



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 668 370

51 Int. Cl.:

C11D 3/50 (2006.01) **C11D 11/00** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 08.12.2014 PCT/EP2014/076876

(87) Fecha y número de publicación internacional: 18.06.2015 WO15086522

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 08.12.2014 E 14808657 (2)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 28.02.2018 EP 3080238

(54) Título: Agentes lavavajillas a máquina que contienen precursores de sustancia olorosa de oxazolidina

(30) Prioridad:

13.12.2013 DE 102013225941

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 17.05.2018 (73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

WEYHE, MARC; HUCHEL, URSULA; MÜNZEL, ELKE MARIA; BARON, LUKAS y LEVERT, ISABELLE

Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

DESCRIPCIÓN

Agentes lavavajillas a máquina que contienen precursores de sustancia olorosa de oxazolidina

- La presente invención se refiere al uso de precursores de sustancia olorosa en forma de oxazolidinas para evitar y/o luchar contra malos olores en máquinas lavavajillas, en particular en forma de agentes lavavajillas a máquina, que contienen estos precursores de sustancia olorosa de oxazolidina, a los agentes lavavajillas como tales, así como a un procedimiento para el lavado de la vajilla a máquina usando estos agentes lavavajillas.
- Se sabe que las máquinas lavavajillas automáticas tras el uso y un tiempo más largo de la no utilización o bien intervalos de tiempo más grandes entre el momento de llenado y el siguiente curso de lavado muestran problemas con el desarrollo de olores. Éstos se perciben por el usuario como desagradables y tienen su origen en restos de comida y/o sus productos de degradación bacterianos en la máquina lavavajillas, en particular el agua en el sumidero de la máquina de lavado.
 - Los agentes lavavajillas que pueden obtenerse de manera comercial actualmente si bien contienen habitualmente sustancias aromáticas, sin embargo no son adecuadas para luchar contra malos olores que se desarrollan tras la no utilización durante un tiempo más largo de la máquina lavavajillas en su espacio interior en medida satisfactoria.
- El objetivo de la presente invención consistía en poner a disposición compuestos para su uso en agentes lavavajillas a máquina, que cubrieran malos olores que se producen en el curso del lavado de la vajilla a máquina y en particular en caso de la no utilización durante un tiempo más largo de la máquina lavavajillas y/o almacenamiento de vajilla sucia en su interior, y debido a ello pudieran reducir o incluso neutralizar completamente.
- Se ha encontrado que precursores de sustancia olorosa en forma de oxazolidinas sorprendentemente pueden cubrir malos olores de este tipo también durante un espacio de tiempo de varios días de la no utilización de la máquina lavavajillas de manera eficaz.
- Un primer aspecto de la presente invención se refiere por tanto a agentes para su uso en una máquina lavavajillas automática, tal como se define en la reivindicación 1. Otro aspecto de la invención se refiere al uso de un agente de este tipo para la lucha contra o la neutralización de malos olores en una máquina lavavajillas automática.
 - Aún otro aspecto se refiere a procedimientos de lavado de la vajilla a máquina, caracterizados por que se usa un agente, en particular un agente lavavajillas a máquina, de acuerdo con la invención.
 - Finalmente se refiere la invención también al uso de un compuesto precursor de oxazolidina de una sustancia olorosa de acuerdo con la reivindicación 9, para la lucha contra o neutralización de malos olores en una máquina lavavajillas automática.
- Todas las indicaciones de cantidad indicadas en relación con los agentes descritos en el presente documento se refieren, siempre que no se indique lo contrario, a % en peso en cada caso con respecto al peso total del agente. Además se refieren las indicaciones de cantidad de este tipo, que se refieren a al menos una parte constituyente, siempre a la cantidad total de este tipo de parte constituyente que está contenido en el agente, siempre que no se indique lo contrario de manera explicita. Es decir que se refieren las indicaciones de cantidad de este tipo, por ejemplo en relación con "al menos un tensioactivo no iónico", a la cantidad total de tensioactivos no iónicos que está contenida en el agente.
 - "Al menos uno", tal como se usa en el presente documento, se refiere a 1 o más, por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o más. En relación con partes constituyentes de las composiciones descritas en el presente documento se refiere esta indicación no a la cantidad absoluta de moléculas sino al tipo de parte constituyente. "Al menos un tensioactivo no iónico" significa por tanto por ejemplo uno o varios tensioactivos no iónicos distintos, es decir uno o varios tipos distintos de tensioactivos no iónicos. Junto con indicaciones de cantidad se refieren las indicaciones de cantidad a la cantidad total del tipo designado de manera correspondiente de parte constituyente, tal como se ha definido ya anteriormente.
 - Los precursores de oxazolidina que pueden liberar mediante hidrólisis un aldehído de sustancia olorosa o cetona de sustancia olorosa comprenden compuestos de fórmula

$$\begin{array}{c|c}
R_2 & R_3 \\
O & R_4 \\
R & R_5 \\
R_1 & R_6
\end{array}$$

60

15

35

50

en la que

5

20

25

30

35

R se selecciona de alqu(en)ilo C_{6-24} sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, cicloalqu(en)ilo C_{6-24} sustituido o no sustituido, (hetero)arilo $C_{6.24}$ sustituido o no sustituido y heterociclilo $C_{6.24}$ sustituido o no sustituido;

- R¹ se selecciona de H, alquilo C₁₋₁₀ sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, alquenilo C₂₋₁₀ sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, cicloalqu(en)ilo C₃₋₁₅ sustituido o no sustituido, (hetero)arilo C₆₋₁₅ sustituido o no sustituido y heterociclilo C₆₋₂₄ sustituido o no sustituido, o
 - R y R¹ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo de cicloalqu(en)ilo o heterociclilo de 3 a 10 miembros sustituido o no sustituido o un anillo de (hetero)arilo de 5-10 miembros;
- R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ independientemente entre sí se seleccionan de H, alquilo C₁₋₁₀ sustituido o no sustituido, 10 ramificado o lineal, alquenilo C₂₋₁₀ sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, cicloalqu(en)ilo C₃₋₁₅ sustituido o no sustituido, (hetero)arilo C_{6-15} sustituido o no sustituido, heterociclilo C_{6-24} sustituido o no sustituido, -OH, - $(CH_2)_x$ - COR^7 , y - $(CR^{10}R^{11})_y$ ($CHR^{12}CHR^{13}O)_zR^{14}$, o en cada caso dos de R^2 , R^3 , R^4 , y R^5 junto con el átomo de carbono al que están unidos/los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de cicloalqu(en)ilo o heterociclilo de 3 a 10 miembros sustituido o no sustituido o un anillo de (hetero)arilo de 5-10 miembros, o R² y 15
 - R^3 o R^4 y R^5 forman juntos un grupo carbonilo; R^7 se selecciona de -OH, -OR 8 , -N(R^1) $_2$, alquilo C_{1-22} sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, alquenilo C_{2-22} sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, cicloalqu(en)ilo C_{3-22} sustituido o no sustituido, (hetero)arilo C_{6-24} sustituido o no sustituido y heterociclilo C_{6-24} sustituido o no sustituido; R^8 se selecciona de H, alquilo C_{1-15} sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, alquenilo C2-22 sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, y M, siendo M un catión soluble en agua;
 - R^9 se selecciona de H y alquilo C_{1-6} sustituido o no sustituido, ramificado o lineal; R^{10} , R^{11} y R^{12} independientemente se seleccionan de H, -OH y alquilo C_{1-4} ; o R^{10} y R^{11} junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo de cicloalqu(en)ilo o heterociclilo de 3 a 10 miembros sustituido o
 - no sustituido, un anillo de (hetero)arilo de 5-10 miembros o un grupo carbonilo; R¹³ y R¹⁴ independientemente se seleccionan de H y alquilo C₁₋₄;
 - x es un número entero de 0 a 22;
 - y es un número entero de 1 a 10; y
 - z es un número entero de 1 a 50.

Una forma de realización preferente de los precursores de oxazolidina, que pueden liberar mediante hidrólisis un aldehído de sustancia olorosa o cetona de sustancia olorosa, comprende compuestos de fórmula

$$\begin{array}{c|c} R_2 & R_3 \\ O & R_4 \\ R & N & R_5 \\ R_1 & R_6 \end{array}$$

en la que

- R se selecciona de alqu(en)ilo C_{6-24} sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, cicloalqu(en)ilo C_{6-24} sustituido o no sustituido, (hetero)arilo C₆₋₂₄ sustituido o no sustituido y heterociclilo C₆₋₂₄ sustituido o no sustituido;
- 40 R¹ se selecciona de H, alquilo C₃₋₁₀ sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, alquenilo C₄₋₁₀ sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, cicloalqu(en)ilo C_{3-15} sustituido o no sustituido, (hetero)arilo C_{6-15} sustituido o no sustituido y heterociclilo C₆₋₂₄ sustituido o no sustituido, o
 - R y R¹ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo de cicloalqu(en)ilo o heterociclilo de 3 a 10 miembros sustituido o no sustituido o un anillo de (hetero)arilo de 5-10 miembros;
- R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ independientemente entre sí se selecciónan de H, alquilo C₃₋₁₀ sustituido o no sustituido, 45 ramificado o lineal, alquenilo C₄₋₁₀ sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, cicloalqu(en)ilo C₃₋₁₅ sustituido o no sustituido, (hetero)arilo C_{6-15} sustituido o no sustituido, heterociclilo C_{6-24} sustituido o no sustituido, -OH, - $(CH_2)_x$ - COR^7 , y - $(CR^{10}R^{11})_y$ ($CHR^{12}CHR^{13}O)_zR^{14}$, o en cada caso dos de R^2 , R^3 , R^4 , y R^5 junto con el átomo de carbono al que están unidos/los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de cicloalqu(en)ilo o heterociclilo de 3 a 10 miembros sustituido o no sustituido o un anillo de (hetero)arilo de 5-10 miembros, o R² y 50
 - R^3 o R^4 y R^5 forman juntos un grupo carbonilo; R^7 se selecciona de -OH, -OR 8 , -N(R^1) $_2$, alquilo C_{3-22} sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, alquenilo C_{4-22} sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, cicloalqu(en)ilo C₃₋₂₂ sustituido o no sustituido, (hetero)arilo C₆₋₂₄ sustituido o no sustituido y heterociclilo C₆₋₂₄ sustituido o no sustituido;
- 55 R8 se selecciona de H, alquilo C₃₋₁₅ sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, alquenilo C₄₋₂₂ sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, y M, siendo M un catión soluble en agua;
- R^9 se selecciona de H y alquilo C_{3-6} sustituido o no sustituido, ramificado o lineal; R^{10} , R^{11} y R^{12} independientemente se seleccionan de H, -OH y alquilo C_{1-4} ; o R^{10} y R^{11} junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo de cicloalqu(en)ilo o heterociclilo de 3 a 10 miembros sustituido o no sustituido, un anillo de (hetero)arilo de 5-10 miembros o un grupo carbonilo; R¹³ y R¹⁴ independientemente se 60 seleccionan de H y alquilo C₁₋₄;

x es un número entero de 0 a 22; y es un número entero de 1 a 10; y z es un número entero de 1 a 50.

5 "Sustituido", tal como se usa en el presente documento en relación con la definición de los compuestos de oxazolidina, significa que un átomo de hidrógeno se ha sustituido por otro grupo. Los grupos adecuados incluyen, sin embargo no se limitan a, grupos hidrocarburo C₁₋₂₂ lineales o ramificados, incluyendo alquilo, alquenilo, alquinilo (comprendiendo este último 2-22 átomos de carbono, -OH, -CN, -NO2, -C(O)H, -C(O)OR', -C(O)NR'R", -NR'-C(O)-R", -NR'R", siendo R' y R" alquilo C₁₋₁₂ lineal o ramificado.

"Heterociclilo" se refiere a compuestos heteroalicíclicos, que pueden contener uno o varios enlaces dobles y uno o varios heteroátomos de anillo, en particular O, N o S, sin embargo no son compuestos aromáticos.

"(Hetero)arilo" se refiere a compuestos de arilo v heteroarilo, conteniendo este último uno o varios heteroátomos de anillo, en particular seleccionado de O, N y S.

En formas de realización preferentes

10

15

20

25

30

35

40

45

50

- (i) son R² y/o R³ y/o R⁴ hidrógeno o alquilo C₁₋₆, preferentemente hidrógeno; y/o
- (ii) es R⁵ un resto alquilo, en particular metilo, etilo o hidroximetilo; y/o (iii) es R⁶ hidrógeno o forma junto con R⁵ un anillo, en particular un anillo de oxazolidina.

En formas de realización preferentes es R1 H y R es un resto que da como resultado en la fórmula

un aldehído de sustancia olorosa.

En otras formas de realización preferentes no son R1 y R hidrógeno, sino restos que dan como resultado en la fórmula

una cetona de sustancia olorosa.

Los precursores de oxazolidina descritos en el presente documento son en particular productos de reacción de un aldehído o cetona de sustancia olorosa de fórmula:

en la que R y R¹ son tal como se ha definido anteriormente y además con la condición de que en los aldehídos de sustancia olorosa R^1 es H y en las cetonas de sustancia olorosa R^1 no es H, con un β -aminoalcohol de fórmula:

$$\begin{array}{c|c}
R_2 & R_3 \\
HO & R_4 \\
R_5
\end{array}$$

en la que R³-R⁶ son tal como se han definido anteriormente.

A partir de estos compuestos precursores de oxazolidina, puede liberarse de nuevo la sustancia olorosa mediante hidrólisis. Las condiciones para la liberación son a este respecto las condiciones ambientes normales que se encuentran en una máquina lavavaiillas automática. La liberación está preferentemente retrasada de manera que las sustancias olorosas se liberan durante un espacio de tiempo de varios, en particular de hasta 10 días, preferentemente durante un espacio de tiempo de 1-5 días.

Aunque se prefiere que la parte constituyente de aldehído o bien de cetona sea la propia sustancia olorosa (sustancia aromática), es posible también en otras formas de realización que el β-aminoalcohol sea una sustancia olorosa. En determinadas formas de realización pueden ser tanto el aldehído/cetona como también el aminoalcohol una sustancia olorosa.

5

10

15

20

25

55

60

65

En distintas formas de realización de la invención puede seleccionarse el aldehído de sustancia olorosa de adoxal (2,6,10-trimetil-9-undecenal), anisaldehído (4-metoxibenzaldehído), cimal (3-(4-isopropilfenil)-2-metilpropanal), etilvanilina, florhidral (3-(3-isopropilfenil)butanal]), helional (3-(3,4-metilendioxifenil)-2-metilpropanal), heliotropina, hidroxicitronelal. lauraldehído, liral (3-4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexen-1-carboxaldehído), У metilnonilacetaldehído, lilial (3-(4-terc-butilfenil)-2-metilpropanal), fenilacetaldehído, undecilenaldehído, vanilina, 2,6,10-trimetil-9-undecenal, 3-dodecen-1-al, alfa-n-amilcinamaldehído, melonal (2,6-dimetil-5-heptenal), 2,4-dimetil-3-ciclohexen-1-carboxaldehído (triplal), 4-metoxibenzaldehído, benzaldehído , 3-(4-terc-butilfenil)-propanal, 2-metil-3-(para-metoxifenil)propanal, 2-metil-4-(2,6,6-timetil-2(1)-ciclohexen-1-il)butanal, 3-fenil-2-propenal, cis-/trans-3,7dimetil-2,6-octadien-1-al, 3,7-dimetil-6-octen-1-al, [(3,7-dimetil-6-octenil)oxi]acetaldehído, 4-isopropilbencilaldehído, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-8,8-dimetil-2-naftaldehído, 2,4-dimetil-3-ciclohexen-1-carboxaldehído, (isopropilfenil)propanal, 1-decanal, 2,6-dimetil-5-heptenal, 4-(triciclo[5.2.1.0(2,6)]-deciliden-8)-butanal, octahidro-4,7metan-1H-indencarboxaldehído, 3-etoxi-4-hidroxibenzaldehído, para-etil-alfa,alfa-dimetilhidrocinamaldheído, alfametil-3,4-(metilendioxi)-hidrocinamaldheído, 3,4-metilendioxibenzaldehído, alfa-n-hexilcinamaldehído, m-cimeno-7carboxaldehído, alfa-metilfenilacetaldehído, 7-hidroxi-3,7-dimetiloctanal, undecenal, 2,4,6-trimetil-3-ciclohexen-1-4-(3)(4-metil-3-pentenil)-3-ciclohexencarboxaldehído, 1-dodecanal, carboxaldehído, 2,4-dimetilciclohexen-3-4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexen-1-carboxaldehído, carboxaldehído, 7-metoxi-3,7-dimetiloctan-1-al, metilundecanal, 2-metildecanal, 1-nonanal, 1-octanal, 2,6,10-trimetil-5,9-undecadienal, 2-metil-3-(4-tercdihidrocinamaldheído, 1-metil-4-(4-metil-3-pentenil)-3-ciclohexen-1-carboxaldehído, 5butil)propanal, metoxihexahidro-4,7-metanindan-1- o -2-carboxaldehído, 3,7-dimetiloctan-1-al, 1-undecanal, 10-undecen-1-al, 4hidroxi-3-metoxibenzaldehído, 1-metil-3-(4-metilpentil)-3-ciclohexencarboxaldehído, 7-hidroxi-3,7-dimetil-octanal,

para-tolilacetaldehído, 2-metil-4-(2,6,6-trimetil-1trans-4-decenal, 2,6-nonadienal, 4-metilfenilacetaldehído, 3,7-dimetil-2ciclohexen-1-il)-2-butenal, orto-metoxicinamaldehído, 3,5,6-trimetil-3-ciclohexencarboxaldehído, 5,9-dimetil-4,8-decadienal, metilen-6-octenal, fenoxiacetaldehído, peonia-aldehído (6,10-dimetil-3-oxa-5,9undecadien-1-al), hexahidro-4,7-metanindan-1-carboxaldehído, 2-metiloctanal, alfa-metil-4-(1-30 metiletil)benzolacetaldehído, 6,6-dimetil-2-norpinen-2-propionaldehído, para-metilfenoxiacetaldehído, 2-metil-3-fenil-2-propen-1-al, 3,5,5-trimetilhexanal, hexahidro-8,8-dimetil-2-naftaldehído, 3-propilbiciclo[2.2.1]-hept-5-en-2carbaldehído, 9-decenal, 3-metil-5-fenil-1-pentanal, metilnonilacetaldehído, hexanal, trans-2-hexenal y mezclas de los mismos.

Los aldehídos preferentes incluyen sin limitación, lilial, helional, anisaldehído, ciclamenaldehído, triplal, melonal, metilundecanal, undecanal, nonanal y octanal.

Las cetonas adecuadas incluyen, sin embargo no se limitan a metil-beta-naftilcetona, almizcle-indanona (1,2,3,5,6,7hexahidro-1,1,2,3,3-pentametil-4H-inden-4-ona), tonalida (6-acetil-1,1,2,4,4,7-hexametiltetralina), alfa-damascona, beta-damascona, delta-damascona, iso-damascona, damascenona, metildihidrojasmonato, mentona, carvona, 40 alcanfor, coavona (3,4,5,6,6-pentametilhept-3-en-2-ona), fencona, alfa-ionona, beta-ionona, gamma-metil-ionona, fleuramona (2-heptilciclopentanona), dihidrojasmona, cis-jasmona, 1-(1,2,3,4,5,6,7,8- octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2naftalenil)-etan-1-ona y isómeros de los mismos, metilcedrenilcetona, acetofenona, metilacetofenona, parametoxiacetofenona, metil-beta-naftilcetona, bencilacetona, benzofenona, para-hidroxifenilbutanona, cetona de apio (3-metil-5-propil-2-ciclohexenona), 6-isopropil-deca-hidro-2-naftona, dimetiloctenona, frescomenta (2-butan-2-il-45 ciclohexan-1-ona), 4-(1-etoxivinil)-3,3,5,5-tetrametilciclohexanona, metilheptenona, 2-(2-(4-metil-3-ciclohexen-1-1-(p-menten-6(2)il)-1-propanona, 4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-butanona, 2-acetil-3,3il)propil)ciclopen-tanona, dimetilnorbornano, 6,7-dihidro-1,1,2,3,3-pentametil-4(5H)indanona, 4-damascol, dulcinilo (4-(1,3-benzodioxol-5il)butan-2-ona), hexalona (1-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-1,6-heptadien-3-ona), isociclemona E (2-acetonaftona-50 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-2,3,8,8-tetrametilo), metilnonilcetona, metilciclocitrona, metil-lavanda-cetona, orivona (4terc-amilciclohexanona), 4-terc-butil ciclohexanona, delfona (2-pentil ciclopentanona), muscona (CAS 541-91-3), neobutenona (1-(5,5-dimetil-1-ciclohexenil)pent-4-en-1-ona), plicatona (CAS 41724-19-0), veloutona (2,2,5-trimetil-5pentilciclopentan-1-ona), 2,4,4,7-tetrametil-oct-6-en-3-ona, tetrameran (6,10-dimetilundecen-2-ona) y mezclas de los mismos.

Además pueden usarse como aldehídos de sustancia olorosa y/o cetonas de sustancia olorosa básicamente todos los aldehídos de sustancia olorosa y/o cetonas de sustancia olorosa habituales que se usan en particular para la disposición de una sensación de olor agradable por el ser humano. Tales aldehídos de sustancia olorosa y/o cetonas de sustancia olorosa se conocen por el experto y también se describen en la bibliografía de patentes, por ejemplo en documento US 2003/0158079 A1 párrafo [0154] y [0155]. Para otras sustancias olorosas adecuadas se remite a Steffen Arctander, Aroma Chemicals Band 1 y Band 2 (publicado en 1960 o bien 1969, nueva edición 2000; ISBN: 0-931710-37-5 y 0-931710-38-3).

Para la fabricación de los compuestos que van a usarse de acuerdo con la invención puede hacerse reaccionar un compuesto de fórmula general de fórmula:

$$R_2 R_3$$
 R_4
 $R_2 N$
 R_5

en la que R³-R⁶ son tal como se ha definido anteriormente, con aldehídos, cetonas o mezclas de cetonas y aldehídos con cierre de anillo. La reacción se realiza a este respecto preferentemente en un disolvente adecuado o *in situ*. Los disolventes adecuados son por ejemplo hidrocarburos que contienen productos aromáticos tal como tolueno. La reacción se realiza a este respecto preferentemente a una temperatura en el intervalo de 80 a 150 °C, de manera especialmente preferente de 100 a 140 °C. Por ejemplo se dispone el aminoalcohol con la fórmula general representada anteriormente bajo atmósfera de nitrógeno junto con la cetona y/o aldehído deseados en el disolvente. Después se calienta la mezcla de reacción. Con frecuencia se calienta después con reflujo en un separador de agua. El producto de reacción obtenido se aísla según procedimientos habituales y eventualmente se purifica.

5

10

15

35

40

45

50

55

60

Sorprendentemente muestran los compuestos de oxazolidina usados la propiedad de cubrir al menos parcialmente malos olores, que se desarrollan en el interior de máquinas lavavajillas automáticos en caso de la no utilización durante más tiempo o bien del almacenamiento de vajilla ensuciada y de debilitar o incluso de neutralizar los olores percibidos como desagradable por el ser humano.

Los precursores de oxazolidina anteriormente descritos se usan en los agentes de acuerdo con la invención como mezclas con al menos otra sustancia olorosa.

20 Las sustancias olorosas adicionales, que pueden estar contenidas opcionalmente en los agentes, no están sujetas a limitaciones especiales. Así pueden usarse compuestos de sustancia olorosa individuales de origen natural o sintético, por ejemplo del tipo de los ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos. Los compuestos de sustancia olorosa del tipo de los ésteres son por ejemplo acetato de bencilo, isobutirato de fenoxietilo, acetato de p-terc-butilciclohexilo, acetato de linalilo, acetato de dimetilbencilcarbinilo (DMBCA), acetato de feniletilo, acetato de 25 bencilo, glicinato de etilmetilfenilo, propionato de alilciclohexilo, propionato de estiralilo, salicilato de bencilo, salicilato de ciclohexilo, floramato, melusato y jasmaciclato. A los éteres pertenecen, por ejemplo, benciletiléter y ambroxano, a los aldehídos a los mencionados anteriormente por ejemplo los alcanales lineales con 8 - 18 átomos de C, citral, citronelal, citroneliloxiacetaldehído, ciclamenaldehído (3-(4-propan-2-ilfenil)butanal), lilial y bourgeonal, a las cetonas por ejemplo la yonona, alfa-isometilionona y metilcedrilcetona, a los alcoholes anetol, citronelol, eugenol, geraniol, 30 linalool, alcohol feniletílico y terpineol, a los hidrocarburos pertenecen principalmente terpenos tales como limoneno y pineno. Preferentemente se usan sin embargo mezclas de distintas sustancias olorosas, que generan conjuntamente una nota de olor agradable.

Los agentes de acuerdo con la invención pueden contener también mezclas de sustancias olorosas naturales, tal como son éstas accesibles de fuentes vegetales, por ejemplo esencia de pino, esencia de limón, esencia de jazmín, esencia de pachuli, esencia de rosas o esencia de Ylang-Ylang. Igualmente son adecuados esencia de moscatelsalvia, esencia de manzanilla, esencia de clavel, esencia de melisa, esencia de menta, esencia de hojas de canela, esencia de hojas de tilo, esencia de baya de enhebro, esencia de vetiver, esencia de olibanum, esencia de gálbano y esencia de ládano así como esencia de azahar, esencia de neroli, esencia de cáscaras de naranja y esencia de madera de sándalo. Otras sustancias olorosas convencionales, que pueden estar contenidas en el contexto de la presente invención en los agentes de acuerdo con la invención, son por ejemplo los aceites esenciales tales como esencia de raíz de angélica, esencia de anís, esencia de flores de árnica, esencia de albahaca, esencia de pimienta, esencia de flores de champaca, esencia de abeto blanco, esencia de conos de abeto blanco, esencia de elemí, esencia de eucalipto, esencia de hinojo, esencia de agujas de pino, esencia de gálbano, esencia de geranio, esencia de jengibre, esencia de madera de guayaco, esencia de bálsamo de gurjún, esencia de helichrysum, esencia de ho, esencia de jengibre, esencia de iris, esencia de cayeputi, esencia de cálamo, esencia de manzanilla, esencia de alcanfor, esencia de canaga, esencia de cardamomo, esencia de casia, esencia de pinocha, esencia de bálsamo de copaiba, esencia de cilantro, esencia de menta rizada, esencia de comino, esencia de lavanda, esencia de lemongrás, esencia de lima, esencia de mandarina, esencia de melisa, esencia de granos de almizcle, esencia de mirra, esencia de clavel, esencia de nerolí, esencia de niaouli, esencia de olíbano, esencia de orégano, esencia de palmarosa, esencia de pachulí, esencia de bálsamo de perú, esencia de petigrain, esencia de pimienta, esencia de menta, esencia de pimienta de Jamaica, esencia de pino, esencia de rosa, esencia de romero, esencia de madera de sándalo, esencia de apio, esencia de espiga, esencia de anís estrellado, esencia de trementina, esencia de tuya, esencia de tomillo, esencia de verbena, esencia de vetiver, esencia de enebrina, esencia de ajenjo, esencia de hierbaluisa, esencia de ylang-ylang, esencia de ysop, esencia de canela, esencia de hojas de canela, esencia de citronela, esencia de limón, así como esencia de ciprés así como ambretolida, ambroxano, a-amilcinamaldehído, anetol, anisaldehído, alcohol anísico, anisol, antranilato de metilo, acetofenona, bencilacetona, benzaldehído, benzoato de etilo, benzofenona, alcohol bencílico, acetato de bencilo, benzoato de bencilo, formiato de bencilo, valerianato de bencilo, borneol, acetato de bornilo, Boisambrene forte, α-bromoestireno, n-decilaldehído, ndodecilaldehído, eugenol, eugenolmetiléter, eucaliptol, farnesol, fencona, acetato de fenquilo, acetato de geranilo, formiato de geranilo, heliotropina, heptincarboxilato de metilo, heptaldehído, hidroquinona-dimetiléter, hidroxicinamaldehído, alcohol hidroxicinámico, indol, irona, isoeugenol, isoeugenolmetil-éter, isosafrol, jasmona,

alcanfor, carvacrol, carvona, p-cresolmetiléter, cumarina, p-metoxi-acetofenona, metil-n-amilcetona, metilantranilato de metilo, p-metilacetofenona, metilchavicol, p-metilquinolina, metil-β-naftilcetona, metil-n-nonilacetaldehído, metil-nnonilcetona, muscona, β-naftoletiléter, β-naftol-metil-éter, nerol, n-nonilaldehído, alcohol nonílico, n-octil-aldehído, poxi-acetofenona, pentadecanolida, alcohol β-feniletílico, ácido fenilacético, pulegona, safrol, salicilato de isoamilo, salicilato de metilo, salicilato de hexilo, salicilato de ciclohexilo, santalol, sandelice, escatol, terpineol, timeno, timol, troenano, γ-undelactona, vainillina, veratrumaldehído, cinamaldehído, alcohol cinámico, ácido cinámico, cinamato de etilo, cinamato de bencilo, óxido de difenilo, limoneno, linalool, acetato de linalilo y propionato de linalilo, melusato, mentol, mentona, metil-n-heptenona, pineno, fenilacetaldehído, acetato de terpinilo, citral, citronelal y mezclas de los mismos. En los agentes reivindicados se usan los precursores de sustancia olorosa de oxazolidina con los correspondientes aldehídos y/o cetonas. De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención se caracterizan las composiciones de este tipo porque la relación molar de aldehído de sustancia olorosa y/o cetona de sustancia olorosa con respecto al correspondiente precursor de sustancia olorosa de oxazolidina asciende a de 20:1 a 1:20, preferentemente a de 10:1 a 1:10, ventajosamente a de 5:1 a 1:5, más ventajosamente a de 3:1 a 1:3, aún más ventajosamente a de 2:1 a 1:2 y en particular a de 1,2:1 a 1:1,2. Pudo encontrarse que tales mezclas de aldehído de sustancia olorosa y/o cetona de sustancia olorosa y correspondientes precursores de sustancia olorosa de oxazolidina producen resultados especialmente buenos en el sentido de esta invención, en particular con respecto a la estabilidad y aroma de los agentes, así como con respecto al aroma de las máquinas lavavajillas tratadas con esto.

5

10

15

45

50

60

65

20 El agente puede comprender básicamente otras partes constituyentes, en particular sustancias olorosas adicionales, tal como se han definido anteriormente, y/o disolventes Igualmente pueden estar contenidos coadyuvantes típicos para composiciones de perfume, tales como por ejemplo agentes antioxidantes (concepto genérico para compuestos de estructura química de distinto tipo, que inhiben o impiden modificaciones indeseadas, causadas por la acción de oxígeno y otros procesos oxidativos en las composiciones que van a protegerse), agentes conservantes (concepto 25 genérico para compuestos de estructura química de distinto tipo, que inhiben o impiden modificaciones indeseadas, causadas por la acción de microorganismos o seres vivos pequeños en las composiciones que van a protegerse) o por ejemplo fijadores. Los fijadores que pueden usarse opcionalmente como coadyuvantes son sustancias que pueden conferir a las sustancias olorosas una elevada estabilidad. Como fijadores son adecuados en particular los denominados fijadores propios, que debido a su difícil volatilidad conservan durante mucho tiempo su olor propio, sin impedir a este respecto el despliegue de olor de otros componentes más volátiles, tal como en particular los cuerpos 30 de almizcle sintéticos, además los denominados pseudofijadores como sustancias débilmente olorosas, tal como por ejemplo dietilenglicolmetiléter, así como además los fijadores de fijación mediante fuerzas de adsorción, tal como en particular extractos de ládano, benjuí, bálsamo de tolú, benzoe, iris, musgo del roble o Opopanax etc...

Los disolventes opcionales adecuados son en particular aquellos habituales en la perfumería, tal como preferentemente dipropilengilcol, dietilenglicol, miristato de isopropilo, etanol, propilengilcol y/o aceite de ricino. Otros coadyuvantes opcionales adecuados son por ejemplo agentes formadores de complejo.

En caso de los agentes de la invención puede tratarse por ejemplo de agentes lavavajillas a máquina, agentes para el cuidado para máquinas lavavajillas automáticos, abrillantadores o composiciones de perfume para máquinas lavavajillas automáticas.

Los agentes de la invención, en particular las composiciones de perfume para máquinas lavavajillas ("desodorantes para máquinas de lavado") pueden estar compuestos en determinadas formas de realización esencialmente sólo de aldehído de sustancia olorosa y/o cetona de sustancia olorosa así como un precursor de sustancia olorosa de oxazolidina que corresponde con exactamente este aldehído de sustancia olorosa y/o cetona de sustancia olorosa, que puede liberar el mismo aldehído de sustancia olorosa o bien la misma cetona de sustancia olorosa y que cumple la fórmula anterior. "Esencialmente" significa en este caso que este agente está constituido en > 90 % en peso, preferentemente > 95 % en peso y en particular en > 99 % en peso o también en el 100 % en peso por los componentes mencionados. Los agentes de este tipo pueden contener el al menos un compuesto precursor de oxazolidina de una sustancia olorosa con respecto al peso total del agente en cantidades de hasta el 30 % en peso, en particular de hasta el 25 % en peso.

Generalmente pueden contener los agentes descritos en el presente documento el al menos un compuesto precursor de oxazolidina de una sustancia olorosa con respecto al peso total del agente en cantidades del 0,01 % al 30 % en peso, en particular del 0,01 % al 25 % en peso, aún más preferentemente del 0,01 % al 10 % en peso.

Algunos agentes, por ejemplo agentes lavavajillas, agentes para el cuidado para máquinas lavavajillas o abrillantadores, que contienen el al menos un compuesto precursor de oxazolidina de una sustancia olorosa con respecto al peso total del agente habitualmente en cantidades del 0,01 % al 2 % en peso, en particular del 0,05 % al 1 % en peso, aún más preferentemente del 0,1 % al 0,5 % en peso.

Los agentes de acuerdo con la invención, en particular agentes lavavajillas a máquina, pueden ser de naturaleza sólida o líquida y en particular como sólidos en forma de polvo, en forma de partículas posteriormente compactadas, como soluciones o suspensiones homogéneas. En otra forma de realización preferente de la invención se encuentra el agente, en particular el agente lavavajillas a máquina, en una forma de porciones previas. En otra forma de

realización preferente de la invención presenta un agente de este tipo varias composiciones separadas espacialmente una de otra, de manera que sea posible separar sustancias constitutivas no compatibles una de otra, u ofrecer composiciones en combinación que se usan en distintos momentos en la máquina lavavajillas. Esto es especialmente ventajoso cuando los agentes se encuentran en forma de porciones previas. A este respecto se encuentra al menos una de las composiciones de manera sólida y/o al menos una de las composiciones de manera líquida, estando contenidos los precursores de sustancia olorosa de oxazolidina en al menos una de las composiciones, sin embargo pueden encontrarse también en varias composiciones.

5

10

25

30

35

45

50

55

60

65

Preferentemente contienen los agentes de acuerdo con la invención al menos otra parte constituyente, en particular al menos dos partes constituyentes adicionales, seleccionadas del grupo que está constituido por sustancias soporte, tensioactivos, polímeros, agentes blanqueadores, activadores de blanqueo, catalizadores de blanqueo, en particular catalizadores a base de manganeso o cobalto, enzimas, inhibidores de la corrosión e inhibidores de la corrosión de vidrio, coadyuvantes de disgregación, sustancias aromáticas y vehículos de perfume.

A continuación se describen posibles sustancias constitutivas que pueden usarse ventajosamente en los agentes de acuerdo con la invención, en particular los agentes lavavajillas a máquina. También cuando se hace referencia a continuación en particular a agentes lavavajillas es evidente para el experto que pueden usarse sustancias constitutivas similares también en otros de los agentes mencionados. Así contienen los abrillantadores por ejemplo habitualmente de manera esencial tensioactivos, por ejemplo también aquéllos que se describen a continuación. Es evidente para el experto por tanto sin más que la correspondiente divulgación en relación con agentes lavavajillas a máquina también pueda transferirse sin más a otros agentes.

Pueden usarse por ejemplo sustancias soporte. A las sustancias soporte pertenecen en particular las zeolitas, silicatos, carbonatos, coayudantes orgánicos y -donde no existan prejuicios ecológicos contra su uso- también los fosfatos.

Ventajosamente pueden usarse silicatos estratificados cristalinos de fórmula general NaMSi_xO_{2x+1}·yH₂O, en la que M representa sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 22, preferentemente de 1,9 a 4, prefiriéndose especialmente valores de x 2, 3 o 4, e y representa un número de 0 a 33, preferentemente de 0 a 20. Los silicatos estratificados cristalinos de fórmula NaMSi_xO_{2x+1}·yH₂O se comercializan por ejemplo por la empresa Clariant GmbH (Alemania) con los nombres comerciales Na-SKS. Ejemplos de estos silicatos son Na-SKS-1(Na₂Si₂2O₄₅ · xH₂O, kenyaita), Na-SKS-2 (Na₂Si₁₄O₂₉ · xH₂O, magadiita), Na-SKS-3 (Na₂Si₈O₁₇ · x H₂O) o Na-SKS-4 (Na₂Si₄O₉ · xH₂O, makatita). Para los fines de la presente invención son especialmente adecuados silicatos estratificados de manera cristalina de fórmula NaMSi_xO_{2x+1} · yH₂O, en los que x representa 2. En particular se prefieren tanto β-disilicatos como δ-disilicatos de sodio Na₂Si₂O₅ · yH₂O así como además sobre todo Na-SKS-5 (α-Na₂Si₂O₅), Na-SKS-7 (β-Na₂Si₂O₅, natrosilita), Na-SKS-9 (NaHSi₂O₅ · H₂O), Na-SKS-10 (NaHSi₂O₅ · 3H₂O, kanemita), Na-SKS-11 (t-Na₂Si₂O₅) y Na-SKS-13 (NaHSi₂O₅), en particular sin embargo Na-SKS-6 (δ-Na₂Si₂O₅).

Los lavavajillas a máquina contienen preferentemente una proporción en peso del silicato estratificado cristalino de fórmula NaMSi_xO_{2x+1}·yH₂O del 0,1 % al 20 % en peso, preferentemente del 0,2 % al 15 % en peso y en particular del 0,4 % al 10 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de estos agentes.

Pueden usarse también silicatos de sodio amorfos con un módulo Na₂O:SiO₂ 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 son preferentemente de disolución retardada y presentan propiedades de lavado secundarias. El retardo de disolución en comparación con silicatos de sodio amorfos convencionales puede producirse a este respecto de manera distinta, por ejemplo mediante tratamiento de superficie, preparación de mezcla, compactación/compresión o mediante sobresecado. En el contexto de esta invención se entiende por el término "amorfo" que los silicatos no proporcionen, en experimentos de difracción de rayos X, reflejos de rayos X agudos, tal como son típicos de sustancias cristalinas, sino que se producen en todo caso uno o varios máximos de radiación de rayos X dispersada, que presentan una anchura de varias unidades de grados del ángulo de difracción.

En el contexto de la presente invención se prefiere que este (estos) silicato(s), preferentemente silicatos alcalinos, de manera especialmente preferente disilicatos alcalinos cristalinos o amorfos, esté(n) contenido(s) en los agentes en cantidades del 3 % al 60 % en peso, preferentemente del 8 % al 50 % en peso y en particular del 20 % al 40 % en peso, en cada caso con respecto al peso del agente lavavajillas a máquina.

Lógicamente es posible también un uso de los fosfatos conocidos generalmente como sustancias ayudantes, siempre que un uso de este tipo no deba evitarse por motivos ecológicos. Entre la pluralidad de fosfatos que pueden obtenerse comercialmente tienen la máxima importancia los fosfatos de metal alcalino con especial preferencia de trifosfato de pentasodio o bien de pentapotasio (tripolifosfato de sodio o bien de potasio) en la industria de agentes de lavado o de limpieza.

Los fosfatos de metal alcalino es a este respecto la designación sumarial para las sales de metal alcalino (en particular sodio y potasio) de los distintos ácidos fosfóricos, en los que pueden distinguirse ácidos metafosfóricos (HPO₃)_n y ácido ortofosfórico H₃PO₄ además de representantes de peso molecular superior. Los fosfatos combinan a

este respecto varias ventajas en sí: actúan como vehículos alcalinos, impiden la deposición de cal sobre partes de la máquina o bien incrustaciones de cal en tejidos y contribuyen además a la potencia de limpieza.

Los fosfatos especialmente importantes de manera técnica son el trifosfato de pentasodio, $Na_5P_3O_{10}$ (tripolifosfato de sodio) así como la correspondiente sal de potasio trifosfato de pentapotasio, $K_5P_3O_{10}$ (tripolifosfato de potasio). Pueden usarse preferentemente de acuerdo con la invención los tripolifosfatos de sodio y potasio.

Si se usan en el contexto de la presente solicitud fosfatos como sustancias de lavado o limpieza activa en el agente lavavajillas a máquina, entonces los agentes preferentes contienen este (estos) fosfato(s), preferentemente fosfato(s) de metal alcalino, de manera especialmente preferente trifosfato de pentasodio o bien pentapotasio (tripolifosfato de sodio o bien potasio), en cantidades del 5 % al 80 % en peso, preferentemente del 15 % al 75 % en peso y en particular del 20 % al 70 % en peso, en cada caso con respecto al peso del agente lavavajillas a máquina.

Otras sustancias soporte son los vehículos alcalinos. Como vehículos alcalinos valen por ejemplo hidróxidos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino, hidrogenocarbonatos de metal alcalino, sesquicarbonatos de metal alcalino, los mencionados silicatos alcalinos, metasilicatos alcalinos y mezclas de las sustancias mencionadas previamente, pudiéndose usar en el sentido de esta invención preferentemente los carbonatos alcalinos, en particular carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio o sesquicarbonato de sodio. Se prefiere especialmente un sistema de ayudante que contenga una mezcla de tripolifosfato y carbonato de sodio. Igualmente es especialmente preferente un sistema de ayudante que contiene una mezcla de tripolifosfato y carbonato de sodio y disilicato de sodio. Debido a su baja compatibilidad química, en comparación con otras sustancias ayudantes, con las otras sustancias constitutivas de agentes lavavajillas a máquina, se usan los hidróxidos de metal alcalino opcionales preferentemente sólo en cantidades bajas, preferentemente en cantidades por debajo del 10 % en peso, preferentemente por debajo del 6 % en peso, de manera especialmente preferente por debajo del 4 % en peso y en particular por debajo del 2 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente lavavajillas a máquina. Se prefieren especialmente agentes que contienen con respecto a su peso total menos del 0,5 % en peso y en particular no contienen hidróxidos de metal alcalino.

Se prefiere especialmente el uso de carbonato(s) y/o hidrogenocarbonato(s), preferentemente carbonato(s) alcalinos, de manera especialmente preferente carbonato de sodio, en cantidades del 2 % al 50 % en peso, preferentemente del 5 % al 40 % en peso y en particular del 7,5 % al 30 % en peso, en cada caso con respecto al peso del agente lavavajillas a máquina. Se prefieren especialmente agentes que contengan con respecto al peso del agente lavavajillas a máquina menos del 20 % en peso, preferentemente menos del 17 % en peso, preferentemente menos del 13 % en peso y en particular menos del 9 % en peso de carbonato(s) y/o hidrogenocarbonato(s), preferentemente carbonato(s) alcalinos, de manera especialmente preferente carbonato de sodio.

Como coayudantes orgánicos pueden mencionarse en particular policarboxilatos / ácidos policarboxílicos, policarboxilatos poliméricos, ácido aspártico, poliacetales, dextrinas, otros coayudantes orgánicos así como fosfonatos. Estas clases de sustancias se describen a continuación.

Las sustancias soporte orgánicas útiles son por ejemplo los ácidos policarboxílicos que pueden usarse en forma del ácido libre y/o de sus sales de sodio, entendiéndose por ácidos policarboxílicos aquellos ácidos carboxílicos que llevan más de una función ácido. Por ejemplo son éstos ácido cítrico, acido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos sacáricos, ácido nitrilotriacético (NTA), siempre que un uso de este tipo no esté reprobado por motivos ecológicos, así como mezclas de éstos. Los ácidos libres tienen además de su acción de ayudante habitualmente también la propiedad de un componente de acidificación y sirven por consiguiente también para el ajuste de un valor de pH más bajo y más moderado de los agentes lavavajillas a máquina. En particular pueden mencionarse según esto ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico y mezclas discrecionales de estos.

Como especialmente ventajoso para la potencia de limpieza y de abrillantado de agentes de acuerdo con la invención ha resultado el uso de ácido cítrico y/o citratos en estos agentes. De acuerdo con la invención se prefieren por tanto agentes lavavajillas a máquina, caracterizados por que el agente lavavajillas a máquina contiene ácido cítrico o una sal de ácido cítrico y por que la proporción en peso del ácido cítrico o de la sal del ácido cítrico asciende preferentemente a más del 10 % en peso, preferentemente a más del 15 % en peso y en particular entre el 20 y el 40 % en peso.

Otra clase importante de sustancias soporte libres de fosfato la representan los ácidos aminocarboxílicos y/o sus sales. Los representantes especialmente preferentes de esta clase son ácido metilglicindiacético (MGDA) o sus sales así como ácido glutamindiacético (GLDA) o sus sales o ácido etilendiamindiacético o sus sales (EDDS). El contenido en estos ácidos aminocarboxílicos o bien sus sales puede constituir por ejemplo entre el 0,1 y el 15 % en peso, preferentemente entre el 0,5 y el 10 % en peso y en particular entre el 0,5 y el 6 % en peso. Los ácidos aminocarboxílicos y sus sales pueden usarse junto con las sustancias soporte mencionadas anteriormente, en particular también con las sustancias soporte libres de fosfato.

65

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Como sustancias soporte son adecuados además policarboxilatos poliméricos, éstos son por ejemplo las sales de metal alcalino del poli(ácido acrílico) o del poli(ácido metacrílico), por ejemplo aquéllos con una masa molecular relativa de 500 a 70.000 g/mol.

- Los polímeros adecuados son en particular poliacrilatos, que presentan preferentemente una masa molecular de 2000 a 20.000 g/mol. Debido a su solubilidad superior 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 manera especialmente preferente de 3000 a 5000 g/mol.
- Son adecuados además policarboxilatos copoliméricos, en particular aquéllos del ácido acrílico con ácido metacrílico y del ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico. Han resultado especialmente adecuados los copolímeros del ácido acrílico con ácido maleico, que contienen del 50 % al 90 % en peso de ácido acrílico y del 50 % al 10 % en peso de ácido maleico. Su masa molecular relativa, con respecto a ácidos libres, asciende en general a de 2000 a 70000 g/mol, preferentemente de 20000 a 50000 g/mol y en particular de 30000 a 40000 g/mol.

15

25

35

55

60

65

- Los policarboxilatos (co-)poliméricos pueden usarse o bien como polvo o como solución acuosa. El contenido de los agentes lavavajillas a máquina en policarboxilatos (co-)poliméricos asciende preferentemente a del 0,5 % al 20 % en peso y en particular a del 3 % al 10 % en peso.
- 20 Para la mejora de la solubilidad en agua pueden contener los polímeros como monómeros también ácidos alilsulfónicos, como por ejemplo ácido aliloxibencenosulfónico y ácido metalilsulfónico.
 - Otros copolímeros preferentes son aquéllos que presentan como monómeros acroleína y ácidos acrílico/sales de ácido acrílico o bien acroleína y acetato de vinilo.
 - Además pueden usarse como sustancias soporte todos los compuestos que pueden formar complejos con iones alcalinotérreos.
- Los agentes de acuerdo con la invención pueden contener tensioactivos, perteneciendo al grupo de los tensioactivos 30 los tensioactivos no iónicos, los tensioactivos aniónicos, los tensioactivos catiónicos y los tensioactivos anfóteros.
 - Como tensioactivos no iónicos pueden usarse todos los tensioactivos no iónicos conocidos por el experto. Como tensioactivos no iónicos son adecuados por ejemplo alquilglicósidos de fórmula general $RO(G)_x$, en la que R corresponde a un resto alifático primario de cadena lineal o ramificado con metilo, en particular ramificado con metilo en la posición 2 con 8 a 22, preferentemente de 12 a 18 átomos de C y G es el símbolo que representa una unidad de glicósido con 5 ó 6 átomos de C, preferentemente representa glucosa. El grado de oligomerización x, que indica la distribución de monoglicósidos y oligoglicósidos, es un número discrecional entre 1 y 10; preferentemente x se encuentra en de 1,2 a 1,4.
- 40 Otra clase de tensioactivos no iónicos que pueden usarse preferentemente, que pueden usarse o bien como único tensioactivo no iónico o en combinación con otros tensioactivos no iónicos son ésteres alquílicos de ácidos grasos alcoxilados, preferentemente etoxilados o etoxilados y propoxilados, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena de alquilo.
- También pueden ser adecuados tensioactivos no iónicos del tipo de los óxidos de amina, por ejemplo óxido de N-coco-alquil-N,N-dimetilamina y óxido de N-sebo-alquil-N,N-dihidroxietilamina, y de las alcanolamidas de ácidos grasos. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos asciende preferentemente a no más de la de los alcoholes grasos etoxilados, en particular a no más de la mitad de la misma.
- 50 Otros tensioactivos adecuados son amidas de ácidos polihidroxigrasos conocidos como PHFA.

Como tensioactivos preferentes pueden usarse tensioactivos no iónicos de formación de espuma débil. Con especial preferencia contienen los agentes lavavajillas a máquina tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados. Como tensioactivos no iónicos se usan preferentemente alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados, en particular primarios con preferentemente de 8 a 18 átomos de C y en promedio de 1 a 12 mol de óxido de etileno (OE) por mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede ser lineal o preferentemente ramificado con metilo en la posición 2 o puede contener restos lineales y ramificados con metilo en mezcla, tal como se encuentran habitualmente en restos oxoalcohol. En particular se prefieren, sin embargo, etoxilatos de alcohol con restos lineales de alcoholes de origen natural con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo de alcohol de coco, alcohol de palma, alcohol graso de sebo o alcohol oleílico, y en promedio de 2 a 8 mol de OE por mol de alcohol. A los alcoholes etoxilados preferentes pertenecen por ejemplo alcoholes C₁₂₋₁₄ con 3 OE o 4 OE, alcoholes C₉₋₁₁ con 7 OE, alcoholes C₁₃₋₁₅ con 3 OE, 5 OE, 7 OE u 8 OE, alcoholes C₁₂₋₁₈ con 3 OE, 5 OE o 7 OE y mezclas de éstos, tales como mezclas de alcohol C₁₂₋₁₄ con 3 OE y alcohol C₁₂₋₁₈ con 5 OE. Los grados de etoxilación indicados representan valores promedio estadísticos que para un producto especial pueden corresponder a un número entero o un número quebrado. Los etoxilatos de alcohol preferentes presentan una distribución de homólogos reducida (*narrow range ethoxylates*,

NRE). De manera adicional a estos tensioactivos no iónicos pueden usarse también alcoholes grasos con más de 12 OE. Ejemplos de ello son alcohol graso de sebo con 14 OE, 25 OE, 30 OE o 40 OE.

En particular se prefieren tensioactivos no iónicos que presentan un punto de fusión por encima de la temperatura ambiente. El (los) tensioactivo(s) no iónico(s) con un punto de fusión por encima de 20 °C, preferentemente por encima de 25 °C, de manera especialmente preferente entre 25 °C y 60 °C y en particular entre 26,6 °C y 43,3 °C, se prefiere(n) especialmente.

5

10

15

20

25

40

45

50

Los tensioactivos que van a usarse preferentemente proceden de los grupos de los tensioactivos no iónicos alcoxilados, en particular de los alcoholes primarios etoxilados.

Pueden usarse tensioactivos aniónicos igualmente como parte constituyente de agentes lavavajillas a máquina. A éstos pertenecen en particular alquilbencenosulfonatos, sulfatos de alquilo (graso), etersulfatos de alquilo (graso) así como alcanosulfonatos. El contenido de los agentes en tensioactivos aniónicos asciende habitualmente a del 0 % al 10 % en peso.

En lugar de los tensioactivos mencionados o en unión con ellos pueden usarse también tensioactivos catiónicos y/o anfóteros. Como sustancias activas catiónicas pueden usarse por ejemplo compuestos catiónicos de las siguientes fórmulas:

$$R_{1}^{1}$$
 R_{1}^{+}
 R_{1}^{+}
 R_{1}^{+}
 R_{1}^{+}
 R_{1}^{+}
 R_{1}^{+}
 R_{1}^{+}
 R_{2}^{+}
 R_{2}^{+}

en las que cada grupo R^1 independientemente entre sí se selecciona de grupos alquilo $C_{1\text{-}6}$, alquenilo $C_{1\text{-}6}$ o hidroxialquilo $C_{1\text{-}6}$; cada grupo R^2 independientemente entre sí se selecciona de grupos alquilo $C_{8\text{-}28}$ o alquenilo $C_{8\text{-}28}$; R^3 = R^1 o $(CH_2)_n$ T- R^2 ; R^4 = R^1 o R^2 o R^2 o R^2 o R^3 o

En agentes lavavajillas a máquina asciende el contenido en tensioactivos catiónicos y/o anfóteros preferentemente a menos del 6 % en peso, preferentemente a menos del 4 % en peso, de manera muy especialmente preferente a menos del 2 % en peso y en particular a menos del 1 % en peso. Se prefieren especialmente agentes lavavajillas a máquina que no contienen tensioactivos catiónicos o anfóteros.

Al grupo de los polímeros pertenecen en particular los polímeros de lavado o limpieza activa, por ejemplo los polímeros de abrillantado y/o polímeros eficaces como agentes desendurecedores. Generalmente pueden usarse en agentes lavavajillas a máquina además de polímeros no iónicos también polímeros catiónicos, aniónicos y anfóteros.

Los "polímeros catiónicos" en el sentido de la presente invención son polímeros que llevan una carga positiva en la molécula de polímero. Ésta puede realizarse por ejemplo mediante agrupaciones de (alquil)amonio que se encuentran en la cadena polimérica u otros grupos cargados de manera positiva. Los polímeros catiónicos especialmente preferentes proceden de los grupos de los derivados de celulosa cuaternarios, de los polisiloxanos con grupos cuaternarios, de los derivados de guar catiónicos, de las sales de dimetildialilamonio poliméricas y sus copolímeros con ésteres y amidas de ácido acrílico y ácido metacrílico, de los copolímeros de la vinilpirrolidona con derivados cuaternarios del acrilato y metacrilato de dialquilamino, de los copolímeros de vinilpirrolidona-cloruro de metoimidazolinio, de los poli(alcoholes vinílicos) cuaternarios o de los polímeros indicados en las denominaciones INCI Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 y Polyquaternium 27.

Los "polímeros anfóteros" en el sentido de la presente invención presentan además de un grupo cargado positivamente en la cadena polimérica además también grupos cargados negativamente o bien unidades monoméricas. En el caso de estos grupos puede tratarse, por ejemplo, de ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos o ácidos fosfónicos.

Los polímeros anfóteros que pueden usarse preferentemente proceden del grupo de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido acrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metilmetacrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/metacrilato de alquilo/metacrilato de alquilaminoetilo/metacrilato de alquilo así como de los copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, ácidos carboxílicos insaturados derivatizados de manera catiónica y eventualmente otros monómeros iónicos o no iónicos.

5

20

25

30

35

40

65

- Los polímeros zwitteriónicos que pueden usarse preferentemente proceden del grupo de los copolímeros de cloruro de acrilamidoalquiltrialquilamonio/ácido acrílico así como sus sales alcalinas y de amonio, de los copolímeros de cloruro de acrilamidoalquiltrialquilamonio/ácido metacrílico así como sus sales alcalinas y de amonio y de los copolímeros de metacroiletilbetaína/metacrilato.
- 15 En una forma de realización especialmente preferente de la presente invención se encuentran los polímeros en forma confeccionada previamente. Para la confección de los polímeros es adecuado a este respecto entre otras cosas
 - la encapsulación de los polímeros por medio de agentes de revestimiento solubles en agua o dispersables en agua, preferentemente por medio de polímeros naturales o sintéticos solubles en agua o dispersables en agua;
 - la encapsulación de los polímeros por medio de agentes de revestimiento insolubles en agua, que pueden fundirse, preferentemente por medio de agentes de revestimiento insolubles en agua del grupo de las ceras o parafinas con un punto de fusión por encima de 30 °C;
 - la cogranulación de los polímeros con materiales de soporte inertes, preferentemente con materiales de soporte del grupo de las sustancias de lavado o de limpieza activa, de manera especialmente preferente del grupo de los ayudantes (sustancias soporte) o coayudantes.

Los agentes lavavajillas a máquina contienen los polímeros catiónicos y/o anfóteros mencionados anteriormente de manera preferente en cantidades entre el 0,01 y el 10 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente lavavajillas a máquina. Se prefieren en el contexto de la presente solicitud sin embargo aquellos agentes lavavajillas a máquina, en los que la proporción en peso de los polímeros catiónicos y/o anfóteros asciende a entre el 0,01 y el 8 % en peso, preferentemente a entre el 0,01 y el 6 % en peso, preferentemente a entre el 0,01 y el 4 % en peso, de manera especialmente preferente a entre el 0,01 y el 2 % en peso y en particular a entre el 0,01 y el 1 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente lavavajillas a máquina.

Los agentes blanqueadores son una sustancia de lavado o de limpieza activa que pueden usarse con especial preferencia. Entre los compuestos que sirven como agentes blanqueadores, que proporcionan H_2O_2 en agua tienen especialmente importancia el percarbonato de sodio, el perborato de sodio tetrahidratado y el perborato de sodio monohidratado. Otros agentes blanqueadores que pueden usarse son por ejemplo peroxipirofosfatos, citrato perhidratado así como sales perácidas o perácidos que proporcionan H_2O_2 , tales como perbenzoatos, peroxoftalatos, ácido diperazelaico, perácido de ftaloimino o ácido diperdodecandioico. Pueden usarse además todos los agentes blanqueadores peroxídicos inorgánicos u orgánicos adicionales conocidos por el experto a partir del estado de la técnica.

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

De acuerdo con la invención se prefieren agentes lavavajillas a máquina que contienen del 1 % al 35 % en peso, preferentemente del 2,5 % al 30 % en peso, de manera especialmente preferente del 3,5 % al 20 % en peso y en particular del 5 % al 15 % en peso de agentes blanqueadores, preferentemente percarbonato de sodio.

Como activadores de blanqueo pueden usarse compuestos que dan como resultado ácidos peroxocarboxílicos alifáticos en condiciones de perhidrólisis con preferentemente 1 a 10 átomos de C, en particular de 2 a 4 átomos de C, y/o ácido perbenzoico eventualmente sustituido. De todos los activadores de blanqueo conocidos por el experto por el estado de la técnica se usan alquilendiaminas aciladas varias veces, en particular tetraacetiletilendiamina (TAED), derivados de triazina acilados, en particular 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en particular tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimidas, en particular N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, en particular n-nonanoil- o isononanoiloxibencenosulfonato (n- o iso-NOBS).

También pueden usarse combinaciones de activadores de blanqueo convencionales. Estos activadores de blanqueo se usan preferentemente en cantidades de hasta el 10 % en peso, en particular del 0,1 % en peso al 8 % en peso, especialmente del 2 % al 8 % en peso y de manera especialmente preferente del 2 % al 6 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de los agentes que contienen activadores de blanqueo.

Para el aumento de la potencia de lavado o bien de limpieza de los agentes lavavajillas a maquina pueden usarse también enzimas. A esto pertenecen en particular proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas, perhidrolasas u oxidorreductasas, así como preferentemente sus mezclas. Estas enzimas son en principio de origen natural; partiendo de las moléculas naturales se encuentran a disposición variantes mejoradas para su uso en agentes lavavajillas a máquina que pueden usarse preferentemente de manera correspondiente. Los agentes lavavajillas a máquina contienen enzimas preferentemente en cantidades totales de 1x10⁻⁶ al 5 % en peso con respecto a la proteína activa. La concentración de proteínas puede determinarse con ayuda de procedimientos conocidos, por ejemplo el procedimiento de BCA o el procedimiento de biuret. Pueden usarse sin embargo también sistemas enzimáticos que comprenden una peroxidasa y peróxido de hidrógeno o bien una sustancia que proporciona peróxido de hidrógeno en agua. La adición de un compuesto mediador para la peroxidasa, por ejemplo de una acetosiringona, de un derivado de fenol o de una fenotiazina o fenoxazina, se prefiere en este caso, pudiéndose usar aún adicionalmente principios activos inhibidores de la transferencia de color poliméricos convencionales mencionados anteriormente.

5

10

50

55

- Las enzimas pueden usarse en cualquier forma establecida según el estado de la técnica. A esto pertenecen por ejemplo las preparaciones sólidas obtenidas mediante granulación, extrusión o liofilización o, en particular en caso de agentes líquidos o en forma de gel, soluciones de las enzimas, ventajosamente a ser posible concentradas, con bajo contenido en aqua y/o mezcladas con estabilizadores.
- Como alternativa pueden encapsularse las enzimas tanto para la forma de dosificación sólida como también para la forma de dosificación líquida, por ejemplo mediante secado por pulverización o extrusión de la solución de enzima junto con un polímero preferentemente natural o en forma de cápsulas, por ejemplo aquéllas en las que las enzimas están incluidas como en un gel solidificado o en aquéllas del tipo núcleo-cubierta, en el que un núcleo que contiene enzimas está revestido con una capa protectora impermeable al agua, al aire y/o a productos químicos.
 Preferentemente pueden usarse varias enzimas y/o preparaciones de enzima, preferentemente preparaciones de proteasa y preparaciones de amilasa, en cantidades del 0,1 % al 5 % en peso, preferentemente del 0,2 % al 4,5 % en peso y en particular del 0,4 % al 4 % en peso, en cada caso con respecto al agente que contiene enzimas total.
- Los inhibidores de la corrosión de vidrio impiden la aparición de enturbiamientos, estrías y arañazos sin embargo también la iridiscencia de la superficie de vidrio de vasos limpiados a máquina. Los inhibidores de la corrosión de vidrio preferentes proceden del grupo de las sales de magnesio y cinc así como de los complejos de magnesio y cinc. En el contexto de la presente invención, el contenido en sal de cinc en agentes lavavajillas a máquina asciende preferentemente a entre el 0,1 % y el 5 % en peso, preferentemente a entre el 0,2 % y el 4 % en peso y en particular a entre el 0,4 % y el 3 % en peso, o bien el contenido en cinc en forma oxidada (calculado como Zn²⁺) asciende a entre el 0,01 % y el 1 % en peso, preferentemente a entre el 0,02 % y el 0,5 % en peso y en particular a entre el 0,04 % y el 0,2 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente que contiene inhibidor de la corrosión de vidrio.
- Para facilitar la disgregación de cuerpos moldeados previamente fabricados es posible introducir en estos agentes coadyuvantes de disgregación, los denominados disgregantes de comprimidos, para acortar los tiempos de disgregación. Por disgregantes de comprimidos o bien agentes aceleradores de la disgregación se entiende coadyuvantes que proporcionan la disgregación rápida de comprimidos en agua u otros medios y la liberación rápida de los principios activos. Preferentemente pueden usarse coadyuvantes de disgregación en cantidades del 0,5 % al 10 % en peso, preferentemente del 3 % al 7 % en peso y en particular del 4 % al 6 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente que contiene coadyuvantes de disgregación.
 - En distintas formas de realización de la invención se trata en el caso de los agentes de agentes lavavajillas a máquina que contienen por ejemplo también carbonato de sodio como ayudante y/o los polímeros de lavado o de limpieza activa descritos anteriormente, preferentemente (co-)polímeros de acrilato, que pueden obtenerse comercialmente por ejemplo con el nombre comercial AcusolTM.
 - La confección de los agentes lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención puede realizarse de distinta manera. Los agentes pueden encontrarse en formas de presentación sólidas o líquidas y como combinación de formas de presentación sólidas y líquidas. Como formas de presentación sólidas son adecuados en particular polvos, granulados, materiales extruidos, materiales compactados, en particular comprimidos. Las formas de presentación líquidas a base de agua y/o disolventes orgánicos pueden encontrarse de manera compacta, en forma de geles. Los agentes de acuerdo con la invención pueden confeccionarse en forma de productos monofásicos o multifásicos. Se prefieren en particular agentes lavavajillas a máquina con uno, dos, tres o cuatro fases. Se prefieren especialmente agentes lavavajillas a máquina, caracterizados por que se encuentran en forma de una unidad de dosificación fabricada previamente con dos o más fases. Las fases individuales de agentes de múltiples fases pueden presentar estados de agregado iguales o distintos. Se prefieren en particular agentes lavavajillas a máquina que presentan al menos dos fases sólidas distintas y/o al menos dos fases líquidas y/o al menos una fase sólida y al menos una fase sólida.
- Los agentes lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención se confeccionan previamente de manera preferente para obtener unidades de dosificación. Estas unidades de dosificación comprenden preferentemente la cantidad de

sustancias de lavado o limpieza activa necesaria para un ciclo de limpieza. Las unidades de dosificación preferentes presentan un peso entre 12 y 30 g, preferentemente entre 14 y 26 g y en particular entre 16 y 22 g. Para conseguir un resultado óptimo de limpieza y abrillantado se prefieren aquellos agentes lavavajillas a máquina que se encuentran en forma de una unidad de dosificación fabricada previamente y contienen entre 0,001 y 1 g, preferentemente entre 0,01 y 0,07 g y en particular entre 0,01 y 0,05 g del polímero a) o bien entre 0,1 y 2,5 g, preferentemente entre 0,2 y 2,2 g, de manera especialmente preferente entre 0,3 y 1,9 g y en particular entre 0,4 y 1,5 g de tensioactivo(s) no iónico(s) b). El volumen de las unidades de dosificación mencionadas anteriormente así como su forma espacial se seleccionan con especial preferencia de modo que se garantice una capacidad de dosificación de las unidades confeccionadas previamente por encima de la cámara de dosificación de una máquina lavavajillas. El volumen de la unidad de dosificación asciende por tanto preferentemente a entre 10 y 35 ml, preferentemente a entre 12 y 30 ml.

Los agentes lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención, en particular las unidades de dosificación fabricadas previamente presentan con especial preferencia una envoltura soluble en agua.

Es objeto de la presente solicitud además un procedimiento en el que se usa un agente de la invención, en particular un agente lavavajillas a máquina de la invención. En el caso del procedimiento puede tratarse de un procedimiento para la limpieza de la vajilla en una máquina lavavajillas, en el que el agente de acuerdo con la invención se dosifica durante el recorrido de un programa de lavado de la vajilla antes del inicio del ciclo de lavado principal o en el transcurso del ciclo de lavado principal en el espacio interior de una máquina lavavajillas. La dosificación o la entrada del agente de acuerdo con la invención en el espacio interior de la máquina lavavajillas puede realizarse de manera manual, preferentemente se dosifica el agente sin embargo por medio de la cámara de dosificación en el espacio interior de la máquina lavavajillas.

Una formulación marco típica para un agente lavavajillas a máquina que puede usarse preferentemente, por ejemplo en forma de comprimido, comprende las siguientes sustancias:

tripolifosfato de Na	20-50 % en peso
carbonato de sodio	10-30 % en peso
percarbonato de sodio	5-18 % en peso
activador de blanqueo	0,5-5 % en peso
catalizador de blanqueo	0,01-1 % en peso
sulfopolímero	2,5-15 % en peso
policarboxilato	0,1-10 % en peso
tensioactivo no iónico	0,5-10 % en peso
fosfonato	0,5-5 % en peso
proteasa	0,1-5 % en peso
amilasa	0,1-5 % en peso,

40 refiriéndose las indicaciones en % en peso en cada caso al agente total. En lugar de o de una parte del tripolifosfato puede usarse en la formulación en particular también el 10-50 % en peso de citrato o MGDA o GLDA o EDDS o mezclas de dos o tres de estas sustancias.

La invención se refiere igualmente al uso de los agentes descritos en el presente documento para la lucha contra o neutralización de malos olores en una máquina lavavajillas automática. Estos malos olores pueden producirse por ejemplo mediante la no utilización o almacenamiento de vajilla sucia en la máquina de lavado. Los agentes pueden usarse en el contexto de un uso de este tipo de manera correspondiente a su tipo. Así se usan agentes lavavajillas a máquina y abrillantadores en un funcionamiento de lavado normal. Los agentes para el cuidado se usan igualmente en funcionamientos de lavado normales o en funcionamientos vacíos, es decir funcionamientos de lavado sin vajilla (sucia). Las composiciones de perfume para la máquina de lavado pueden usarse igualmente junto con los agentes mencionados en los ciclos de lavado normales. Los compuestos descritos en el presente documento se caracterizan preferentemente debido a que durante un espacio de tiempo más largo, habitualmente durante un espacio de tiempo de días o semanas, se produce una liberación de las sustancias aromáticas y debido a ello por una lucha contra/neutralización de malos olores duradera.

La invención se refiere también al uso de un compuesto precursor de oxazolidina de una sustancia olorosa descrito en el presente documento, en particular de un aldehído o cetona de sustancia olorosa, para la lucha contra o neutralización de malos olores en una máquina lavavajillas automática.

Básicamente pueden aplicarse todas las formas de realización divulgadas en relación con los agentes de la invención también en los procedimientos y usos descritos y a la inversa. Así es evidente por ejemplo que todos los precursores de sustancia olorosa de oxazolidina especiales descritos en el presente documento en relación con los agentes de acuerdo con la invención puedan emplearse en los procedimientos mencionados y puedan usarse en la lucha contra malos olores en el espacio interior de máquinas lavavajillas.

65

5

10

15

20

30

35

45

50

Ejemplo de referencia

Ejemplo 1:

30

35

Por medio de una mezcla de sustancias reales normalizada, que simula la suciedad en una máquina lavavajillas, se realizaron ensayos con distintas formas de aplicación. La mezcla de sustancias reales para el ensayo de malos olores contenía:

50 % en peso de suciedad de carga líquida;

10 6,67 % en peso de cebolla (fresca);

3,33 % en peso de ajo (fresco)

23,33 % en peso pasta de anchoas (Dittmann); y

16,67 % en peso de queso Harzer (Loose).

15 La suciedad de carga contenía:

71,14 % en peso de agua

5,08 % en peso de leche UHT 1,5% de grasa (Muh)

2,54 % en peso de tomate kétchup (Kühne)

20 2,54 % en peso de mostaza (Löwensenf extra)

2,54 % en peso de salsa de asado (Knorr)

0,51 % en peso de almidón de patata (Emsland)

0,41 % en peso de ácido benzoico

10,16 % en peso de margarina (Risso)

5,08 % en peso de yema de huevo (Wiesenhof Eifix)

Se evaluó el espacio interior de una máquina lavavajillas tras finalizar el programa de limpieza usando la mezcla de sustancias reales anterior con respecto a las intensidades de aroma y mal olor mediante 8 personas de experimentación en una escala de 1-10, significando 1 muy débil y 10 muy fuerte en cada caso tras 24, 48 y 72 h tras finalizar el programa de limpieza.

Los resultados están representados en la tabla 1.

Tabla 1: ensavo de olor

Draduata	Desificación (0/ on						
Producto	Dosificación (% en	intensidad					
	peso)	Λ			Malala		
		Aroma			Mal olor		
		24 h	48	72	24 h	48	72
			h	h		h	h
Somat Multi Gel	-	4,3	2,3	2,0	5,0	5,8	3,0
+ precursor de sustancia olorosa	0,2	6,8	4,8	2,5	1,0	3,5	2,5
de oxazolidina 1							
+ precursor de sustancia olorosa	0,2	6,6	4,8	1,5	3,0	3,0	1,5
de oxazolidina 2							
+ precursor de sustancia olorosa	0,2	3,6	2,5	2,5	1,0	5,5	2,5
de oxazolidina 3							
		1 ^{er}	2º ensayo		1 ^{er}	2º ensayo	
		ensayo		-	ensayo		·
Somat 10	-	5,0	6,0		7,0	5,0	
+ precursor de sustancia olorosa	0,15	6,0	6,0		3,0	2,0	
de oxazolidina 1							
+ precursor de sustancia olorosa	0,15	7,0	5,0		3,0	4,0	
de oxazolidina 2							
+ precursor de sustancia olorosa	0,15	6,0	5,0		4,0	2,0	
de oxazolidina 3							
Somat Deo Perls	-	4,5	4,0		7,0	6,5	
+ precursor de sustancia olorosa	30	7,0	7,0		5,0	5,5	
de oxazolidina 1		,-	, ,		-,-	- , -	
+ precursor de sustancia olorosa	26	5,0	5,5		6,0	6,0	
de oxazolidina 2	==	_,~	,,,		_,_	0,0	
+ precursor de sustancia olorosa	30	7,5	8,0		3,0	3,0	
de oxazolidina 3		. ,0	0,0		5,5	0,0	

Ha de reconocerse que las composiciones de ensayo de acuerdo con la invención proporcionaban un aroma que duraba mucho más tiempo y reducían más fuertemente los malos olores que las composiciones sin de acuerdo con la invención

REIVINDICACIONES

1. Agente para su uso en una máquina lavavajillas automática, caracterizado por que el agente contiene al menos un compuesto precursor de oxazolidina de una sustancia olorosa, que puede liberar un aldehído de sustancia olorosa o cetona de sustancia olorosa, y al menos una sustancia olorosa, en el que el al menos un compuesto precursor de oxazolidina de una sustancia olorosa, que puede liberar un aldehído de sustancia olorosa o cetona de sustancia olorosa, es un compuesto de fórmula

$$\begin{array}{c|c} R_2 & R_3 \\ O & R_4 \\ R & N & R_5 \\ R_1 & R_6 \end{array}$$

10

15

20

25

5

en la que

R se selecciona de alqu(en)ilo C_{6-24} sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, cicloalqu(en)ilo C_{6-24} sustituido o no sustituido, (hetero)arilo C_{6-24} sustituido o no sustituido y heterociclilo C_{6-24} sustituido o no sustituido;

 R^1 se selecciona de H, alquilo C_{1-10} sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, alquenilo C_{2-10} sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, cicloalqu(en)ilo C_{3-15} sustituido o no sustituido, (hetero)arilo C_{6-15} sustituido o no sustituido y heterociclilo C_{6-24} sustituido o no sustituido, o

R y R¹ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo de cicloalqu(en)ilo o heterociclilo de 3 a 10 miembros sustituido o no sustituido o un anillo de (hetero)arilo de 5-10 miembros;

 R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 independientemente entre sí se seleccionan de H, alquilo C_{1-10} sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, alquenilo C_{2-10} sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, cicloalqu(en)ilo C_{3-15} sustituido o no sustituido, (hetero)arilo C_{6-15} sustituido o no sustituido, heterociclilo C_{6-24} sustituido o no sustituido, -OH, - $(CH_2)_x$ - COR^7 , y - $(CR^{10}R^{11})_y$ ($CHR^{12}CHR^{13}O)_zR^{14}$, o en cada caso dos de R^2 , R^3 , R^4 y R^5 junto con el átomo de carbono al que están unidos/los átomos de carbono a

en cada caso dos de R², R³, R⁴ y R⁵ junto con el átomo de carbono al que están unidos/los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de cicloalqu(en)ilo o heterociclilo de 3 a 10 miembros sustituido o no sustituido o un anillo de (hetero)arilo de 5-10 miembros, o R² y R³ o R⁴ y R⁵ forman juntos un grupo carbonilo;

 R^7 se selecciona de -OH, -OR 8 , -N(R^9) $_2$, alquilo C_{1-22} sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, alquenilo C_{2-22} sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, cicloalqu(en)ilo C_{3-22} sustituido o no sustituido, (hetero)arilo C_{6-24} sustituido o no sustituido y heterociclilo C_{6-24} sustituido o no sustituido;

R⁸ se selecciona de H, alquilo C_{1-15} sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, alquenilo C_{2-22} sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, y M, siendo M un catión soluble en agua;

R⁹ se selecciona de H y alquilo C₁₋₆ sustituido o no sustituido, ramificado o lineal;

R¹⁰, R¹¹ y R¹² independientemente se seleccionan de H, -OH y alquilo C₁₋₄; o R¹⁰ y R¹¹ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo de cicloalqu(en)ilo o heterociclilo de 3 a 10 miembros sustituido o no sustituido, un anillo de (hetero)arilo de 5-10 miembros o un grupo carbonilo;

 R^{13} y R^{14} independientemente se seleccionan de H y alquilo C_{1-4} ;

x es un número entero de 0 a 22;

y es un número entero de 1 a 10; y

z es un número entero de 1 a 50; y

40

35

en el que la al menos una sustancia olorosa es un aldehído de sustancia olorosa o cetona de sustancia olorosa, que corresponde al aldehído o cetona de sustancia olorosa liberados del al menos un compuesto precursor de oxazolidina de una sustancia olorosa.

45 2. Agente según la reivindicación 1, caracterizado por que el compuesto precursor de oxazolidina de una sustancia olorosa, que puede liberar mediante hidrólisis un aldehído de sustancia olorosa o cetona de sustancia olorosa, comprende compuestos de fórmula

$$\begin{array}{c|c}
R_2 \\
R_3 \\
R_4 \\
R_5 \\
R_1 \\
R_6
\end{array}$$

50

en la que

R se selecciona de alqu(en)ilo C_{6-24} sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, cicloalqu(en)ilo C_{6-24} sustituido o no sustituido, (hetero)arilo C_{6-24} sustituido o no sustituido y heterociclilo C_{6-24} sustituido o no sustituido;

 R^1 se selecciona de H, alquilo C_{3-10} sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, alquenilo C_{4-10} sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, cicloalqu(en)ilo C_{3-15} sustituido o no sustituido, (hetero)arilo C_{6-15} sustituido o no sustituido y heterociclilo C_{6-24} sustituido o no sustituido, o

- R y R¹ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo de cicloalqu(en)ilo o heterociclilo de 3 a 10 miembros sustituido o no sustituido o un anillo de (hetero)arilo de 5-10 miembros;
- R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 independientemente entre sí se seleccionan de H, alquilo C_{3-10} sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, alquenilo C_{4-10} sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, cicloalqu(en)ilo C_{3-15} sustituido o no sustituido, (hetero)arilo C_{6-15} sustituido o no sustituido, heterociclilo C_{6-24} sustituido o no sustituido, -OH, $(CH_2)_x$ - COR^7 , y - $(CR^{10}R^{11})_y$ ($CHR^{12}CHR^{13}O)_z$ R¹⁴, o en cada caso dos de R^2 , R^3 , R^4 y R^5 junto con el átomo de carbono al que están unidos/los átomos de carbono a
- en cada caso dos de R², R³, R⁴ y R⁵ junto con el átomo de carbono al que están unidos/los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de cicloalqu(en)ilo o heterociclilo de 3 a 10 miembros sustituido o no sustituido o un anillo de (hetero)arilo de 5-10 miembros, o R² y R³ o R⁴ y R⁵ forman juntos un grupo carbonilo;
- 15 R^7 se selecciona de -OH, -OR 8 , -N(R^9)₂, alquilo C_{3-22} sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, alquenilo C_{4-22} sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, cicloalqu(en)ilo C_{3-22} sustituido o no sustituido, (hetero)arilo C_{6-24} sustituido o no sustituido y heterociclilo C_{6-24} sustituido o no sustituido;
 - R^8 se selecciona de H, alquilo C_{3-15} sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, alquenilo C_{4-22} sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, y M, siendo M un catión soluble en agua;
- 20 R⁹ se selecciona de H y alquilo C₃₋₆ sustituido o no sustituido, ramificado o lineal;
 - R¹⁰, R¹¹ y R¹² independientemente se seleccionan de H, -OH y alquilo C₁₋₄; o R¹⁰ y R¹¹ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo de cicloalqu(en)ilo o heterociclilo de 3 a 10 miembros sustituido o no sustituido, un anillo de (hetero)arilo de 5-10 miembros o un grupo carbonilo;
 - R¹³ y R¹⁴ independientemente se seleccionan de H y alquilo C₁₋₄;
- 25 x es un número entero de 0 a 22;

5

- y es un número entero de 1 a 10; y
- z es un número entero de 1 a 50.
- 3. Agente según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la relación molar de aldehído de sustancia olorosa y/o cetona de sustancia olorosa con respecto al correspondiente precursor de sustancia olorosa de oxazolidina asciende a de 20:1 a 1:20, preferentemente a de 10:1 a 1:10, aún más preferentemente a de 5:1 a 1:5, más preferentemente a de 3:1 a 1:3, aún más preferentemente a de 2:1 a 1:2 y en particular a de 1,2:1 a 1:1,2.
- 4. Agente según una de las reivindicaciones 1-3, caracterizado por que el aldehído de sustancia olorosa o cetona de sustancia olorosa se selecciona de adoxal (2,6,10-trimetil-9-undecenal), anisaldehído (4-metoxibenzaldehído), cimal (3-(4-isopropilfenil)-2-metilpropanal), etilvanilina, florhidral (3-(3-isopropilfenil)butanal]), helional (3-(3,4-metilendioxifenil)-2-metilpropanal), heliotropina, hidroxicitronelal, lauraldehído, liral (3- y 4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexen-1-carboxaldehído), metilnonilacetaldehído, lilial (3-(4-terc-butilfenil)-2-metilpropanal), fenilacetaldehído, undecilenaldehído, vanilina, 2,6,10-trimetil-9-undecenal, 3-dodecen-1-al, alfa-n-amilcinamaldehído, melonal (2,6-dimetil-5-heptenal), 2,4-dimetil-3-ciclohexen-1-carboxaldehído (triplal), 4-metoxibenzaldehído, benzaldehído, 3-(4-
- terc-butilfenil)-propanal, 2-metil-3-(para-metoxifenil)propanal, 2-metil-4-(2,6,6-timetil-2(1)-ciclohexen-1-il)butanal, 3-fenil-2-propenal, cis-/trans-3,7-dimetil-2,6-octadien-1-al, 3,7-dimetil-6-octen-1-al, [(3,7-dimetil-6-octenil)oxi]acetaldehído, 4-isopropilbencilaldehído, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-8,8-dimetil-2-naftaldehído, 2,4-dimetil-3-ciclohexen-1-carboxaldehído, 2-metil-3-(isopropilfenil)propanal, 1-decanal, 2,6-dimetil-5-heptenal, 4-
- 45 (triciclo[5.2.1.0(2,6)]-deciliden-8)-butanal, octahidro-4,7-metano-1H-indencarboxaldehído, 3-etoxi-4-hidroxibenzaldehído, para-etil-alfa,alfa-dimetilhidrocinamaldheído, alfa-metil-3,4-(metilendioxi)-hidrocinamaldheído, 3,4-metilendioxibenzaldehído, alfa-n-hexilcinamaldehído, m-cimeno-7-carboxaldehído, alfa-metilfenilacetaldehído, 7-hidroxi-3,7-dimetiloctanal, undecenal, 2,4,6-trimetil-3-ciclohexen-1-carboxaldehído, 4-(3)(4-metil-3-pentenil)-3-ciclohexencarboxaldehído, 1-dodecanal, 2,4-dimetilciclohexen-3-carboxaldehído, 4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-
- ciclohexen-1-carboxaldehído, 7-metoxi-3,7-dimetiloctan-1-al, 2-metilundecanal, 2-metildecanal, 1-nonanal, 1-octanal, 2,6,10-trimetil-5,9-undecadienal, 2-metil-3-(4-terc-butil)propanal, dihidrocinamaldheído, 1-metil-4-(4-metil-3-pentenil)-3-ciclohexen-1-carboxaldehído, 5- o 6-metoxihexahidro-4,7-metanindan-1- o -2-carboxaldehído, 3,7-dimetiloctan-1-al, 1-undecanal, 10-undecen-1-al, 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído, 1-metil-3-(4-metilpentil)-3-
- ciclohexencarboxaldehído, 7-hidroxi-3,7-dimetil-octanal, trans-4-decenal, 2,6-nonadienal, para-tolilacetaldehído, 4-metilfenilacetaldehído, 2-metil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-butenal, orto-metoxicinamaldehído, 3,5,6-trimetil-3-ciclohexencarboxaldehído, 3,7-dimetil-2-metilen-6-octenal, fenoxiacetaldehído, 5,9-dimetil-4,8-decadienal, peonia-aldehído (6,10-dimetil-3-oxa-5,9-undecadien-1-al), hexahidro-4,7-metanindan-1-carboxaldehído, 2-metiloctanal, alfametil-4-(1-metiletil)benzolacetaldehído, 6,6-dimetil-2-norpinen-2-propionaldehído, para-metilfenoxiacetaldehído, 2-metil-3-fenil-2-propen-1-al, 3,5,5-trimetilhexanal, hexahidro-8,8-dimetil-2-naftaldehído, 3-propilbiciclo[2.2.1]-hept-5-
- 60 en-2-carbaldehído, 9-decenal, 3-metil-5-fenil-1-pentanal, metilnonilacetaldehído, hexanal, trans-2-hexenal, metilbeta-naftilcetona, almizcle-indanona (1,2,3,5,6,7-hexahidro-1,1,2,3,3-pentametil-4H-inden-4-ona), tonalida (6-acetil-1,1,2,4,4,7-hexametiltetralina), alfa-damascona, beta-damascona, delta-damascona, iso-damascona, damascenona, metildihidrojasmonato, mentona, carvona, alcanfor, coavona (3,4,5,6,6-pentametilhept-3-en-2-ona), fencona, alfa-ionona, beta-ionona, gamma-metil-ionona, fleuramona (2-heptilciclopentanona), dihidrojasmona, cis-jasmona, 1-
- 65 (1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naftalenil)-etan-1-ona e isómeros de los mismos, metilcedrenilcetona, acetofenona, metilacetofenona, para-metoxiacetofenona, metil-beta-naftilcetona, bencilacetona, benzofenona, para-

hidroxifenilbutanona, cetona de apio (3-metil-5-propil-2-ciclohexenona), 6-isopropil-deca-hidro-2-naftona, dimetiloctenona, frescomenta (2-butan-2-ilciclohexan-1-ona), 4-(1-etoxivinil)-3,3,5,5-tetrametilciclohexanona, metilheptenona, 2-(2-(4-metil-3-ciclohexen-1-il)propil)ciclopen-tanona, 1-(p-menten-6(2)il)-1-propanona, 4-(4-hidroxi-2-acetil-3,3-dimetilnorbornano, 6,7-dihidro-1,1,2,3,3-pentametil-4(5H)indanona, 3-metoxifenil)-2-butanona, damascol, dulcinilo (4-(1,3-benzodioxol-5-il)butan-2-ona), hexalona (1-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-1,6-heptadien-(2-acetonaftona-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-2,3,8,8-tetrametilo), isociclemona Ε metilnonilcetona. metilciclocitrona, metillavendelcetona, orivona (4-terc-amilciclohexanona), 4-terc-butil ciclohexanona, delfona (2pentil ciclopentanona), muscona (CAS 541 -91 -3), neobutenona (1-(5,5-dimetil-1-ciclo-hexenil)pent-4-en-1-ona), plicatona (CAS 41724-19-0), veloutona (2,2,5-trimetil-5-pentilciclopentan-1-ona), 2,4,4,7-tetrametil-oct-6-en-3-ona, tetramerano (6,10-dimetilundecen-2-ona) y mezclas de los mismos, en particular de lilial, helional, anisaldehído, ciclamenaldehido, triplal, melonal, metilundecanal, undecanal, nonanal y octanal.

- 5. Agente según una de las reivindicaciones 1-4, caracterizado por que el agente contiene el al menos un compuesto precursor de oxazolidina de una sustancia olorosa con respecto al peso total del agente en cantidades del 0,01 % al 30 % en peso, en particular del 0,01 % al 25 % en peso, aún más preferentemente del 0,01 % al 10 % en peso.
- 6. Agente según una de las reivindicaciones 1-5, caracterizado por que el agente se selecciona de agentes lavavajillas a máquina, agentes para el cuidado para máquinas lavavajillas automáticas, abrillantadores y composiciones de perfume para máquinas lavavajillas automáticas.
- 7. Agente según una de las reivindicaciones 1-6, caracterizado por que
 - (1) el agente se encuentra en forma sólida o en forma líquida; y/o
 - (2) el agente se encuentra en forma de porciones previas; y/o
- 25 (3) el agente presenta varias composiciones separadas una de otra espacialmente, de las cuales al menos una composición se encuentra sólida y/o una composición se encuentra líquida, estando contenido el al menos un compuesto precursor de oxazolidina en al menos una de las composiciones; y/o
 - (4) el agente contiene al menos otra parte constituyente, preferentemente al menos dos partes constituyentes adicionales, seleccionadas del grupo que está constituido por sustancias soporte, tensioactivos, polímeros, agentes blanqueadores, activadores de blanqueo, catalizadores de blanqueo, enzimas, inhibidores de la corrosión, inhibidores de la corrosión de vidrio, coadyuvantes de disgregación y vehículos de perfume, en particular carbonato de sodio y/o polímeros de acrilato o copolímeros.
- 8. Procedimiento de lavado de la vajilla a máquina, caracterizado por que se usa un agente, en particular un agente lavavajillas a máquina, según una de las reivindicaciones 1-7.
 - 9. Uso de un compuesto precursor de oxazolidina de una sustancia olorosa, que puede liberar un aldehído o cetona de sustancia olorosa, o de un agente que contiene este compuesto precursor de oxazolidina de una sustancia olorosa, en el que el al menos un compuesto precursor de oxazolidina de una sustancia olorosa, que puede liberar un aldehído de sustancia olorosa o cetona de sustancia olorosa, es un compuesto de fórmula

$$\begin{array}{c|c}
R_2 & R_3 \\
O & R_4 \\
R_1 & R_6
\end{array}$$

en la que

5

10

15

20

30

40

45

50

55

R se selecciona de alqu(en)ilo C_{6-24} sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, cicloalqu(en)ilo C_{6-24} sustituido o no sustituido, (hetero)arilo C_{6-24} sustituido o no sustituido y heterociclilo C_{6-24} sustituido o no sustituido;

 R^1 se selecciona de H, alquilo C_{1-10} sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, alquenilo C_{2-10} sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, cicloalqu(en)ilo C_{3-15} sustituido o no sustituido, (hetero)arilo C_{6-15} sustituido o no sustituido y heterociclilo C_{6-24} sustituido o no sustituido, o

R y R¹ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo de cicloalqu(en)ilo o heterociclilo de 3 a 10 miembros sustituido o no sustituido o un anillo de (hetero)arilo de 5-10 miembros;

 R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 independientemente entre sí se seleccionan de H, alquilo C_{1-10} sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, alquenilo C_{2-10} sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, cicloalqu(en)ilo C_{3-15} sustituido o no sustituido, (hetero)arilo C_{6-15} sustituido o no sustituido, heterociclilo C_{6-24} sustituido o no sustituido, -OH, - $(CH_2)_x$ - COR^7 , y - $(CR^{10}R^{11})_y$ ($CHR^{12}CHR^{13}O)_zR^{14}$, o en cada caso dos de R^2 , R^3 , R^4 y R^5 junto con el átomo de carbono al que están unidos/los átomos de carbono a

en cada caso dos de R², R³, R⁴ y R⁵ junto con el átomo de carbono al que están unidos/los átomos de carbono a los que están unidos forman un anillo de cicloalqu(en)ilo o heterociclilo de 3 a 10 miembros sustituido o no sustituido o un anillo de (hetero)arilo de 5-10 miembros, o R² y R³ o R⁴ y R⁵ forman juntos un grupo carbonilo;

 R^7 se selecciona de -OH, -OR 8 , -N(R^9) $_2$, alquilo C_{1-22} sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, alquenilo C_{2-22} sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, cicloalqu(en)ilo C_{3-22} sustituido o no sustituido, (hetero)arilo C_{6-24} sustituido o no sustituido y heterociclilo C_{6-24} sustituido o no sustituido;

 R^8 se selecciona de H, alquilo C_{1-15} sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, alquenilo C_{2-22} sustituido o no sustituido, ramificado o lineal, y M, siendo M un catión soluble en agua;

R⁹ se selecciona de H y alquilo C₁₋₆ sustituido o no sustituido, ramificado o lineal;

R¹⁰, R¹¹ y R¹² independientemente se seleccionan de H, -OH y alquilo C₁₋₄; o R¹⁰ y R¹¹ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo de cicloalqu(en)ilo o heterociclilo de 3 a 10 miembros sustituido o no sustituido, un anillo de (hetero)arilo de 5-10 miembros o un grupo carbonilo;

10 R^{13} y R^{14} independientemente se seleccionan de H y alquilo C_{1-4} ;

x es un número entero de 0 a 22;

5

y es un número entero de 1 a 10; y

z es un número entero de 1 a 50

- 15 para la lucha contra o neutralización de malos olores en una máquina lavavajillas automática.
 - 10. Uso según la reivindicación 9, caracterizado por que el agente contiene al menos una sustancia olorosa.
- 11. Uso según la reivindicación 10, caracterizado por que el agente es un agente según una de las reivindicaciones 20 1 a 7.