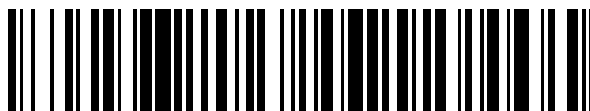


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 675 196**

51 Int. Cl.:

C11D 1/72 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.02.2015** **PCT/EP2015/052296**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.08.2015** **WO15118009**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.02.2015** **E 15702493 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018** **EP 3102657**

54 Título: **Agente de limpieza previamente dividido en porciones**

30 Prioridad:

06.02.2014 DE 102014202225

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

09.07.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BLANK, VOLKER;
WRUBBEL, NOELLE;
HUTMACHER, MARTINA;
SUNDER, MATTHIAS;
PEGELow, ULRICH;
KURTH, OLIVER y
DRIESCH, VON DEN KARL-JOSEF

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 675 196 T3

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

DESCRIPCIÓN

Agente de limpieza previamente dividido en porciones

- 5 La presente invención se refiere a agentes de limpieza previamente divididos en porciones, En particular agentes para el lavado a máquina de la vajilla y a su uso.

10 Los agentes de limpieza para superficies duras, Tales como por ejemplo agentes para el lavado de la vajilla, están disponibles para el consumidor en una pluralidad de formas de presentación. Aparte de los agentes sólidos tradicionales, en los últimos tiempos adquieren cada vez más importancia los agentes 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 limpieza, en particular también en programas de lavado cortos de la vajilla y a bajas temperaturas.

- 15 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.

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 de lavado de la vajilla de varias fases, que aúna las ventajas que se han mencionado anteriormente de composiciones sólidas y líquidas, a una forma de presentación previamente dividida en porciones, es razonable el uso de láminas solubles en agua en forma de bolsas o cuerpos conformados de varias cámaras, en particular aquellos de material soluble en agua, tal como por ejemplo contenedores de PVA, producidos mediante molde por inyección.

25 Las porciones de una dosis, en particular bolsas solubles en agua o cuerpos conformados de varias cámaras de material soluble en agua, por tanto disfrutan de una popularidad creciente por parte del consumidor debido a que el consumidor ya no se pone en contacto con la composición química, y también debido al aspecto atractivo de las bolsas. Por tanto, para el consumidor es molesto que las bolsas pierdan su aspecto atractivo.

30 Los agentes para el lavado de la vajilla automáticos multifuncionales ahorran al usuario el empleo por separado de agente de aclarado y el rellenado de la reserva de sal en el lavavajillas. En sus formulaciones se emplean, aparte de los tensioactivos adecuados, también determinados soportes, que consiguen un buen resultado de aclarado y contrarresta la formación de depósitos incluso en caso de una mayor dureza del agua.

35 Los lavavajillas modernos prevén para la dosificación de productos de limpieza una cámara de dosificación, que se abre automáticamente durante el programa de lavado y libera el producto. No obstante, el tamaño de la cámara de dosificación está limitado en su capacidad

40 Para un buen rendimiento de limpieza se deben poner a disposición no obstante suficientes cantidades de distintos bloques funcionales de la formulación de agente del lavado de la vajilla tales como soportes, alcalinidad, enzimas, tensioactivos, etc. Esto significa que se debe aprovechar de forma óptima el volumen disponible de la cámara de dosificación para generar una cantidad suficiente de las sustancias activas y, por tanto, un buen rendimiento de limpieza.

45 Para esto se deben incorporar cantidades mayores de sustancias sólidas, en particular de polímeros granulados, en los agentes. En el caso de agentes líquidos, en particular pobres en agua, preferentemente sin agua aparecen en este caso problemas con la separación de fases.

50 En particular, cuando tales polímeros granulados que se pueden incorporar de forma sencilla en productos que contienen agua se incorporan en tales agentes pobres en agua a sin agua, por norma general sedimentan estos componentes sólidos y dejan un aspecto no satisfactorio, que los consumidores asocian con frecuencia con una pérdida de eficacia del agente

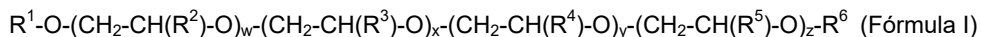
55 Además, en tales sistemas pobres en agua también se emplean con frecuencia grandes cantidades de tensioactivos para el rendimiento de limpieza y en particular para un rendimiento de aclarado bueno.

60 Aparte de los tensioactivos líquidos a de 25 a 30° C, se emplean también tensioactivos cerosos y sólidos, que conducen a una separación de fases dentro de los agentes pobres en agua, separándose el agente en dos fases líquidas.

65 El objetivo de la presente invención era facilitar un agente de limpieza previamente dividido en porciones, en particular un agente para el lavado de la vajilla, preferentemente un agente para el lavado a máquina de la vajilla, en particular un agente de varias fases, con al menos una fase líquida y al menos una sólida, de forma particularmente preferente en forma de polvo, que quepa en la cámara de aclarado de lavavajillas y muestre a pesar de esto un buen rendimiento de limpieza.

Este objetivo se ha resuelto mediante un agente de limpieza previamente dividido en porciones, tal como se define en la reivindicación 1. Los polialquilenglicoles están seleccionados de polietilenglicoles, polipropilenglicoles y polialquilenglicoles con polímeros mixtos alternantes, distribuidos estadísticamente o de tipo bloques de etilenglicol y propilenglicol, en particular polietilenglicoles.

Preferentemente, la fase líquida o las fases líquidas de los agentes de limpieza de acuerdo con la invención contiene o contienen un polialquilenglicol, que está seleccionado de los polialquilenglicoles de acuerdo con la fórmula (I)



Con

$R^1 =, R^6 =;$ R^2, R^3, R^4, R^5 , seleccionados en cada caso independientemente de H, $-CH_3$, y w, x, y, Z = 1 a 50

De acuerdo con una forma de realización muy particular están contenidos en la fase líquida entre el 4 y el 10% en peso, en particular entre 5,3 y el 8% en peso (con respecto al peso de la única fase líquida) de polialquilenglicoles, en particular aquellos de la fórmula (i) con los restos que se han mencionado anteriormente, con un peso molecular medio entre aproximadamente 1500 y aproximadamente 8000, en particular entre aproximadamente 2000 y aproximadamente 6000, en particular entre aproximadamente 3000 y aproximadamente 4500. En particular están contenidos polietilenglicoles, en particular polietilenglicoles con un peso molecular medio alrededor de aproximadamente 4000 (= INCI: PEG 4000), en la cantidad mencionada. Además pueden estar contenidos otros polietilenglicoles con otros pesos moleculares.

En particular en agentes de limpieza, en particular en aquellos que contienen solo cantidades reducidas de fosfato o que en esencia están exentos de fosfatos, adicionalmente a los soportes que contienen fosfatos y/o si un fosfato se tienen que emplear también soportes para garantizar una complejación suficientemente elevada de cationes divalentes del agua de lavado usada, por norma general, agua de grifo habitual del lugar, que dejan por lo demás depósitos sobre la vajilla.

Los polímeros, con soportes que contienen policarboxilato, por norma general se comercializan como preparaciones acuosas. Por tanto, en los agentes para el lavado a máquina de la vajilla acuosos por norma general se formulan directamente en los agentes de limpieza acuosos. Si se deben emplear en formulaciones sólidas, en primer lugar se deben secar con un gasto de tiempo y energía y a continuación formularse como granulado. Entonces son particularmente adecuados para productos sólidos, en particular granulados. Para el empleo en agentes de limpieza líquidos en esencia sin agua o no acuosos, en particular en agentes para el lavado a máquina de la vajilla, las separaciones acuosas de los soportes no son adecuadas a causa del elevado aporte de agua.

En un agente de limpieza previamente dividido en porciones de varias fases, en particular en un agente para el lavado a máquina de la vajilla, que contiene al menos una fase sólida y una líquida, que está optimizado con respecto a las dimensiones de la cámara de dosificación en lavaplatos, si se desea emplear componentes que contienen policarboxilatos poliméricos y/o polímeros que contienen grupos ácido sulfónico en agentes de limpieza líquidos, en particular agentes para el lavado a máquina de la vajilla líquidos que están esencialmente exentos de agua, los componentes sólidos deben estar presentes distribuidos finamente (como dispersión) en una matriz orgánica y permanecer también estables en el almacenamiento en la dispersión y no deben sedimentar.

Lo mejor es que en tales formulaciones líquidas que están esencialmente exentas de agua se empleen los componentes que contienen policarboxilato secos (liberados de agua) y/o los polímeros que contienen grupos ácido sulfónico en forma finamente molida.

El agente de limpieza de acuerdo con la invención, en particular el agente para lavado a máquina de la vajilla, contiene en total entre 0,5% en peso y el 30% en peso, preferentemente del 1 al 20 % en peso, En particular del 2 al 10% en peso (con respecto al peso total del agente) de policarboxilatos poliméricos o copoliméricos o polímeros que contienen grupos ácido sulfónico. En particular contiene en total entre 0,5% en peso y el 30% en peso, preferentemente del 1 al 20 % en peso, En particular del 2 al 10% en peso (con respecto al peso total del agente) de policarboxilatos (co-) poliméricos y polímeros que contienen grupos ácido sulfónico.

La fase sólida (o las fases sólidas) del agente de limpieza de acuerdo con la invención en particular del agente para lavado a máquina de la vajilla, contiene menos del 10% en peso, preferentemente menos del 5% en peso, en particular menos del 3 % en peso (con respecto al peso de la fase sólida), de policarboxilatos poliméricos o copoliméricos.

La fase sólida (o las fases sólidas) del agente de limpieza de acuerdo con la invención en particular del agente para lavado a máquina de la vajilla, contiene menos del 10% en peso, preferentemente menos del 5% en peso, en particular menos del 3 % en peso (con respecto al peso de la fase sólida), de polímeros que contienen grupos ácido sulfónico.

Preferentemente, la fase sólida (o las fases sólidas) del agente de limpieza de acuerdo con la invención en particular del agente para lavado a máquina de la vajilla contiene menos del 10% en peso preferentemente menos del 5% en peso, en particular menos del 3 % en peso (con respecto al peso de la fase sólida), de policarboxilatos poliméricos o copoliméricos y polímeros que contienen grupos ácido sulfónico.

Los policarboxilatos poliméricos o copoliméricos de acuerdo con la invención son adecuados como soportes, estos son, por ejemplo, las sales de metal alcalino del poli (ácido acrílico) o de poli (ácido metacrílico), por ejemplo aquellos con una masa molecular relativa de 500 a 70000 g/mol. El poliácrito o los poliácritos se emplean en este caso en particular en una forma (sólida) secada, de forma particularmente preferente secada y granulada, pudiendo estar la misma opcionalmente además también molida.

Los polímeros adecuados son en particular poliácritos, que presentan preferentemente una masa molecular de 1000 a 20000, en particular de 2000 a 10000 g/mol. A causa de su mayor solubilidad pueden preferirse de este grupo a su vez los poliácritos de cadena corta, que presentan masas molares de 2000 a 10000 g/mol, y de forma particularmente preferente de 3000 a 5000 g/mol.

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

No se deben interpretar como policarboxilatos poliméricos en el sentido de la invención los poli(ácido carboxílicos) (ácidos carboxílicos con más de una función carboxilato) en forma monomérica.

En particular, por ello no se ha de entender aquellos poli(ácidos carboxílicos), tal como están descritos de forma detallada más adelante como cosoportes orgánicos y pueden estar contenidos de acuerdo con la invención tanto en la/las fases líquidas como en la/las fases sólidas (es decir, no están comprendidos en las indicaciones de cantidades mencionadas para policarboxilatos poliméricos y por tanto no se tienen en cuenta para las limitaciones de cantidades).

Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención pueden contener además un polímero que contiene grupos ácido sulfónico (denominado en lo sucesivo también sulfopolímero). La proporción en peso del sulfopolímero en el peso total del agente de limpieza de acuerdo con la invención asciende preferentemente a del 0,1 al 20 % en peso, en particular del 0,5 al 18 % en peso, preferentemente del 1,0 al 15% en peso, de forma muy particularmente preferente del 2,0 al 14 % en peso, en particular del 4 al 14 % en peso, sobre todo del 4,5 al 12 % en peso. El sulfopolímero en el presente documento se emplea de una forma (sólida) secada, de forma particularmente preferente secada y granulada,, pudiendo estar la misma opcionalmente además también molida.

Como sulfopolímero se usa 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.

Los polisulfonatos copoliméricos preferentes contienen, además de monómero/s que contiene/n grupos del ácido sulfónico, al menos un monómero del grupo de los ácidos carboxílicos insaturados.

Como ácido/s carboxílico/s insaturado/s se usa/n con especial preferencia ácidos carboxílicos insaturados de fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la que R^1 a R^3 independientemente entre sí representan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno de cadena lineal o ramificado, mono- o poliinsaturado con 2 a 12 átomos de carbono, con -NH₂, restos alquilo o alqueno sustituidos con -OH o -COOH tal como se ha definido anteriormente o -COOH o -COOR⁴, en la que R^4 es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono.

Son ácidos carboxílicos insaturados en particular preferentes ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido alfa-cloroacrílico ácido alfa-cianoacrílico ácido crotónico, ácido alfa-fenil-acrílico ácido maleico, anhídrido del ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido metilenmalónico, ácido sórbico, ácido cinámico o sus mezclas. Pueden usarse evidentemente también los ácidos dicarboxílicos insaturados.

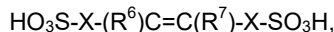
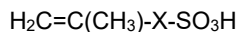
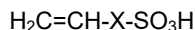
En los monómeros que contienen grupos ácido sulfónico se prefieren aquellos de fórmula



en la que R^5 a R^7 independientemente entre sí representan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno de cadena lineal o ramificado, mono- o poliinsaturado con 2 a 12 átomos de carbono, con -NH₂, restos alquilo o alqueno sustituidos con -OH o -COOH tal

como se ha definido anteriormente o $-\text{COOH}$ o $-\text{COOR}^4$, en la que R^4 es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono, y representando X un grupo espaciador presente opcionalmente, que está seleccionado de $-(\text{CH}_2)_n-$ con $n = 0$ a 4, $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_k-$ con $k = 1$ a 6, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ y $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$.

Entre estos monómeros se prefieren los de fórmulas



en las que R^6 y R^7 independientemente entre sí están seleccionados de $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ y $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ y X representa un grupo espaciador presente opcionalmente, que está seleccionado de $-(\text{CH}_2)_n-$ con $n = 0$ a 4, $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_k-$ con $k = 1$ a 6, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ y $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$.

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

En los polímeros pueden estar presentes los grupos del ácido sulfónico completamente o parcialmente en forma neutralizada, es decir que el átomo de hidrógeno ácido del grupo 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 del ácido sulfónico parcial o completamente neutralizados se prefiere de acuerdo con la invención.

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

La masa molar de los copolímeros sulfónicos usados preferentemente de acuerdo con la invención puede variarse para adaptar las propiedades de los polímeros al fin de uso deseado. Los agentes de limpieza preferentes están caracterizados por que los copolímeros presentan masas molares de 2000 a 200.000 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, aparte de monómero que contiene grupos carboxilo y monómero que contiene grupos ácido sulfónico, comprenden además al menos un monómero no iónico, preferentemente hidrófobo. Mediante el uso de estos polímeros modificados hidrófobamente pudo mejorarse en particular el rendimiento de aclarado de agentes 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 usan preferentemente monómeros de fórmula general $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)-\text{X}-\text{R}^4$, en la que R^1 a R^3 independientemente entre sí representan $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$ o $-\text{C}_2\text{H}_5$, X representa un grupo espaciador presente opcionalmente, que está seleccionado de $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ y $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$, y R^4 se refiere a un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con 1 a 22 átomos de carbono o un resto insaturado preferentemente aromático con 6 a 22 átomos de carbono.

Son monómeros no iónicos en particular preferentes buteno, isobuteno, penteno, 3-metilbuteno, 2-metilbuteno, ciclopenteno, hexeno, hexen-1, 2-metilpenten-1, 3-metilpenten-1, ciclohexeno, metilciclopenteno, ciclohepteno, metilciclohexeno, 2,4,4-trimetilpenteno-1, 2,4,4-trimetilpenteno-2, 2,3-dimetilhexeno-1, 2,4-dimetilhexeno-1, 2,5-dimetilhexeno-1, 3,5-dimetilhexeno-1, 4,4-dimetilhexano-1, etilciclohexina, 1-octeno, alfa-olefinas con 10 o más átomos de carbono tal como por ejemplo 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y C22-alfa-olefina, 2-estireno, alfa-metilestireno 3-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 1-vinilnaftalina, 2-vinilnaftalina, éster metílico del ácido acrílico, éster etílico del ácido acrílico, éster propílico del ácido acrílico, éster butílico del ácido acrílico, éster pentílico del ácido acrílico, éster hexílico del ácido

acrílico, éster metílico del ácido metacrílico, N-(metil)acrilamida, éster 2-etilhexílico del ácido acrílico, éster 2-etilhexílico del ácido metacrílico, N-(2-etilhexil)acrilamida, éster octílico del ácido acrílico, éster octílico del ácido metacrílico, N-(octil)acrilamida, éster laurílico del ácido acrílico, éster laurílico del ácido metacrílico, N-(lauril)acrilamida, éster estearílico del ácido acrílico, éster estearílico del ácido metacrílico, N-(estearil)acrilamida, éster behenílico del ácido acrílico, éster behenílico del ácido metacrílico y N-(behenil)acrilamida o sus mezclas.

La distribución de monómeros de los copolímeros usados preferentemente de acuerdo con la invención, modificados hidrófobamente, asciende referido al monómero que contiene grupos del ácido sulfónico, el monómero hidrófobo y el monómero que contiene grupos del ácido carboxílico preferentemente en cada caso del 5 al 80 % en peso, de manera particularmente preferente asciende la proporción del monómero que contiene grupos del ácido sulfónico y del monómero hidrófobo en cada caso a del 5 al 30 % en peso y la proporción del monómero que contiene grupos del ácido carboxílico a del 60 al 80 % en peso, los monómeros están seleccionados en este caso preferentemente de los mencionados anteriormente. En la fase líquida están contenidos entre 5% en peso y el 55% en peso, preferentemente el 10 y el 45% en peso, en particular el 20 y el 38% en peso (con respecto al peso de la fase líquida) de policarboxilatos poliméricos o copoliméricos y/o polímeros que contienen grupos ácido sulfónico, en particular ácido acrílico y sulfopolímeros.

Como sustancias de cosoporte orgánicas caben mencionarse en particular policarboxilatos/ácidos policarboxílicos, ácido aspártico, poliacetales, dextrinas, otros cosoportes orgánicos así como fosfonatos. Estas clases de sustancia se describen a continuación.

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

Otra clase importante de las sustancias adyuvantes se representa por los ácidos aminocarboxílicos y/o sus sales. Son representantes particularmente preferentes de esta clase el ácido metilglucindiacético (MGDA) o sus sales, así como el ácido glutanmindiacético (GLDA) o sus sales o ácido etilendiamindiacético o sus sales (EDDS). Así mismo son adecuados el ácido iminodisuccínico (IDS) y ácido iminodiacético (IDA) Los ácidos aminocarboxílicos y sus sales se pueden emplear junto con las sustancias adyuvantes que se han mencionado anteriormente, en particular también con las sustancias adyuvantes sin fosfato.

En particular se prefiere el empleo de MGDA o GLDA o sus sales. A este respecto se emplea en particular MGDA. El MGDA se puede emplear preferentemente como granulado, y de forma regularmente preferente en la fase sólida. A este respecto, se prefieren en particular aquellos granulados de MGDA que contienen en la medida de lo posible poca agua y/o que presentan una hidrosopicidad pequeña.

Es particularmente preferente el empleo de MGDA o de sus sales en una cantidad total de 3 al 50% de peso con respecto al peso total del agente de limpieza.

Los agentes de limpieza pueden contener como sustancia ayudante en particular también fosfonatos. Como compuesto de fosfonato se usa preferentemente un fosfonato de hidroxialcano y/o de aminoalcano. Entre los fosfonatos de hidroxialcano tiene especial importancia el 1,1-difosfonato de 1-hidroxietano (HEDP). Como fosfonatos de aminoalcano se consideran preferentemente fosfonato de etilendiamintetrametileno (EDTMP), fosfonato de dietilentriaminpentametileno (DTPMP) así como sus homólogos superiores. Los componentes que contienen fosfonato están contenidos en los agentes preferentemente en cantidades de 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 limpieza.

Con respecto a la proporción de la unidad de fosfonato (independientemente de la proporción de hidroxialcano y/o aminoalcano), los agentes de acuerdo con la invención contienen de 0,01 al 25% en peso, preferentemente del 5 al 20 % en peso, del 8 al 15% en peso de fosfonato (en cada caso con respecto al peso total del agente). De acuerdo con la invención, los fosfonatos están contenidos preferentemente en la o las fases sólidas.

«En esencia libre de agua», como se usa en el presente documento, significa que una composición contiene menos del 7 % en peso, en particular menos del 5 % en peso, preferentemente menos del 3% en peso de forma particularmente preferente menos del 1 % en peso de agua. 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.

De acuerdo con la invención, la fase líquida está "en esencia libre de agua", esto significa que la fase líquida contiene menos del 7% en peso, en particular menos del 5 % en peso, preferentemente menos del 3% en peso de

forma particularmente preferente menos del 1 % en peso de agua. 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.

5 En particular todas las fases líquidas y todas las fases sólidas del agente de limpieza de acuerdo con la invención están «en esencia libres de agua», es decir, cada una de las fases individuales contiene en cada caso menos del 7% en peso, en particular menos del 5 % en peso, preferentemente menos del 3% en peso, de forma particularmente preferente menos del 1% en peso de agua (en cada caso con respecto al peso total de la respectiva fase).

10 "Líquido", tal como se usa en el presente documento en relación con el agente de limpieza de acuerdo con la invención, incluye todas las composiciones fluidas y abarca en particular también geles y composiciones pastosas. En particular, la expresión incluye también líquidos no newtonianos que poseen un límite de flujo.

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

15 «sólido», tal como se usa en el presente documento en relación con el agente de limpieza de acuerdo con la invención, incluye todas las composiciones sólidas y comprende en particular composiciones en forma de polvo, granuladas, amorfas, comprimidas, en particular prensadas, en forma de pastillas. A este respecto, las composiciones en forma de polvo pueden contener también aparte de constituyentes en forma de polvo en parte también granulados.

20 El agente de limpieza está presente en un envase soluble en agua.

El envase soluble en agua permite a este respecto una división en porciones del agente de limpieza. La cantidad de agente de limpieza en el envase para porciones asciende preferentemente a de 5 a 50 g, de manera particularmente preferente de 10 a 30 g, sobre todo de 15 a 25 g.

25 Preferentemente, a este respecto se trata de una porción única, a este respecto el agente de limpieza está presente preferentemente en una cantidad suficiente para la realización de la limpieza, en el caso de agentes para el lavado a máquina de la vajilla en particular un ciclo o un paso completo del programa de un lavavajillas).

30 El agente de limpieza de acuerdo con la invención comprende preferentemente al menos una fase sólida, preferentemente en forma de polvo y al menos una fase líquida.

35 A este respecto se prefiere en particular, que el envase soluble en agua presente al menos dos o más compartimentos (cámaras) separados entre sí en el espacio, en los que se cargan separadas en el espacio al menos una fase sólida preferentemente en forma de polvo, y al menos una fase líquida.

40 En particular, son adecuadas bolsas de dos cámaras o cuerpos conformados de dos cámaras, que contienen una fase sólida y una líquida en el compartimentos independientes.

Además, son adecuados en particular envases de varias cámaras (bolsas de varias cámaras o cuerpos conformados de varias cámaras), que contienen en al menos uno de los compartimentos separados una fase en forma de polvo y en al menos otro compartimento una fase líquida. Por fase se entiende en el presente documento una composición (parcial) de agente de limpieza, que en combinación con el o las otras fases da un agente de limpieza en particular un agente para lavado a máquina de la vajilla.

45 El agente de limpieza de acuerdo con la invención, en particular el agente para lavado a máquina de la vajilla, también puede estar presente en un envase soluble en agua, que contiene en particular más de dos, cinco o seis compartimentos. es decir por ejemplo tres, cuatro, cinco o seis compartimentos,

50 Preferentemente, el envase contiene dos, tres o más cámaras (compartimentos), estando llenas una, dos o varias de estas cámaras con fases líquidas que preferentemente son distintas entre sí y que presentan en particular uno o varios ingredientes distintos unos de otros.

55 Se prefieren agentes de limpieza previamente divididos en porciones, en los que el envase soluble en agua adicionalmente a una, dos o más fases líquidas, incluye una, dos o más cámaras (compartimentos) con fases sólidas. Cuando están previstas dos o más fases sólidas, se prefiere que las mismas tengan composición diferente y/o presenten otra forma sólida.

60 En particular se prefieren agentes de limpieza previamente divididos en porciones, que presentan al menos una fase sólida, de la misma preferentemente al menos una forma de polvo y al menos una fase líquida en compartimentos separados.

65 Además se prefieren agentes de limpieza previamente divididos en porciones, que presentan al menos una fase sólida, de la misma preferentemente al menos una forma de polvo y al menos una fase líquida en compartimentos separados.

También puede ser preferente que el agente de limpieza previamente dividido en porciones presente dos o más fases sólidas, de las mismas al menos una en forma de polvo y al menos una comprimida y al menos una, también dos, tres o más fases líquidas en compartimentos en cada caso separados.

- 5 Además se prefiere que el agente de limpieza previamente dividido en porciones, en particular en una bolsa de varias cámaras contenga una fase sólida, una en forma de polvo diferente de la misma y dos líquidas en compartimentos en cada caso separados.

- 10 La al menos una fase líquida en el agente de limpieza de acuerdo con la invención de acuerdo con una forma de realización preferente en esencia está libre de componentes orgánicos, que presentan un peso molecular promedio de menos de 175 g/mol, preferentemente de menos de 150 g/mol.

- 15 En esencia libre de componentes orgánicos, que presentan un peso molecular promedio de menos de 175 g/mol, preferentemente de menos de 150 g/mol, significa que en la fase líquida (en el caso de varias fases líquidas en cada fase líquida individual) en cada caso está contenidos menos del 5% del peso, preferentemente menos del 3% del peso de tales compuestos orgánicos, que presentan un peso molecular promedio de menos de 175 g/mol, preferentemente de menos de 150 g/mol. En particular de acuerdo con la invención se debe evitar la presencia de disolventes orgánicos habitualmente de cadena corta, que presentan un peso molecular promedio de menos de 175 g/mol, tales como por ejemplo dipropilenglicoldimetileter, preferentemente de menos de 150 g/mol, tales como decano, octano, dipropilenglicoles, glicerina, proparodioles, monoetanolamina, dietanolamina, que tienen una tendencia particularmente intensa a una migración entre los compartimentos.

- 25 En la (o en las fases líquidas) los componentes orgánicos mencionados, preferentemente de disolventes orgánicos, que presentan un peso molecular promedio de menos de 175 g/mol, preferentemente de menos de 150 g/mol, deben estar contenidos en cada caso solo en una proporción de cantidades de menos del 5% en peso, preferentemente menos del 3% en peso (en cada caso con respecto a la composición de la fase líquida individual).

- 30 La proporción total de los componentes orgánicos contenidos en la fase líquida o en las fases líquidas, preferentemente de disolventes orgánicos, que presentan un peso molecular promedio de menos de 175 g/mol, preferentemente de menos de 150 g/mol, asciende como máximo al 20% del peso (con respecto al peso total de la fase líquida individual).

- 35 Si el agente de limpieza previamente dividido en porciones, en particular el agente para lavado a máquina de la vajilla, comprende varias fases líquidas en compartimentos separados, de acuerdo con la invención es muy particularmente preferente que cada una de las fases líquidas esté en esencia libre de componentes orgánicos que presentan un peso molecular promedio de menos de 175 g/mol, preferentemente de menos de 150 g/mol, (a excepción de los componentes mencionados en a), ya que de lo contrario se produce una migración de los componentes entre las fases líquidas individuales en los compartimentos separados.

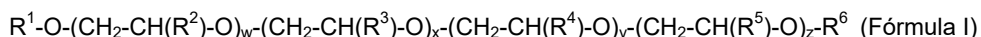
- 40 De acuerdo con una forma de realización preferente, la fase líquida (las fases líquidas) del agente de limpieza de acuerdo con la invención, en particular del agente para lavado a máquina de la vajilla, en esencia está o están libres de componentes orgánicos, que presentan un peso molecular promedio de menos de 175 g/mol, preferentemente de menos de 150 g/mol, y a 20°C y 1 bar son líquidos.

- 45 De acuerdo con una forma de realización preferente, en la fase líquida está contenido al menos un tensioactivo no iónico, que se presenta de forma líquida a 20° C y 1 bar, preferentemente en cantidades entre el 5 y el 60% en peso, en particular entre el 8 y el 40% en peso, preferentemente entre el 10 y el 30% en peso (con respecto al peso de la fase líquida).

- 50 De acuerdo con una forma de realización preferente, en la fase líquida está contenido al menos un tensioactivo no iónico, que se presenta en forma cética o sólida a 20° C y 1 bar, preferentemente en cantidades entre el 5 y el 60% en peso, en particular entre el 10 y el 50% en peso, preferentemente entre el 15 y el 30% en peso (con respecto al peso de la fase líquida).

- 55 En particular se prefiere que al menos un tensioactivo no iónico, que se presenta de forma líquida a 20° C y 1 bar, y al menos un tensioactivo no iónico, que se presenta en forma cética o sólida a 20° C y 1 bar, se empleen conjuntamente las cantidades que se han indicado anteriormente.

- 60 Preferentemente, los agentes de limpieza previamente divididos en porciones de acuerdo con la invención, en particular el agente para lavado a máquina de la vajilla, en la fase líquida, en una de las fases líquidas, en particular en todas las fases líquidas, adicionalmente al menos un, preferentemente dos, tres, cuatro o más componentes alcoxilados de acuerdo con la fórmula I



- 65 en la que

R¹ está seleccionado de un -H -CH₃, un resto alquilo o alquenilo C₂₋₂₄ de cadena lineal o ramificado, saturado o mono o poliinsaturado;

R², R³, R⁴, R⁵ independientemente entre sí está seleccionado de -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, CH(CH₃)₂, preferentemente -H o -CH₃;

R⁶ está seleccionado de un -H -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂-CH₂-CH₂CH₃, -CH₂CH(CH₃)₂, -C(CH₃)₃, alquilo o alquenilo C₅₋₂₄ así como -CH₂CH(OH)R⁷ con R⁷ se refiere a un resto alquilo o alquenilo C₆₋₂₆ de cadena lineal o ramificado, saturado o mono o poliinsaturado;

y

w, x, y, z en cada caso independientemente entre sí pueden adoptar valores de 1 a 120 y en la que x, y y/o z puede ser = 0

La fase líquida o las fases líquidas de los agentes de limpieza de acuerdo con la invención contienen al menos un componente de acuerdo con a).

De acuerdo con una forma de realización preferente, en la fase líquida está contenido adicionalmente al menos un polialquilenglicol preferentemente polietilenglicoles o polipropilenglicoles, en particular polietilenglicoles con un peso molecular medio entre 150 y 1000, preferentemente de 200 a 800, en particular entre 300 y 600, por ejemplo de 400.

Se prefiere en particular que el polialquilenglicol adicional esté contenido en una cantidad de 10 al 40% en peso, preferentemente del 15 al 35% en peso, en particular (con respecto al peso de la fase líquida).

En particular se prefiere en particular cuando la fase líquida (las fases líquidas) sea al menos un polialquilenglicol, preferentemente al menos un polietilenglicol (PEG), que presenta un peso molecular medio entre 2000 y 6000 g/mol, en particular un PEG con un peso molecular medio de aproximadamente PEG 4000 (INCI: PEG 4000).

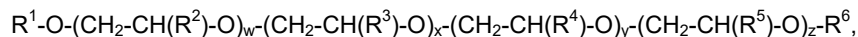
En particular se prefiere que la fase líquida (las fases líquidas) presenten un PEG con un peso molecular medio de aproximadamente 400, particularmente en cantidades de 15 al 35% en peso y un PEG con un peso molecular medio de aproximadamente 4000, en particular en cantidades de 4 al 10% en peso (en cada caso con respecto a la cantidad en la fase líquida).

En la fórmula (I) que se ha mencionado anteriormente se pueden incluir también una gran parte de los tensioactivos no iónicos. Preferentemente se emplean tensioactivos no iónicos alcoxilados de débil formación de espuma, preferentemente sobre todo tensioactivos no iónicos de débil formación de espuma etoxilados. En formas de realización preferentes. los agentes para el lavado a máquina de la vajilla contienen tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados.

De acuerdo con otra forma de realización preferente, el agente de limpieza de acuerdo con la invención en la fase líquida contiene al menos un tensioactivo no iónico En particular seleccionado tensioactivos de acuerdo con la Fórmula (I).

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.

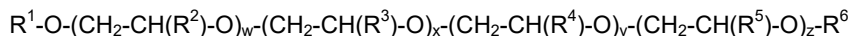
Como tensioactivos no iónicos particularmente preferentes se emplean tensioactivos no iónicos de débil formación de espuma, que presentan unidades alternantes de óxido de etileno y de óxido de alqueno. Entre los mismos se prefieren a su vez tensioactivos con bloques de OE-OA-OE-OA, estando unidos en 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 (I)



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, R³, R⁴, R⁵ en cada caso igual -H; cada grupo de R³ o R⁵ 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.

Otros tensioactivos no iónicos preferentes en este caso son aquellos de la fórmula general



5 Con

- R^1 se refiere a H o a un resto hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono;
- R^2, R^3, R^4, R^5 independientemente entre sí está seleccionado de -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, CH(CH₃)₂, preferentemente -H o -CH₃;
- 10 - R^6 está seleccionado de -CH₂CH(OH)R⁷

con R^7 se refiere a un resto alquilo o alqueno C₆₋₂₆ de cadena lineal o ramificado, saturado o mono o poliinsaturado;

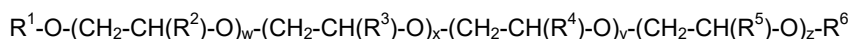
y

15 w, x, y y z representan valores entre 1 y 120, donde x, y y/o z también 0.

Con estos tensioactivos, a continuación denominados también "hidroxiéteres mixtos", se puede mejorar claramente el rendimiento de limpieza de las preparaciones 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

20

Ha resultado ser particularmente eficaces finalmente los tensioactivos no iónicos de la Fórmula general (I)



25

Con

- R^1 se refiere un resto hidrocarburo lineal o ramificado con de 2 a 26 átomos de carbono;
- $R^2=H$,
- 30 - R^6 está seleccionado de -CH₂CH(OH)R⁷

con R^7 se refiere a un resto alquilo o alqueno C₆₋₂₆ de cadena lineal o ramificado, saturado o mono o poliinsaturado;

y

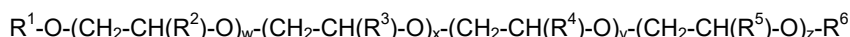
35

- w=1 a 120, preferentemente de 10 a 80, en particular de 15 a 40; y x, y, z=0.

Al grupo de estos tensioactivos no iónicos pertenecen, por ejemplo, los éteres de alcohol graso C₄₋₂₂-(OE)₁₀₋₈₀-2-hidroxialquilo, en particular también los alcohol graso C₈₋₁₂-(OE)₂₂-2-hidroxidecileteres y los alcohol graso C₄₋₂₂-(OE)₄₀₋₈₀-2-hidroxialquiléteres.

40

Además, se prefieren también tensioactivos de la Fórmula (I)



45

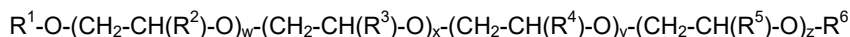
en la que R^1 se refiere a un resto hidrocarburo alifático, lineal o ramificado, con de 4 a 18 átomos de carbono o mezclas de los mismos, y, z=0; $R^2=CH_3$, $R^3=H$, R^6 = un resto hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos, y w se refiere a valores de 1 y 2 (en mezclas de tales productos también valores numéricos entre 1 y 2, por ejemplo 1,5) así como x se refiere a un valor de al menos 15.

50

Al grupo de estos tensioactivos no iónicos pertenecen, por ejemplo, los éteres de alcohol graso C₂₋₂₆-(OP)₁-(OE)₁₅₋₄₀-2-hidroxialquilo, en particular también los éteres de alcohol graso C₈₋₁₀-(OP)₁-(OE)₂₂-2-hidroxidecilo.

Además se prefieren r los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) protegidos con grupo terminal de la Fórmula

55



Con y, z=0 así como $R^2=H$, $R^6=-CH_2CH(OH)R^7$

con R^7 se refiere a un resto alquilo o alqueno C₆₋₂₆ de cadena lineal o ramificado, saturado o mono o poliinsaturado;

60

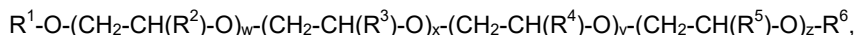
en la que R^1 independientemente de R^7 se refiere a un resto hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o mono o poliinsaturado con 2 a 26 átomos de carbono, R^3 independientemente entre sí está seleccionado de -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, -CH(CH₃)₂, preferentemente no obstante representa -CH₃, Y w y x se refieren independientemente

65

entre sí a valores entre 1 y 32, prefiriéndose muy en particular tensioactivos no iónicos con $R^3 = -CH_3$ y valores de w de 15 a 32 y x de 0 y 2 (en mezclas de tales productos también valores numéricos entre 0 y 2).

De acuerdo con una forma de realización particular en el agente de limpieza, en particular el agente para lavado a máquina de la vajilla, en la fase líquida al menos uno, preferentemente al menos dos, en particular al menos tres de los componentes de acuerdo con a) presentan un punto de fusión (a 1 bar) de $\leq 30^\circ C$, preferentemente $\leq 25^\circ C$, en particular $\leq 20^\circ C$.

En particular con ellos se prefieren polietilenglicoles con un peso molecular medio de 180 a 600, así como tensioactivos no iónicos de la fórmula general (I)



en la que R^1 se refiere a un resto alquilo o alquenilo C_{6-20} de cadena lineal o ramificado, saturado o mono o poliinsaturado; R^2 , R^4 , R^6 en cada caso igual -H; R^3 , $R^5 = CH_3$ y los índices w, x, y, z se refieren independientemente entre sí a números enteros de 1 a 6.

Preferentemente para uno de los dos o ambos componentes que se han mencionado anteriormente con un punto de fusión de $\leq 30^\circ C$, preferentemente $\leq 25^\circ C$, en particular $\leq 20^\circ C$ (a 1 bar) pueden estar contenidos adicionalmente también otros componentes de acuerdo con a), que presentan un mayor punto de fusión, en particular al menos uno de los hidroxiéteres mixtos etoxilados que se han mencionado anteriormente como particularmente preferentes.

La fase líquida o las fases líquidas del agente de limpieza de acuerdo con la invención contienen preferentemente además al menos un tensioactivo no iónico, preferentemente uno que representa así mismo un componente según a) de acuerdo con la Fórmula (I).

De acuerdo con una forma de realización particularmente preferente, en la fase líquida está contenido como uno de los componentes de acuerdo con a) un componente de acuerdo con la fórmula (I)



en la que

R^1 esta seleccionado de restos alquilo C_{8-16} de cadena lineal o ramificado, saturados;
 R^2 y R^4 son igual -H R^3 y R^5 son igual $-CH_3$
 R^6 está seleccionado de un -H $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, $-CH_2-CH_2-CH_2CH_3$, $-CH_2CH(CH_3)_2$, $-C(CH_3)_3$, alquilo C_{5-20} (lineal o ramificado),
 y están seleccionados independientemente entre sí.
 $w = 1$ a 6, preferentemente de 1,5 a 4,5, en particular de 2 a 3;
 $x = 1$ a 6, preferentemente de 1,5 a 4,5, en particular de 2 a 3;
 $y = 0$ a 6 preferentemente de 1,5 a 4,5, de 2 a 3;
 $z = 0$ a 6, preferentemente 1,5 a 4,5, de 2 a 3,

De acuerdo con una forma de realización preferente, al menos un tensioactivo no iónico está seleccionado de aquellos tensioactivos no iónicos que están presentes de forma líquida a $20^\circ C$ y 1 bar.

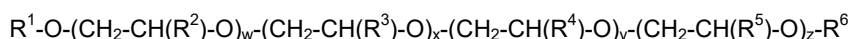
A este respecto son particularmente preferentes por ejemplo los alcoxilatos de alcohol graso preferentes que se han mencionado anteriormente, preferentemente los mismos están contenidos en cantidades entre el 5 y el 60% en peso, en particular entre el 8 y el 40% en peso, preferentemente entre el 10 y el 30% en peso (con respecto al peso de la fase líquida).

Estos componentes de acuerdo con a) son particularmente ventajosos ya que pueden proporcionar (dado el caso adicionalmente a los polialquilenglicoles líquidos) una base para la fase líquida, sin que a este respecto se tengan que usar componentes orgánicos, en particular disolventes orgánicos que presentan un peso molecular promedio de menos de 175 g/mol, preferentemente de menos de 150 g/mol.

En este caso es particularmente preferente que se emplee adicionalmente un polialquilenglicol, preferentemente al menos un polietilenglicol, que presente un peso molecular entre 300 y 4000 g/mol.

En particular se prefiere que la fase líquida (las fases líquidas) presenten un PEG con un peso molecular medio de aproximadamente 400 (INCI: PEG 400) y un PEG con un peso molecular medio de aproximadamente 4000 (INCI: PEG 4000).

Es muy particularmente preferente que en este caso adicionalmente a los componentes que se han mencionado anteriormente como otro componente de acuerdo con a) se emplee al menos un hidroxiéter mixto etoxilado de la Fórmula (I)



Con

- 5 - R^1 se refiere un resto hidrocarburo lineal o ramificado con de 2 a 26 átomos de carbono;
 - $R^2=H$,
 - R^6 está seleccionado de $-CH_2CH(OH)R^7$

10 con R^7 se refiere a un resto alquilo o alquenilo C_{6-26} de cadena lineal o ramificado, saturado o mono o poliinsaturado;
 y

- $w=1$ a 120, preferentemente de 10 a 80, en particular de 20 a 40; y $x, y, z=0$.

15 A este respecto se prefieren en particular los alcohol graso C_{4-22} (OE)₁₀₋₈₀-2-hidroxiálquileteres, en particular también los alcohol graso C_{8-12} -(OE)₂₂-2-hidroxidecileteres y los alcohol graso C_{4-22} -(OE)₄₀₋₈₀-2-hidroxiálquileteres.

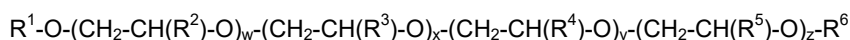
20 De acuerdo con una forma de realización particularmente preferente, en la fase líquida está contenido al menos un tensioactivo no iónico, que está presente en forma cerosa o sólida a 20° C y 1 bar, En particular, son adecuados los hidroxiéteres mixtos de alcohol grasos especificados aquí anteriormente. Preferentemente, los mismos se emplean en cantidades entre el 5 y el 60% del peso, en particular entre el 10 y el 50% en peso, preferentemente entre el 15 y el 30% del peso (con respecto al peso de la fase líquida).

25 En este caso se prefiere que la cantidad de todos los componentes mencionados a este respecto, preferentes de acuerdo con a) en la fase líquida ascienda a entre el 10 y el 80% del peso, preferentemente entre el 20 y el 70% del peso (en cada caso con respecto al peso total de la fase líquida).

30 En todas las formas de realización que se han mencionado anteriormente, en particular en las combinaciones particularmente resaltadas, se prefiere que la cantidad de todos los componentes mencionados a este respecto de acuerdo con a) en la fase líquida ascienda a entre el 10 y el 80% del peso, preferentemente entre el 20 y el 70% del peso (en cada caso con respecto al peso total de la fase líquida).

35 De acuerdo con una forma de realización particularmente preferente, la fase líquida (al menos una de la fase líquida, dado el caso todas las fases líquidas) contienen en cada caso con respecto al respectivo peso total de la fase líquida (individual):

El 0-40% de peso de al menos un conjunto de acuerdo con la fórmula (I)



40 en la que

- 45 R^1 esta seleccionado de restos alquilo C_{8-16} - de cadena lineal o ramificado, saturados;
 R^2 y R^4 son igual $-H$ R^3 y R^5 son igual $-CH_3$
 R^6 está seleccionado de un $-H$ $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, $-CH_2-CH_2-CH_2CH_3$, $-CH_2CH(CH_3)_2$, $-C(CH_3)_3$, alquilo C_{5-20} (lineal o ramificado),
 y están seleccionados independientemente entre sí.
 $w = 1$ a 6, preferentemente de 1,5 a 4,5, en particular de 2 a 3;
 $x = 1$ a 6, preferentemente de 1,5 a 4,5, en particular de 2 a 3;
 50 $y = 0$ a 6 preferentemente de 1,5 a 4,5, de 2 a 3;
 $z = 0$ a 6, preferentemente de 1,5 a 4,5, de 2 a 3;

El 0-40% en peso de al menos un hidroxiéter mixto etoxilano de Fórmula (I)



con

- 60 R^1 se refiere a un resto hidrocarburo lineal o ramificado con de 2 a 26 átomos de carbono;
 $R^2=H$
 R^6 está seleccionado de $-CH_2CH(OH)R^7$

con R^7 se refiere a un resto alquilo o alquenilo C_{6-26} de cadena lineal o ramificado, saturado o mono o poliinsaturado; y

- $w=1$ a 120, preferentemente de 10 a 80, en particular de 15 a 40; y $x, y, z=0$.

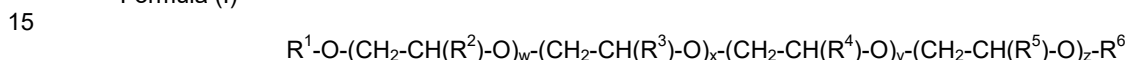
Y

están contenidos el 2-12% de peso de polialquilenglicoles, preferentemente polietilenglicol, con un peso molecular medio entre 1500 y 8000, en particular entre 2000 y 6000, en particular entre 3000 y 4500,

- 5 A este respecto se prefiere que la cantidad de todos los componentes que se han mencionado anteriormente como preferentes en la fase líquida ascienda a entre el 15 y el 80% de peso, preferentemente entre el 20 y el 70% del peso (en cada caso con respecto al peso total de la fase líquida).

- 10 De acuerdo con una forma de realización particularmente preferente, la fase líquida (al menos una de la fase líquida, dado el caso todas las fases líquidas) contienen en cada caso con respecto al respectivo peso total de la fase líquida (individual):

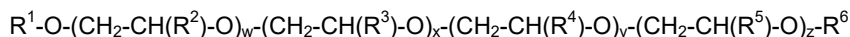
del 0 al 40 % en peso, preferentemente del 1 al 30 % en peso, de al menos un componente de acuerdo con la Fórmula (I)



en la que

- 20 R^1 esta seleccionado de restos alquilo C_{8-16} - de cadena lineal o ramificado, saturados;
 R^2 y R^4 son igual -H R^3 y R^5 son igual -CH₃
 R^6 está seleccionado de un -H -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂-CH₂-CH₂CH₃, -CH₂CH(CH₃)₂, -C(CH₃)₃, alquilo C_{5-20} (lineal o ramificado),
y están seleccionados independientemente entre sí.
25 $w = 1$ a 6, preferentemente de 1,5 a 4,5, en particular de 2 a 3;
 $x = 1$ a 6, preferentemente de 1,5 a 4,5, en particular de 2 a 3;
 $y = 0$ a 6 preferentemente de 1,5 a 4,5, de 2 a 3;
 $z = 0$ a 6, preferentemente de 1,5 a 4,5, de 2 a 3;

- 30 del 0 al 40 % en peso, preferentemente del 1 al 30 % en peso de al menos un hidroxíeter mixto etoxilado de la fórmula (I)



- 35 con

- R^1 se refiere a un resto hidrocarburo lineal o ramificado con de 2 a 26 átomos de carbono;
- $R^2=H$
- R^6 está seleccionado de -CH₂CH(OH) R^7

- 40 con R^7 se refiere a un resto alquilo o alqueno C_{6-26} de cadena lineal o ramificado, saturado o mono o poliinsaturado; y

- 45 - $w=1$ a 120, preferentemente de 10 a 80, en particular de 15 a 40; y $x, y, z=0$.

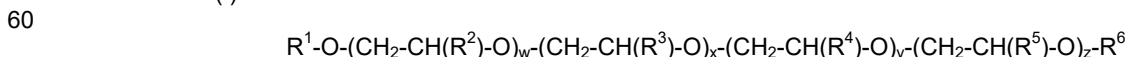
y

está contenido el 4-10% en peso de polialquilenglicoles preferentemente polietilenglicol, con un peso molecular medio entre 1500 y 8000, en particular entre 2000 y 6000, en particular entre 3000 y 4500,

- 50 A este respecto se prefiere que la cantidad de todos los componentes que se han mencionado anteriormente como preferentes en la fase líquida ascienda a entre el 15 y el 80% de peso, preferentemente entre el 20 y el 70% del peso (en cada caso con respecto al peso total de la fase líquida).

- 55 De acuerdo con una forma de realización particularmente preferente, la fase líquida (al menos una de la fase líquida, dado el caso todas las fases líquidas) contienen en cada caso con respecto al respectivo peso total de la fase líquida (individual):

del 0 al 40 % en peso, preferentemente del 1 al 30 % en peso, de al menos un componente de acuerdo con la Fórmula (I)



en la que

- 65 R^1 esta seleccionado de restos alquilo C_{8-16} - de cadena lineal o ramificado, saturados;
 R^2 y R^4 son igual -H R^3 y R^5 son igual -CH₃

R^6 está seleccionado de un -H -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂-CH₂-CH₂CH₃, -CH₂CH(CH₃)₂, -C(CH₃)₃, alquilo C₅₋₂₀ (lineal o ramificado), y están seleccionados independientemente entre sí.

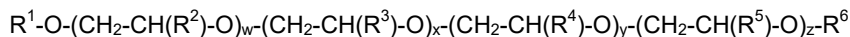
w = 1 a 6, preferentemente de 1,5 a 4,5, en particular de 2 a 3;

x = 1 a 6, preferentemente de 1,5 a 4,5, en particular de 2 a 3;

y = 0 a 6 preferentemente de 1,5 a 4,5, de 2 a 3;

z = 0 a 6, preferentemente de 1,5 a 4,5, de 2 a 3;

del 0 al 40 % en peso, preferentemente del 1 al 30 % en peso, del al menos un hidroxiéter mixto etoxilado de la Fórmula (I)



con

◦ R^1 se refiere a un resto hidrocarburo lineal o ramificado con de 2 a 26 átomos de carbono;

◦ $R^2=H$

◦ R^6 está seleccionado de -CH₂CH(OH) R^7

con R^7 se refiere a un resto alquilo o alqueniilo C₆₋₂₆ de cadena lineal o ramificado, saturado o mono o poliinsaturado; y

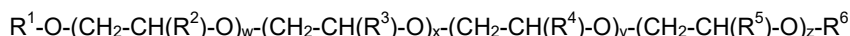
- w=1 a 120, preferentemente de 10 a 80, en particular de 15 a 40; y x, y, z=0.

y están contenidas del 5,3 -8% en peso de polialquilenglicoles, preferentemente polietilenglicol, con un peso molecular medio entre 1500 y 8000, en particular entre 2000 y 6000, en particular entre 3000 y 4500,

A este respecto se prefiere que la cantidad de todos los componentes que se han mencionado anteriormente como preferentes en la fase líquida ascienda a entre el 15 y el 80% de peso, preferentemente entre el 20 y el 70% del peso (en cada caso con respecto al peso total de la fase líquida).

De acuerdo con una forma de realización particularmente preferente, la fase líquida (al menos una de la fase líquida, dado el caso todas las fases líquidas) contienen en cada caso con respecto al respectivo peso total de la fase líquida (individual):

del 0 al 40 % en peso, preferentemente del 1 al 30 % en peso, de al menos un componente de acuerdo con la Fórmula (I)



en la que

R^1 esta seleccionado de restos alquilo C₈₋₁₆- de cadena lineal o ramificado, saturados;

R^2 y R^4 son igual -H R^3 y R^5 son igual -CH₃

R^6 está seleccionado de un -H -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂-CH₂-CH₂CH₃, -CH₂CH(CH₃)₂, -C(CH₃)₃, alquilo C₅₋₂₀ (lineal o ramificado), y están seleccionados independientemente entre sí.

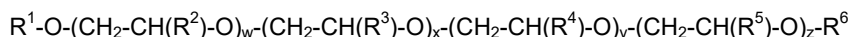
w = 1 a 6, preferentemente de 1,5 a 4,5, en particular de 2 a 3;

x = 1 a 6, preferentemente de 1,5 a 4,5, en particular de 2 a 3;

y = 0 a 6 preferentemente de 1,5 a 4,5, de 2 a 3;

z = 0 a 6, preferentemente de 1,5 a 4,5, de 2 a 3;

del 0 al 40 % en peso, preferentemente del 1 al 30 % en peso, del al menos un hidroxiéter mixto etoxilado de la Fórmula (I)



con

◦ R^1 se refiere a un resto hidrocarburo lineal o ramificado con de 2 a 26 átomos de carbono;

◦ $R^2=H$

◦ R^6 está seleccionado de -CH₂CH(OH) R^7

con R^7 se refiere a un resto alquilo o alqueniilo C₆₋₂₆ de cadena lineal o ramificado, saturado o mono o poliinsaturado; y

- w=1 a 120, preferentemente de 10 a 80, en particular de 15 a 40; y x, y, z=0.

y

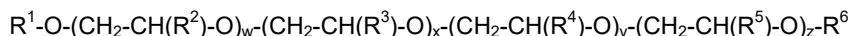
de 5 al 30% de peso de polietilenglicoles preferentemente polietilenglicol, con un peso molecular medio entre 300 y 600 g/mol así como

del 2 al 12% de peso de polialquilenglicoles, preferentemente polietilenglicol, con un peso molecular medio entre 1500 y 8000, en particular entre 2000 y 6000, en particular entre 3000 y 4500,

A este respecto se prefiere que la cantidad de todos los componentes que se han mencionado anteriormente como preferentes en la fase líquida ascienda a entre el 15 y el 80% de peso, preferentemente entre el 20 y el 70% del peso (en cada caso con respecto al peso total de la fase líquida).

De acuerdo con una forma de realización particularmente preferente, la fase líquida (al menos una de la fase líquida, dado el caso todas las fases líquidas) contienen en cada caso con respecto al respectivo peso total de la fase líquida (individual):

del 0 al 40 % en peso, preferentemente del 1 al 30 % en peso, de al menos un componente de acuerdo con la Fórmula (I)



en la que

R¹ esta seleccionado de restos alquilo C₈₋₁₆- de cadena lineal o ramificado, saturados;

R² y R⁴ son igual -H R³ y R⁵ son igual -CH₃

R⁶ está seleccionado de un -H -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂-CH₂-CH₂CH₃, -CH₂CH(CH₃)₂, -C(CH₃)₃, alquilo C₅₋₂₀ (lineal o ramificado), y están seleccionados independientemente entre sí.

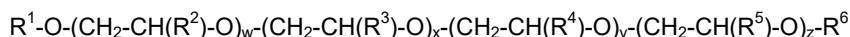
w = 1 a 6, preferentemente de 1,5 a 4,5, en particular de 2 a 3;

x= 1 a 6, preferentemente de 1,5 a 4,5, en particular de 2 a 3;

y= 0 a 6 preferentemente de 1,5 a 4,5, de 2 a 3;

z= 0 a 6, preferentemente de 1,5 a 4,5, de 2 a 3;

del 0 al 40 % en peso, preferentemente del 1 al 30 % en peso, del al menos un hidroxiéter mixto etoxilado de la Fórmula (I)



con

◦ R¹ se refiere a un resto hidrocarburo lineal o ramificado con de 2 a 26 átomos de carbono;

◦ R²=H

◦ R⁶ está seleccionado de -CH₂CH(OH)R⁷

con R⁷ se refiere a un resto alquilo o alquenilo C₆₋₂₆ de cadena lineal o ramificado, saturado o mono o poliinsaturado; y

- w=1 a 120, preferentemente de 10 a 80, en particular de 15 a 40; y x, y, z=0.

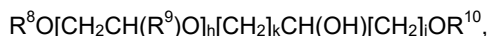
y

del 5 al 30 % en peso, polialquilenglicoles, preferentemente polietilenglicol, con un peso molecular medio entre 300 y 600 g/mol así como

del 4 al 10% de peso de polialquilenglicoles, preferentemente polietilenglicol con un peso molecular medio entre 1500 y 8000, en particular entre 2000 y 6000, en particular entre 3000 y 4500,

A este respecto se prefiere que la cantidad de todos los componentes que se han mencionado como preferentes de acuerdo con a) en la fase líquida ascienda a entre el 10 y el 80% del peso, preferentemente entre el 20 y el 70% del peso (en cada caso con respecto al peso total de la fase líquida).

De acuerdo con otras formas de realización, en la fase líquida (las fases líquidas) puede estar contenido adicionalmente un tensioactivo no iónico protegido con grupo terminal de acuerdo con la fórmula II



En particular tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) de la Fórmula II

en la que R^8 y R^{10} se refieren a restos hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, con 1 a 30 átomos de carbono, saturados o insaturados, R^9 se refiere a H o a un resto metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, h representa valores entre 1 y 30, k y j representan valores

entre 1 y 12, preferentemente entre 1 y 5. Cuando el valor h es ≥ 2 , cada R^9 en la fórmula anterior $R^8O[CH_2CH(R^9)O]_h[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^{10}$ puede ser diferente. R^8 y R^{10} son preferentemente restos hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, con 6 a 22 átomos de carbono, siendo en particular preferentes restos con de 8 a 18 átomos de C. Para el resto R^9 se prefiere en particular H, $-CH_3$ o $-CH_2CH_3$. Los valores en particular preferentes para h se sitúan en el intervalo de 1 a 20, en particular de 6 a 15.

Como se describió anteriormente, cada R^9 en la fórmula anterior puede ser diferente, en caso de que h sea ≥ 2 . En este sentido, la unidad de óxido de alquileo puede variar en los corchetes. Si h representa, por ejemplo, 3, el resto R^9 puede seleccionarse para formar unidades de óxido de etileno ($R^9 = H$) u óxido de propileno ($R^9 = CH_3$), que se pueden unir en cualquier orden, por ejemplo (OE)(OP)(OE), (OE)(OE)(OP), (OE)(OE)(OE), (OP)(OE)(OP), (OP)(OP)(OE) y (OP)(OP)(OP). El valor 3 para h está seleccionado en este sentido a modo de ejemplo y puede ser bastante mayor, aumentando la anchura de variación con valores crecientes de h e incluyendo por ejemplo una gran cantidad de grupos (EO) en combinación en una reducida cantidad de grupos (PO) o viceversa.

Los alcoholes poli(oxialquilados) protegidos con grupo terminal en particular preferentes de la fórmula anterior presentan valores de $k = 1$ y $j = 1$, de modo que se simplifica la fórmula anterior a $R^8O[CH_2CH(R^9)O]_hCH_2CH(OH)CH_2OR^{10}$. En la fórmula mencionada en último lugar, R^8 , R^{10} y R^9 son como se ha definido anteriormente y x se refiere a números de 1 a 30, preferentemente del 1 al 20 y en particular del 6 al 18. Son en particular preferentes tensioactivos en los que los restos R^8 y R^{10} presentan de 9 a 14 átomos de C, R^9 representa H y h adopta valores de 6 a 15.

De acuerdo con otra forma de realización preferente, la cantidad de los componentes de acuerdo con a) en la fase líquida asciende a entre el 10 y el 80% del peso, preferentemente entre el 20 y el 70% del peso (en cada caso con respecto al peso total de la fase líquida).

La relación del peso de una o varias fases sólidas (de las cuales preferentemente al menos una fase sólida está en forma de polvo), (en varias fases sólidas/en forma de polvo el peso total de toda las fases sólidas y en forma de polvo) con respecto al peso es una o varias fases líquidas (en el caso de varias fases líquidas es de acuerdo con la invención preferentemente de 1:10 a 10:1, de forma particularmente preferente de 1:5 a 5:1, de forma muy particularmente preferente de 4:1 a 1:2).

De acuerdo con una forma de realización preferente, el agente de limpieza, en particular el agente para lavado a máquina de la vajilla, está en esencia libre de tensioactivos aniónicos.

En esencia libre de tensioactivos aniónicos, como se usa en el presente documento, significa que una composición contiene menos del 7 % en peso, preferentemente menos del 5% en peso, en particular menos del 3 % en peso, de forma muy particularmente preferente en menos del 1 % en peso, En particular, preferentemente menos del 0,1 % en peso de tensioactivo aniónico (con respecto al peso total del agente).

La envoltura soluble en agua del agente de limpieza, del envase, Se forma preferentemente a partir de un material de láminas soluble en agua que se selecciona de otro 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.

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 solubilidades de agua fría.

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} .

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 asciende a del 70 al 100 % en moles, preferentemente a del 80 al 90 % en moles, más preferentemente del 81 al 89 % en moles y en particular 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, poliacrilamidas, polímeros de oxazolina, 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, copolímeros de alcohol polivinílico preferentes comprenden, además de alcohol vinílico, un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, su sal o su éster. De manera particularmente 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 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.

Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención se pueden usar como agentes para el lavado de la vajilla, en particular agentes para el lavado a máquina de la vajilla. El uso correspondiente es así mismo objeto de la invención. Así mismo, la invención se refiere al procedimiento para el lavado de la vajilla, en particular a un procedimiento para el lavado a máquina de la vajilla, en el que se emplea un agente de limpieza de acuerdo con la invención.

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

De acuerdo con una forma de realización preferente, el agente de limpieza previamente dividido en porciones de acuerdo con la invención, en particular el agente para lavado a máquina de la vajilla, está en particular libre de fosfatos.

Esencialmente libre de fosfatos significa que todo el agente de limpieza resulta de la suma de todas las fases (o de todos los ingredientes de todos los compartimentos), preferentemente en esencia está libre de componentes que contienen fosfato. Como fosfatos o también componentes que contiene fosfato en el sentido de la presente invención se han de considerar en particular fosfatos, polifosfatos y pirofosfatos. Pero los fosfonatos o el hexafluorofosfato no quedan comprendidos en esta expresión. Por tanto, todo el agente de limpieza contiene menos del 1 % en peso, preferentemente el 0,5 % en peso, de fosfato con respecto al peso total del agente de limpieza (es decir, del peso total de todas las fases (es decir, de todas las fases líquidas y sólidas).

Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención, en particular los agentes para el lavado a máquina de la vajilla contienen sustancias adyuvantes, tales como por ejemplo zeolitas silicatos, carbonatos, En particular los carbonatos de metal alcalino, por ejemplo, carbonato de sodio hidrogenocarbonato de sodio o sexticarbonato de sodio y con soportes orgánicos.

Como silicatos se consideran en particular los silicatos cristalinos estratificados de la fórmula general $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, en donde M representa sodio o hidrógeno, x un número del 1,9 al 22, preferentemente de 1,9 a 4, siendo valores particularmente preferentes para x 2, 3 o 4, e y se refiere a número de 0 a 33 preferentemente de 0 a 20. Pueden usarse también silicatos de sodio amorfos con un módulo $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ de 1:2 a 1:3,3, preferentemente de 1:2 a 1:2,8 y en particular de 1:2 a 1:2,6, que preferentemente tiene resolución retardada y presentan propiedades de lavado secundarias.

En los agentes de limpieza preferentes se limita el contenido en silicatos, referido al peso total del agente de limpieza, a cantidades por debajo de 10 % en peso, preferentemente por debajo del 5 % en peso,

En distintas formas de realización, el valor de pH de una solución acuosa se sitúa a 20° C, que contiene el 10% en peso de todo el agente de limpieza, se encuentra en un intervalo de 7 a 14, en particular mayor de 7, en particular en un intervalo de 8 a 13, preferentemente de 9 a 12.

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

En los agentes de limpieza, Preferentemente agentes para el lavado de la vajilla, en particular agentes para el lavado a máquina de la vajilla se pueden emplear además agentes de blanqueo. Entre los compuestos que sirven de agente en el blanqueo que proporcionan en agua H_2O_2 tienen una importancia particular el percarbonato de sodio, el perborato de sodio tetrahidrato y el perborato de sodio monohidrato. Otros agentes de la realización útiles son por ejemplo peroxipirofosfatos, perhidratos de citrato así como sales perácidas que proporcionan H_2O_2 o perácidos, Tales como perbenzoatos, peroxopatos, Ácido diperazelaico, perácido ftaloimínico o ácido diperdodecanodioico. Además se pueden emplear todos los demás agentes de blanqueo peroxídicos inorgánicos u orgánicos conocidos por el experto en la materia por el estado de la técnica.

Como agentes de blanqueo se pueden emplear también sustancias que liberan cloro o bromo. Entre los materiales adecuados que libera el cloro o bromo se consideran por ejemplo n-bromo-y n-cloroaminas 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. Los compuestos de hidantoína, tales como 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína son así mismo adecuados.

Se prefieren agentes de limpieza, preferentemente los agentes para el lavado de la vajilla, en particular agentes para el lavado a máquina de la vajilla, que contiene del 1 al 35 % en peso, preferentemente del 2,5 al 30 % en peso, de forma particularmente preferente de 3,5 a 25 % en peso, de forma muy particularmente preferente de 4,0 al 20 % en peso, y en particular del 5 al 18 % en peso (con respecto al peso total del agente) de agente de blanqueo, preferentemente percarbonato de sodio.

De acuerdo con una forma de realización particularmente preferente están contenidos en la fase sólida agentes de blanqueo, preferentemente en una cantidad de 5 al 40 %, preferentemente del 10 al 20 % (con respecto al peso total y a las fases sólidas).

Además, los agentes de limpieza, preferentemente los agentes para el lavado de la vajilla, en particular los agentes para lavado a máquina de la vajilla pueden contener catalizadores de blanqueo. Los catalizadores de blanqueo que se pueden emplear incluyen, pero no están limitados, al grupo de las sales de metal de transición que refuerza en el blanqueo los complejos de metal de transición, Preferentemente complejos de Mn, Fe, Co, Ru o Mo De forma particularmente preferente del grupo de las sales y/o complejos de manganeso y/o cobalto, en particular de los complejos de cobalto (amina) de los complejos de cobalto (Acetato) de los complejos de cobalto (carbonilo) de los cloruros del cobalto o del manganeso, de sulfato de manganeso y de los complejos del manganeso con 1,4,7-trimetil-1,4, 7-triazacilonán (Mn_3 -TACN) o 1, 2,4,7-tetrametil-1,4,7-tri-azacilonano (Mn_4 -TACN).

Se prefieren agentes de limpieza, preferentemente los agentes para el lavado de la vajilla, en particular agentes para el lavado a máquina de la vajilla, que contienen del 0,001 al 1 % en peso, preferentemente del 0,01 al 0,1 en peso (en cada caso con respecto al peso total del agente de limpieza) de catalizador de blanqueo, preferentemente un complejo de Mn, en particular un complejo de manganeso con 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacilonano (Mn_3 -TACN) o 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-tri-azacilonano (Mn_4 -TACN).

En distintas formas de realización de la invención los agentes de limpieza, preferentemente los agentes para el lavado de la vajilla, en particular agentes para el lavado a máquina de la vajilla contienen adicionalmente al menos un activador de blanqueo. como activadores de blanqueo se pueden emplear todos los compuestos que en condiciones de perhidrólisis dan ácidos peroxocarboxílicos alifáticos con preferentemente 1 a 10 átomos de C,e en particular de 2 a 4 átomos de C y/o dado el caso ácido perbenzoico sustituido. . De todos los activadores de blanqueo conocidos por el experto en la materia por el estado de la técnica se emplean de forma particularmente preferente alquilendiaminas poliaciladas, en particular tetraacetiletilendiamina (TAED), derivado de triazina aciladas, en particular 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en particular tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimida, en particular N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenosulfonatos acilados, en particular N-nonanoil-o isononanoiloxibenzolsulfonato (n-o iso-NOBS). También se pueden emplear combinaciones de activadores de blanqueo convencionales. Estos activadores de blanqueo se emplean preferentemente en cantidades de hasta el 10% en peso, en particular del 0,1% en peso al 8% en peso, preferentemente del 2 al 8 % en peso y de manera en particular preferente del 2 al 6 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de los agentes de limpieza.

El agente de blanqueo así como los catalizadores de blanqueo y/o activadores de blanqueo están contenidos preferentemente en la/las fases sólidas.

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.

5 Son tensioactivos catiónicos adecuados entre otros los compuestos de amonio cuaternario de la 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 a 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

10 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.

15 A las enzimas pertenecen en particular proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas, perhidrolasas u oxidoreductasas, así como preferentemente sus mezclas. Estas enzimas son en principio de origen natural; partiendo de las moléculas naturales están disponibles para el uso en agentes de limpieza variantes mejoradas, que se usan correspondientemente con preferencia. Los agentes de limpieza 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 puede determinarse con ayuda de métodos conocidos, por ejemplo el procedimiento BCA o el procedimiento Biuret.

20

Entre las proteasas son preferentes las del tipo subtilisina. Son ejemplos de ello las subtilisinas BPN' y Carlsberg así como sus formas perfeccionadas, la proteasa PB92, la subtilisina 147 y 309, la proteasa alcalina de *Bacillus lentus*, subtilisina DY y las enzimas que se pueden asignar a las subtilasas pero ya no a las subtilisinas en un sentido

25 riguroso termitasa, proteinasa k y las proteasas TW3 y TW7.

Son ejemplos para las amilasas que pueden usarse de acuerdo con la invención las α -amilasas de *Bacillus licheniformis*, de *B. amyloliquefaciens*, de *B. stearothermophilus*, de *Aspergillus niger* y *A. oryzae* así como los perfeccionamientos mejorados para el uso en agentes de limpieza de las amilasas mencionadas anteriormente.

30 Además, deben destacarse para este fin la α -amilasa de *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) y la ciclodextrina glucanotransferasa (CGTasa) de *B. agaradherens* (DSM 9948).

Pueden usarse de acuerdo con la invención, además, lipasas o cutinasas, en particular debido a sus actividades de separación de triglicéridos, aunque también para generar perácidos a partir de precursores adecuados *in situ*. A ello pertenecen, por ejemplo, las lipasas disponibles originalmente de *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) o lipasas desarrolladas posteriormente, en particular aquellas con una o varias de las siguientes sustituciones de aminoácidos partiendo de la lipasa mencionada en las posiciones D96L, T213R y/o N233R, de forma particularmente preferente todas de las sustituciones D96L, T213R y N233R.

35

Además, pueden usarse enzimas que se engloban en el término hemicelulasas. A ello pertenecen, por ejemplo, mananasas, xantanoliasas, pectinliasas (=pectinasas), pectinesterasas, xiloglucanasas (=xilanasas), pululananas y β -glucanasas.

40

Para aumentar el efecto blanqueador pueden usarse de acuerdo con la invención oxidoreductasas, por ejemplo oxidasas, oxigenasas, catalasas, peroxidadas, tales como halo-, cloro-, bromo-, lignina-, glucosa- o mangan-peroxidadas, dioxigenasas o lacasas (fenoloxidasas, polifenoloxidasas). Ventajosamente se añaden además preferentemente compuestos orgánicos, de forma particularmente preferente aromáticos que interaccionan con las enzimas, para intensificar la actividad de las oxidoreductasas en cuestión (potenciadores) o para garantizar, en caso de potenciales redox fuertemente diferenciados, entre las enzimas oxidantes y las impurezas el flujo de electrones (mediadores).

45

50

Una proteína y/o enzima puede protegerse en particular durante el almacenamiento contra daños tales como, por ejemplo, inactivación, desnaturalización o descomposición por ejemplo debido a influencias físicas, oxidación o escisión proteolítica. Con la obtención microbiana de las proteínas y/o enzimas se prefiere en particular una

55 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.

Las amilasas y proteasas de acción de limpieza se proporcionan por regla general, no en forma de la proteína pura, sino más bien en forma de preparados estabilizados aptos para el almacenamiento y el transporte. A estas preparaciones preconfeccionadas 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 lo más concentradas posibles, pobres en agua y/o mezclados con estabilizantes u otros coadyuvantes.

60

65

Como alternativa, las enzimas pueden encapsularse tanto para la forma de presentación sólida como para la líquida, por ejemplo mediante secado por pulverización o extrusión de la solución enzimática junto con un polímero preferentemente natural o en forma de cápsulas. Por ejemplo, aquellos en los que las enzimas están encerradas al igual que en un gel solidificado, o en las del tipo núcleo-envuelta, en donde un núcleo que contiene enzima está revestido con una capa de protección impermeable a agua, aire y/o agentes químicos. En capas superpuestas pueden aplicarse adicionalmente otras sustancias activas, por ejemplo estabilizantes, emulsionantes, pigmentos, sustancias blanqueadoras o colorantes. Las cápsulas de este tipo se aplican después de métodos en sí conocidos, por ejemplo mediante granulación por agitación o rodillos o en procesos de lecho fluidizado. De manera ventajosa, los granulados de este tipo, por ejemplo mediante la aplicación de formadores de película poliméricos, son pobres en polvo y debido al revestimiento estables en el almacenamiento.

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

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

Se prefieren en particular los agentes de limpieza que, en cada caso referido a su peso total, contienen del 0,1 al 12 % en peso, preferentemente del 0,2 al 10 % en peso y en particular del 0,5 al 8 % en peso de preparaciones de enzima.

Preferentemente las enzimas, en particular la o las amilasas y/o la o las proteasas están contenidas en (una) de las fases sólidas, preferentemente como granulado o granulados.

Como inhibidores de la corrosión de vidrio se emplean sales de metal en particular sales de zinc o bismuto, preferentemente sales de zinc, en particular acetato de zinc. Como inhibidores de la corrosión del vidrio se emplean preferentemente también polietileniminas y polivinilaminas, tales como se pueden obtener por ejemplo con el nombre Lupasol® o Lupamin® de BASF, en particular polietileniminas no alcoxiladas. Los inhibidores de la corrosión de vidrio están contenidos en agentes de acuerdo con la invención preferentemente en una cantidad del 0,05 al 5 % en peso, en particular en una cantidad del 0,1 al 2 % en peso.

En distintas formas de realización, el agente de limpieza posee directamente después de la preparación una viscosidad por encima de 4000 mPas (viscosímetro Brookfield DV-II+Pro, husillo 25, 30 rpm, 20°C), en particular entre 5000 y 20000 mPas. Después del almacenamiento, la viscosidad puede ser mayor, por ejemplo mayor de 20000 mPas tal como por ejemplo en el intervalo de 10000-50000 mPas, (Brookfield Viscometer DV-II+Pro, husillo 25, 5 rpm, 20°C). Se prefiere que el agente sea al menos en esencia fluido a temperatura ambiente.

Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención se caracterizan porque son estables en el almacenamiento y no aparece ninguna separación de fases ni siquiera después de un periodo de tiempo prolongado.

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

En otro aspecto, la invención se refiere también al uso del agente 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.

Otro objeto es el uso de polialquilenglicoles (en particular tal como se ha descrito anteriormente) con un peso molecular medio entre 1500 y 8000, en particular entre 2000 y 6000, en particular entre 3000 y 4500 para mejorar la estabilidad en almacenamiento de agentes de lavado o de limpieza pobres en agua líquidos, preferentemente agentes de lavado a máquina de la vajilla, tal como se define en la reivindicación 10. Las propiedades que se han mencionado anteriormente se aplican en particular también al uso de acuerdo con la invención.

Ejemplos de realización

Se prepararon el componente de agente de limpieza de acuerdo con la invención E1 (E1 de acuerdo con la tabla 1) así como una formación comparativa correspondiente V1 (V1 de acuerdo con las tablas 1). Las cantidades indicadas en las tablas a este respecto son el porcentaje en peso de sustancia activa. Se introdujeron mediante sellado en cada caso 5 g de la fase líquida (E1 o V1) en una bolsa de poli(alcohol vinílico)

Tabla 1: Formaciones de las fases líquidas (5 g)

	E1	V1
PEG 400 (Mr=aproximadamente 400)	17	18,1
PEG 4000 (Mr=aproximadamente 4000)	6	-
Alcoxilato de alcohol graso C ₁₀ -C ₁₄ (10 OE+OP)	20	21,3
Etoxilato de alcohol graso C ₈ -C ₁₀ (18-30 OE) protegido con grupo terminal C ₁₀ -C ₁₄	20	21,3
Ácido metilglicindiacético	4	4,3
sulfopolímero, (Parcialmente neutralizado) Sal de Na	24	25,5
poliacrilato, Sal de Na	8	8,5
Perfume, colorante, coadyuvantes	1	1

Tabla 2: Formación de acuerdo con la invención líquida

	E2
PEG 400 (Mr=aproximadamente 400)	20
PEG 4000 (Mr=aproximadamente 4000)	6
Alcoxilato de alcohol graso C ₁₀ -C ₁₄ (10 OE+OP)	16
Etoxilato de alcohol graso C ₈ -C ₁₀ (18-30 OE) protegido por un grupo terminal C ₁₀ -C ₁₄	20
Ácido metilglicindiacético	5
sulfopolímero, (Parcialmente neutralizado) Sal de Na	22
poliacrilato, Sal de Na	8
Perfume, colorante, coadyuvantes	3
cantidad total	100

La formación comparativa muestra con almacenamiento a 40° C en el intervalo de 4 semanas una visible separación de fases. Los ejemplos E1 y E2 de acuerdo con la invención son estables en estas condiciones y presentan un mayor brillo de color y viscosidad.

REIVINDICACIONES

1. Agente de limpieza previamente dividido en porciones, preferentemente un agente para el lavado a máquina de la vajilla, en un envase, que comprende al menos una fase líquida, caracterizado por que la fase líquida contiene al menos un polietilenglicol o polipropilenglicol, en particular polietilenglicol, con un peso molecular medio entre 1500 y 8000, preferentemente entre 2000 y 6000, en particular entre 3000 y 4500 en una cantidad con respecto al peso de la fase líquida, del 2 al 12 % en peso, y entre el 5 % en peso y el 55 % en peso, con respecto al peso de la fase líquida, de policarboxilatos poliméricos o co-poliméricos y/o polímeros que contienen grupos ácido sulfónico, en particular contiene ácido acrílico y sulfopolímeros y conteniendo el agente de limpieza menos del 1 % de peso de fosfato y menos del 7 % en peso de agua.
2. Agente de limpieza de acuerdo la reivindicación 1, caracterizado por que en la fase líquida están contenidos entre el 4 y el 10 % en peso, en particular entre el 5,3 y el 8 % en peso (con respecto al peso de la fase líquida) de polietilenglicoles con un peso molecular medio entre 1500 y 8000, en particular entre 2000 y 6000, en particular entre 3000 y 4500,
3. Agente de limpieza de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que en la fase líquida está presente al menos un tensioactivo no iónico, que se presenta de forma líquida a 20° C y 1 bar, preferentemente en cantidades entre el 5 y el 60% en peso, en particular entre el 8 y el 40% en peso, preferentemente entre el 10 y el 30% en peso (con respecto al peso de la fase líquida).
4. Agente de limpieza de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que en la fase líquida está presente al menos un tensioactivo no iónico, que se presenta en forma cética o sólida a 20° C y 1 bar, preferentemente en cantidades entre el 5 y el 60% en peso, en particular entre el 10 y el 50% en peso, preferentemente entre el 15 y el 30% en peso (con respecto al peso de la fase líquida).
5. Agente de limpieza de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que en la fase líquida está contenido adicionalmente al menos un polialquilenglicol, preferentemente polietilenglicoles o polipropilenglicoles, en particular polietilenglicoles, con un peso molecular medio entre 150 y 1000, preferentemente de 200 a 800, en particular entre 300 y 600, por ejemplo 400
6. Agente de limpieza de acuerdo la reivindicación 5, caracterizado por que el polialquilenglicol adicional está contenido en una cantidad del 10 al 40 % en peso, preferentemente del 15 al 35% en peso, en particular (con respecto al peso de la fase líquida).
7. Agente de limpieza de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que en la fase líquida están contenidos entre el 10 y el 45 % en peso, en particular del 20 al 38 % en peso (con respecto al peso de la fase líquida) de policarboxilatos poliméricos o copoliméricos y/o polímeros que contienen grupos ácido sulfónico, en particular ácido acrílico y sulfopolímeros.
8. Agente de limpieza de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el agente de limpieza comprende al menos una fase sólida y al menos una líquida, ascendiendo el peso de las fases sólidas (o de todas las fases sólidas) con respecto al peso de la fase líquida (o de todas las fases líquidas) de 1:10 a 10:1, preferentemente de 1:5 a 5:1.
9. Agente de limpieza de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el envase presenta al menos dos compartimentos y el agente de limpieza comprende al menos una fase sólida, preferentemente en forma de polvo, y al menos una fase líquida.
10. Uso de polietilenglicoles con un peso molecular medio entre 1500 y 8000 en particular entre 2000 y 6000, en particular entre 3000 y 4500 en una cantidad con respecto al peso del agente de lavado o de limpieza líquido del 2 al 12 % en peso, para la mejora de la estabilidad en almacenamiento de agentes de lavado o de limpieza previamente divididos en porciones, líquidos, en esencia sin fosfatos y pobres en agua o en esencia sin agua en un envase, preferentemente agentes para el lavado a máquina de la vajilla; significando «en esencia sin fosfato» que el agente contiene menos del 1 % en peso de fosfato y significando «en esencia sin agua» que el agente contiene menos del 7 % en peso de agua.