-$, en la que R^vi a R^ix se refiere a cuatro restos alquilo iguales o distintos, en particular dos de cadena larga y dos de cadena corta, y X^- a un anión, en particular un ion halogenuro, por ejemplo, cloruro de didecil-dimetil-amonio, cloruro de alquil-bencil-didecil-amonio y sus mezclas. Otros tensioactivos catiónicos adecuados son los compuestos con actividad superficial cuaternarios, en particular con un grupo sulfonio, fosfonio, yodonio o arsonio, que se conocen también como principios activos antimicrobianos. Gracias al empleo de compuestos con actividad superficial cuaternarios con acción antimicrobiana, el agente se puede diseñar con una acción antimicrobiana o se puede mejorar su acción antimicrobiana ya existente dado el caso a causa de otros ingredientes.

65 A las enzimas pertenecen en particular proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas, perhidrolasas u oxidoreductasas. Así como preferentemente sus mezclas. Estas enzimas en principio son de origen natural; partiendo de las moléculas naturales están disponibles para el empleo en agentes de limpieza variantes mejoradas, que se emplean correspondientemente con preferencia. Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención

contienen enzimas preferentemente en cantidades totales de 1×10^{-6} al 5 % en peso con respecto a la proteína activa. La concentración de proteína se puede determinar con ayuda de métodos conocidos, por ejemplo el procedimiento de BCA o el procedimiento de Biuret.

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

10
15 Como inhibidores de la corrosión vítrea se emplean preferentemente sales de zinc, en particular acetato de zinc. Los inhibidores de la corrosión vítrea están contenidos en los agentes preparados 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.

Los ingredientes adicionales mencionados se añaden preferentemente después de la reacción de neutralización, es decir el ajuste del valor de pH y opcionalmente una etapa de agitación realizada durante el ajuste de pH o después. En particular se añaden después del ajuste del valor de pH en un orden discrecional una o varias de las sustancias seleccionadas del grupo compuesto por tensioactivos catiónicos, tensioactivos anfóteros, acetato de zinc, colorantes, fragancias, sustancias amargas, enzimas y conservantes.

20
25 En los procedimientos de acuerdo con la invención se llevan a cabo las etapas necesarias de agitación, por ejemplo después de la adición de la sustancia ayudante, tal como por ejemplo del tripolifosfato, para la disolución del mismo, y durante el ajuste del valor de pH y la neutralización necesaria para ello, preferentemente en una mezcladora con herramienta de agitación en posición de pared, en particular un agitador de ancla o helicoidal. Este preferentemente tiene una geometría que asegura el entremezclado completo de toda la mezcla de reacción. En distintas formas de realización, el agitador tiene por tanto una geometría de agitador d/D de al menos 0,9, preferentemente $>0,9$ a 0,99, siendo d el diámetro de la herramienta de agitación y D el diámetro de la mezcladora.

30 La invención se refiere también a los agentes de lavado o de limpieza preparados mediante el procedimiento de acuerdo con la invención. Estos se caracterizan, por un lado, por sus ingredientes y, por otro lado, por que son estables en almacenamiento e incluso después de un periodo de tiempo prolongado no aparece separación de fases alguna.

35 En distintas formas de realización, el agente de lavado o de limpieza posee directamente después de la preparación una viscosidad por encima de 2000 mPas (viscosímetro Brookfield DV-II+Pro, husillo 25, 30 rpm, 20 °C), en particular entre 2000 y 10000 mPas. Después del almacenamiento, la viscosidad puede ser mayor, por ejemplo >10000 mPas, tal como por ejemplo en el intervalo de 10000-50000 mPas, preferentemente alrededor de 35000 mPas (viscosímetro Brookfield DV-II+Pro, husillo 25, 5 rpm, 20 °C).

40 El agente de lavado o de limpieza se puede encontrar en un envase insoluble en agua, soluble en agua o dispersable en agua. Por lo tanto, la invención se refiere también a kits que contienen el agente de lavado o de limpieza junto con un envase de este tipo. El agente de lavado o de limpieza puede estar confeccionado a este respecto de tal modo que las porciones individuales estén envasadas en cada caso por separado.

45 Preferentemente, el agente de limpieza de acuerdo con la invención está contenido en un envase soluble en agua. El envase soluble en agua permite una división en porciones del agente de limpieza. La cantidad de agente de limpieza en el envase de porciones asciende preferentemente a de 5 a 50 g, de forma particularmente preferente de 10 a 30 g, sobre todo de 15 a 25 g.

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

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

60 Las láminas solubles en agua adecuadas para la producción de la envoltura soluble en agua se basan preferentemente en un alcohol polivinílico o un copolímero de alcohol polivinílico cuyo peso molecular se encuentra en el intervalo de 10.000 a 1.000.000 g mol^{-1} , preferentemente de 20.000 a 500.000 g mol^{-1} , de forma particularmente preferente de 30.000 a 100.000 g mol^{-1} y en particular de 40.000 a 80.000 g mol^{-1} .

65

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

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

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

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

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

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

Ejemplos de realización

Se prepararon los agentes de limpieza V1 así como E1 y E2. Las composiciones se pueden obtener de la siguiente tabla, las indicaciones de cantidades son a este respecto en % en peso de sustancia activa.

		V1	E1	E2
1	tripolifosfato de potasio	35 (60 % en H ₂ O)	21	21
2	Sulfopolímero	8,5	22 (38 % en H ₂ O)	22,5 (38 % en H ₂ O)
3	Citrato	4	4	4
4	Glicerina	27	27	27
5	1,2-propilenglicol	10	10	10
6	Hidroxiéteres mixtos	2	2	2
7	Polímero de ácido acrílico, sal de Na (20 % en H ₂ O)	1	1	1
8	Etanolamina	3,5	3,5	3,5
9	Fosfonato	3,5	3,5	4
10	preparación de enzima (sólida)	4	4	4
11	Perfume, colorante, coadyuvantes dado el caso agua (con el fin del ajuste de contenido de agua)	hasta 100	hasta 100	hasta 100
12				
	Contenido de agua (%)	16,7	16,3	18,5

ES 2 660 245 T3

La composición V1, que no está de acuerdo con la invención, se preparó mediante mezcla de los constituyentes en el siguiente orden: 1/4/5 mezclado y dispuesto - 2 - 3 - agitación - 9 - 6 - 8 - agitación - 7/10/12. Después de cuatro semanas de almacenamiento a temperatura ambiente, en esta composición apareció una separación de fases.

- 5 Las composiciones E1/E2, que son de acuerdo con la invención, se prepararon mediante mezcla de los constituyentes en el siguiente orden: 2/4/5 mezclado y dispuesto - 1 - 3 - agitación - 9 - 6 - 8 - agitación - 7/10/11/12. Después del almacenamiento a lo largo de más de cuatro semanas a temperatura ambiente, a diferencia de la composición V1 en esta composición no apareció ninguna separación de fases.

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de agentes de lavado o de limpieza líquidos, que contienen menos del 25 % en peso de agua, al menos un sulfopolímero y al menos un componente ayudante, caracterizado por que en la preparación se emplea el al menos un sulfopolímero en forma de una solución acuosa y el al menos un componente ayudante en forma sólida, seleccionándose el componente ayudante en forma sólida de tripolifosfato, ácido metilglicina diacético o una sal del mismo (MGDA), ácido glutámico ácido diacético o una sal del mismo (GLDA) y combinaciones de los mismos.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el agente de lavado o de limpieza presenta un contenido de agua de menos del 20 % en peso.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el agente de lavado o de limpieza contiene además al menos un alcohol polihidroxílico, en particular seleccionado del grupo glicerina, etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol y mezclas de los mismos.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
- (1) disposición de la solución acuosa de al menos un sulfopolímero, en particular junto con al menos un disolvente orgánico; en particular un alcohol polihidroxílico de acuerdo con la reivindicación 3;
- (2) adición de al menos un componente ayudante, preferentemente tripolifosfato, en forma sólida; y
- (3) agitación de la mezcla hasta que se haya disuelto el al menos un componente ayudante en forma sólida.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que en caso de que en la etapa (2) el al menos un componente ayudante en forma sólida sea tripolifosfato, que comprende tripolifosfato de potasio y de sodio, la adición de la sal de sodio se realiza antes de la adición de la sal de potasio.
- 30 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, caracterizado por que antes de la etapa (2) o antes de la etapa (3) se añade al menos otra sustancia de soporte diferente del al menos un componente ayudante en forma sólida, en particular citrato y/o fosfonato.
- 35 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizado por que después de la etapa (3) en un orden discrecional se añaden una o varias de las sustancias seleccionadas del grupo compuesto por tensioactivos no iónicos y agentes de ajuste de pH y después se agita la mezcla y, en caso de que se añadan agentes de ajuste de pH, opcionalmente se enfría.
- 40 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 7, caracterizado por que para la agitación de la mezcla se usa una mezcladora con herramienta de agitación en posición de pared, en particular un agitador de ancla o helicoidal, con una geometría de agitador d/D de al menos 0,9, siendo d el diámetro de la herramienta de agitación y D el diámetro de la mezcladora.
- 45 9. Agente de lavado o de limpieza, en particular agente para el lavado a máquina de la vajilla, preparado según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se encuentra en un envase insoluble en agua, soluble en agua o dispersable en agua, en particular en una lámina que contiene alcohol polivinílico.
- 50 10. Uso del agente de lavado o de limpieza de acuerdo con la reivindicación 9 como agente para el lavado de la vajilla, en particular agente para el lavado a máquina de la vajilla.
11. Procedimiento para el lavado a máquina de la vajilla, caracterizado por que se emplea un agente de lavado o de limpieza preparado según una de las reivindicaciones 1 a 8 o según la reivindicación 9.