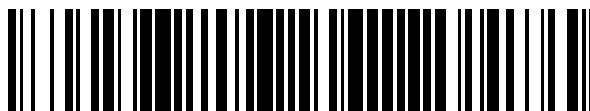


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 691 557**

51 Int. Cl.:

<b>C11D 17/04</b>	(2006.01)
<b>C11D 3/386</b>	(2006.01)
<b>C11D 3/36</b>	(2006.01)
<b>C11D 3/04</b>	(2006.01)
<b>C11D 3/33</b>	(2006.01)
<b>C11D 3/20</b>	(2006.01)
<b>C11D 11/00</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2014 PCT/EP2014/077414**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.06.2015 WO15086761**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2014 E 14814812 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.08.2018 EP 3080242**

54 Título: **Agente para el lavado de la vajilla líquido libre de fosfato**

30 Prioridad:

**13.12.2013 DE 102013225920**

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

**27.11.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MUSSMANN, NINA;  
EITING, THOMAS;  
WRUBBEL, NOELLE;  
BASTIGKEIT, THORSTEN y  
JANKE, HANS HARTMUT**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 691 557 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 para el lavado de la vajilla líquido libre de fosfato

5 La presente invención se refiere a un agente para el lavado de la vajilla líquido libre de fosfato que muestra una estabilidad y un poder de limpieza mejorados en particular sobre manchas sensibles a enzima, al uso de este agente para el lavado de la vajilla así como a un procedimiento para el lavado de la vajilla a máquina con el uso de este agente para el lavado de la vajilla.

10 El criterio más importante en el lavado de la vajilla a máquina es el poder de limpieza sobre las más diversas manchas, que se introducen en forma de restos de alimentos en la máquina lavavajillas. En este sentido existe en general la necesidad de agentes para el lavado de la vajilla con un poder de limpieza aumentado. Adicionalmente puede observarse una tendencia general a prescindir de fosfatos en el lavado de la vajilla a máquina por motivos de protección del medio ambiente. Se plantea por lo tanto el problema de proporcionar agentes para el lavado de la vajilla a máquina libres de fosfato sin que se perjudique el poder de limpieza o la estabilidad.

15 Para poder eliminar de manera efectiva las manchas introducidas, un agente para el lavado de la vajilla necesita alcalinidad. Para muchos otros residuos de comida secados se necesitan enzimas, por ejemplo amilasas y proteasas. Se plantea no obstante el problema de que la alcalinidad y enzimas no pueden formularse de manera estable conjuntamente. De este modo, el documento WO 2007/025665 A2 describe por ejemplo agentes de limpieza de múltiples componentes en los que la alcalinidad se formula preferentemente por separado de las enzimas.

20 En los agentes para el lavado de la vajilla líquidos son necesarios además estabilizadores especiales para estabilizar las enzimas. Estos incluyen, entre otros, sales de calcio y en especial para proteasas adicionalmente polioles y/o ácido bórico. El uso de sales de calcio para la estabilización de enzimas frente a la influencia de adyuvantes a base de aminoácidos o succinatos se describe por ejemplo en la publicación de patente internacional WO 2007/141527 A1.

25 Por último, para la optimización del rendimiento del agente para el lavado de la vajilla son necesarios también adyuvantes, tales como por ejemplo ácido glutamindiácético (GLDA), y agentes complejantes. Como agentes complejantes son adecuados en particular fosfonatos, tales como por ejemplo ácido 1-hidroxietano-(1,1-difosfónico) (HEDP). El documento GB 2 355 269 A describe composiciones de agente de limpieza líquidas de este tipo, que contienen tanto HEDP como enzimas y cloruro de calcio.

30 Si, no obstante, en una formulación libre de fosfato se formula HEDP con una sal de calcio, puede resultar fosfonato de calcio. Esto es deseable, por un lado, por motivos estéticos, dado que la óptica del producto sufre de precipitados blancos y, por otro lado, se reduce el rendimiento enzimático por la pérdida de estabilizador de enzima.

35 El objetivo de la presente invención consistía por lo tanto en proporcionar un agente para el lavado de la vajilla líquido libre de fosfato que supera los problemas de estabilidad mencionados y a este respecto presenta un poder de limpieza adecuado.

40 Se descubrió ahora que para garantizar una formulación de agente para el lavado de la vajilla estable y por lo tanto también visualmente atractivo, el fosfonato empleado como agente complejante tiene que formularse separado en el espacio de enzimas y estabilizadores de enzima, en especial sales de calcio.

45 Un primer objeto de la presente invención es por lo tanto un agente para el lavado de la vajilla líquido libre de fosfato, en particular un agente para el lavado de la vajilla a máquina, que comprende dos composiciones líquidas A y B separadas entre sí en el espacio, en el que

50 (a) la composición A está libre de fosfonato y comprende al menos una enzima, preferentemente una proteasa y/o amilasa, y presenta al menos una sal de calcio adecuada para la estabilización de la al menos una enzima y un valor de pH inferior a 8,5, preferentemente de 8, en particular de 7,5 o inferior, y

55 (b) la composición B está libre de enzima y de calcio y comprende al menos un fosfonato, en particular ácido 1-hidroxietano-(1,1-difosfónico) (HEDP), y presenta un valor de pH superior a 9, preferentemente superior a 10.

"Al menos uno", tal como se usa en el presente documento, incluye, pero no está limitado a, 1, 2, 3, 4, 5, 6 y más.

60 Igualmente, es objeto de la presente invención el uso de un agente para el lavado de la vajilla de acuerdo con la invención en un procedimiento de lavado de la vajilla a máquina, en particular el uso para la mejora del poder de limpieza sobre manchas sensibles a enzimas sobre vajilla durante su limpieza en una máquina lavavajillas automática.

65 Por último, la presente invención también se refiere a un procedimiento de lavado de la vajilla a máquina, en el que se emplea un agente para el lavado de la vajilla de acuerdo con la invención en particular con el fin de mejorar el poder de limpieza sobre manchas sensibles a enzimas.

Estos y otros aspectos, características y ventajas de la invención son evidentes para el experto en la materia a partir del estudio de la siguiente descripción detallada y reivindicaciones. A este respecto, cualquier característica de un aspecto de la invención puede emplearse en cualquier otro aspecto de la invención. Asimismo es evidente que los ejemplos contenidos en el presente documento describirán e ilustrarán la invención, pero no limitan la misma y en particular la invención no está limitada a estos ejemplos. Todos los datos de porcentaje, siempre que no se indique otra cosa, son % en peso. Intervalos numéricos, que están indicados en el formato "de x a y", incluyen los valores mencionados. Cuando están indicados varios intervalos numéricos preferidos en este formato, es evidente que se incluyen igualmente todos los intervalos, que se producen por la combinación de los distintos puntos finales.

5  
10 "Libre de fosfato" y "libre de fosfonato", tal como se usa en el presente documento, significa que la composición en cuestión está esencialmente libre de fosfatos o fosfonatos, es decir en particular contiene fosfatos o fosfonatos en cantidades inferiores al 0,1 % en peso, preferentemente inferiores al 0,01 % en peso, con respecto a la composición A.

15 "Libre de calcio", tal como se usa en el presente documento, significa que la composición en cuestión está esencialmente libre de sales de calcio, es decir en particular contiene sales de calcio en cantidades inferiores al 0,1 % en peso, preferentemente inferiores al 0,07 % en peso, de manera especialmente preferente inferiores al 0,05 % en peso, preferentemente inferiores al 0,03 % en peso, en particular preferentemente inferiores al 0,01 % en peso, con respecto a la composición B.

20 "Libre de enzima", tal como se usa en el presente documento, significa que la composición en cuestión está esencialmente libre de enzimas, es decir en particular contiene enzimas o preparaciones o preparados enzimáticos en cantidades inferiores al 0,1 % en peso, preferentemente inferiores al 0,05 % en peso, preferentemente inferiores al 0,01 % en peso, en particular inferiores al 0,001 % en peso con respecto a la composición B.

25 "Líquido", tal como se usa en el presente documento incluye líquidos y geles.

La expresión "separado en el espacio" con referencia a las composiciones, tal como se usa en el presente documento, significa que las composiciones no se ponen en contacto entre antes del uso. Habitualmente, el agente para el lavado de la vajilla se proporciona para ello en un envase de múltiples cámaras, tal como por ejemplo una botella o una bolsa, en particular una botella de dos cámaras o una bolsa de dos cámaras, encontrándose la composición respectiva separada de la(s) otra(s) composición/composiciones en una cámara separada.

30  
35 Preferentemente, la composición A contiene al menos una enzima adicional. Las enzimas adecuadas comprenden, sin limitarse a estas, proteasas, lipasas, hemicelulasas, en particular pectinasas y/o manasas, celulasas, perhidrolasas u oxidoreductasas, así como preferentemente mezclas de las mismas.

40 Estas enzimas así como las amilasas empleadas son en principio de origen natural; partiendo de las moléculas naturales se encuentran disponibles variantes mejoradas para el uso en agentes para el lavado de la vajilla, que se emplean preferentemente de manera correspondiente. Los agentes para el lavado de la vajilla de acuerdo con la invención contienen enzimas, inclusive amilasa, preferentemente en cantidades totales de  $1 \times 10^{-6}$  al 5 % en peso con respecto a proteína activa. La concentración de proteína puede determinarse con ayuda de métodos conocidos, por ejemplo el procedimiento de BCA o el procedimiento de Biuret.

45 Las proteasas pertenecen a las enzimas de mayor importancia industrial en general. Para detergentes y agentes para el lavado de la vajilla estas son las enzimas establecidas desde hace más tiempo y contenidas en prácticamente todos los detergentes y agentes para el lavado de la vajilla modernos, potentes. Estas provocan la degradación de manchas que contienen proteínas sobre el artículo a limpiar. Entre estas son especialmente importantes a su vez proteasas del tipo subtilisina (subtilasas, subtilopeptidasas, EC 3.4.21.62), que debido a los aminoácidos catalíticamente activos son serina-proteasas. Estas actúan como endopeptidasas no específicas e hidrolizan cualquier enlace de amida de ácido, que se encuentra en el interior de péptidos o proteínas. Su valor óptimo de pH se encuentra en la mayoría de los casos en el intervalo claramente alcalino. Por ejemplo, el artículo "Subtilasas: subtilisina-like Proteases" de R. Siezen, páginas 75-95 en "subtilisina enzymes", publicado por R. Bott y C. Betzel, Nueva York, 1996, ofrece una visión general de esta familia. Las subtilasas se forman naturalmente por microorganismos. Entre estas se encuentran en particular las subtilisinas secretadas y formadas por especies de Bacillus como grupo más significativo dentro de las subtilasas.

50  
55  
60 Ejemplos de las proteasas de tipo subtilisina empleadas preferentemente en detergentes y agentes para el lavado de la vajilla son las subtilisinas BPN' y Carlsberg, la proteasa PB92, las subtilisinas 147 y 309, la proteasa de *Bacillus lentus*, en particular de *Bacillus lentus* DSM 5483, subtilisina DY y las enzimas clasificadas en las subtilasas, sin embargo ya no a las subtilisinas en el sentido más estrecho, termitasa, proteinasa K y las proteasas TW3 y TW7, así como variantes de las proteasas mencionadas que presentan una secuencia de aminoácidos modificada con respecto a la proteasa de partida. Las proteasas se modifican mediante procedimientos conocidos por el estado de la técnica de manera dirigida o aleatoria y así se optimizan por ejemplo para el uso en detergentes y agentes para el lavado de la vajilla. A estos pertenecen mutagénesis puntual, mutagénesis por delección o inserción o fusión con

otras proteínas o partes de proteína. De este modo, para la mayoría de las proteasas conocidas por el estado de la técnica son conocidas variantes optimizadas de manera correspondiente.

5 Ejemplos de amilasas que pueden emplearse de acuerdo con la invención son las  $\alpha$ -amilasas de *Bacillus licheniformis*, de *B. amiloliquefaciens*, de *B. stearothermophilus*, de *Aspergillus niger* y *A. oryzae* así como los perfeccionamientos mejorados para el uso en agentes para el lavado de la vajilla de las amilasas mencionadas anteriormente. Además, para este fin han de destacarse la  $\alpha$ -amilasa de *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) y la ciclodextrina-glucanotransferasa (CGTasa) de *B. agaradherens* (DSM 9948).

10 De acuerdo con la invención pueden emplearse además lipasas o cutinasas, en particular debido a sus actividades de escisión de triglicéridos, pero también para generar perácidos a partir de precursores adecuados *in situ*. A estos pertenecen por ejemplo las lipasas que pueden obtenerse originalmente a partir de *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*), o lipasas perfeccionadas, en particular aquellas con uno o varios de los siguientes intercambios de aminoácidos partiendo de la lipasa mencionada en las posiciones D96L, T213R y/o N233R, de  
15 manera especialmente preferente T213R y N233R.

Además, pueden emplearse enzimas que se resumen con el término hemicelulasas. A estas pertenecen por ejemplo manasas, xantanlianas, pectinlianas (=pectinasas), pectinesterasas, pectatlianas, xiloglucanasas (=xilanasas),  
20 pululanasas y  $\beta$ -glucanasas.

Para aumentar el efecto de blanqueo pueden utilizarse de acuerdo con la invención oxidorreductasas, por ejemplo oxidasas, oxigenasas, catalasas, peroxidasas, tales como halo-, cloro-, bromo-, lignina-, glucosa- o manganeso-  
25 peroxidasas, dioxigenasas o lacasas (fenoloxidasas, polifenoloxidasas). De manera ventajosa se añaden de manera adicional preferentemente compuestos orgánicos, de manera especialmente preferente aromáticos, que interaccionan con las enzimas, para reforzar la actividad de las oxidorreductasas en cuestión (potenciadores) o para garantizar el flujo de electrones con potenciales redox fuertemente diferentes entre las enzimas oxidantes y las manchas (mediadores).

Una proteína y/o enzima puede protegerse especialmente durante el almacenamiento frente a daños tales como por  
30 ejemplo inactivación, desnaturalización o descomposición por ejemplo por influencias físicas, oxidación o escisión proteolítica. En el caso de la obtención microbiana de las proteínas y/o enzimas se prefiere especialmente una inhibición de la proteólisis, en particular cuando los agentes contienen también proteasas. Con este fin, los agentes para el lavado de la vajilla pueden contener además de las sales de calcio otros estabilizadores, en particular polioles, en particular glicerol, propilenglicol y/o compuestos que contienen boro, tales como ácido bórico y sales de  
35 los mismos. Compuestos que contienen boro preferidos son derivados de ácido fenilborónico, en particular el derivado de ácido fenilborónico ácido 4-formil-fenil-borónico (4-FPBA). Otros derivados de ácido fenilborónico preferidos pueden presentar asimismo modificaciones químicas adicionales en el anillo de fenilo, en particular pueden contener uno o varios grupos metilo, amino, nitro, cloro, flúor, bromo, hidroxilo, formilo, etilo, acetilo, t-butilo, anisilo, bencilo, trifluoroacetilo, N-hidroxisuccinimida, t-butiloxicarbonilo, benzoílo, 4-metilbencilo, tioanicilo, tiocresilo,  
40 benciloximetilo, 4-nitrofenilo, benciloxicarbonilo, 2-nitrobenzoílo, 2-nitrofenilsulfenilo, 4-toluenosulfonilo, pentafluorofenilo, difenilmetilo, 2-clorobenciloxicarbonilo, 2,4,5-triclorofenilo, 2-bromobenciloxicarbonilo, 9-fluoroenilmetiloxicarbonilo, trifenilmetilo, 2,2,5,7,8-pentametil cromano-6-sulphonilo o grupos o combinaciones de los mismos.

45 Las proteasas y amilasas activas en la limpieza no se proporcionan por regla general en forma de la proteína pura sino más bien en forma de preparaciones estabilizadas, almacenables y transportables. Entre estas preparaciones preconfeccionadas figuran por ejemplo las preparaciones sólidas obtenidas mediante granulación, extrusión o liofilización o, en particular en el caso de agentes líquidos o en forma de gel, soluciones de las enzimas, ventajosamente lo más concentradas posible, de bajo contenido en agua y/o mezcladas con estabilizadores u otros  
50 coadyuvantes.

Como alternativa, las enzimas pueden encapsularse tanto para la forma de administración sólida como para la forma de administración líquida, por ejemplo mediante liofilización o extrusión de la solución enzimática junto con un polímero preferentemente natural o en forma de cápsulas, por ejemplo aquellas en las que las enzimas están  
55 incluidas tal como en un gel solidificado o en aquellas de tipo núcleo – envuelta, en el que un núcleo que contiene enzima está revestido con una capa protectora impermeable al agua, aire y/o productos químicos. En capas superpuestas pueden aplicarse adicionalmente otros principios activos, por ejemplo estabilizadores, emulsionantes, pigmentos, agentes de blanqueo o colorantes. Las cápsulas de este tipo se aplican de acuerdo con métodos en sí conocidos, por ejemplo mediante granulación con vibración o de rodillo o en procesos de lecho fluidizado. De manera ventajosa los granulados de este tipo, por ejemplo mediante aplicación de agentes filmógenos poliméricos,  
60 tienen poco polvo y son estables en almacenamiento gracias al recubrimiento.

Además es posible confeccionar dos o varias enzimas juntas, de modo que un granulado individual presente varias  
65 actividades enzimáticas.

- 5 Tal como es evidente a partir de las realizaciones anteriores, la enzima-proteína forma solamente una fracción del peso total de preparaciones enzimáticas habituales. De acuerdo con la invención, las preparaciones de proteasa y amilasa empleadas preferentemente contienen entre el 0,1 y el 40 % en peso, preferentemente entre el 0,2 y el 30 % en peso, de manera especialmente preferente entre el 0,4 y el 20 % en peso y en particular entre el 0,8 y el 10 % en peso de la proteína enzimática.
- 10 Preferentemente, en particular aquellos agentes para el lavado de la vajilla, en cada caso con respecto a su peso total, contendrán del 0,1 al 12 % en peso, preferentemente del 0,2 al 10 % en peso y en particular del 0,5 al 8 % en peso de preparaciones enzimáticas.
- 15 Las sales de calcio solubles en agua adecuadas como estabilizadores de enzima incluyen, pero no están limitadas a, cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ , lactato de calcio o acetato de calcio. Igualmente son adecuadas otras sales de calcio con ácidos alfa-hidroxycarboxílicos o alfa-aminoácidos.
- 20 La al menos una sal de calcio adecuada para la estabilización de enzimas está contenida en distintas formas de realización en una cantidad del 0,05 al 2 % en peso, en particular del 0,1 al 0,6 % en peso, con respecto a la composición A.
- 25 Como fosfonato pueden emplearse en general todos los fosfonatos adecuados como agentes complejantes para agentes para el lavado de la vajilla. Preferentemente, como compuesto de fosfonato se emplea un fosfonato de hidroxialcano y/o aminoalcano. Entre los fosfonatos de hidroxialcano es de particular importancia el 1,1-difosfonato de 1-hidroxietano (HEDP). Como fosfonatos de aminoalcano se tienen en cuenta preferentemente fosfonato de etilendiamintetrametileno (EDTMP), fosfonato de dietilentriaminpentametileno (DTPMP) así como sus homólogos superiores. Los fosfonatos están contenidos en los agentes preferentemente en cantidades del 0,5 al 5 % en peso, en particular en cantidades del 1 al 3 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la composición B.
- 30 Los agentes para el lavado de la vajilla que se describen en el presente documento son de naturaleza líquida y pueden encontrarse en particular como soluciones o suspensiones homogéneas. En otra forma de realización preferida de la invención, el agente para el lavado de la vajilla se encuentra en una forma preporcionada. El agente para el lavado de la vajilla a máquina presenta varias composiciones separadas espacialmente una de otra, mediante lo cual es posible por un lado separar entre sí ingredientes no compatibles y, por otro lado, es posible ofrecer composiciones en combinación que se emplean en distintos momentos en la máquina lavavajillas.
- 35 Preferentemente, los agentes para el lavado de la vajilla asimismo ayudantes y tensioactivos. Siempre que no se indique lo contrario, los datos en % en peso se refieren en cada caso al peso total de la composición de agente para el lavado de la vajilla total.
- 40 Entre los ayudantes que pueden emplearse figuran en particular carbonatos, citratos, MGDA (ácido metilglicindiacético) o sus sales, GLDA (ácido glutámico-ácido N,N-diacético) o sus sales, EDDS (etilendiamina-ácido N,N'-disuccínico) o sus sales, coadyuvantes orgánicos y silicatos. Se prefieren especialmente GLDA (ácido glutámico-ácido N,N-diacético) o sus sales.
- 45 Es posible por ejemplo el uso de carbonato(s) y/o hidrogenocarbonato(s), preferentemente carbonato(s) alcalino(s), de manera especialmente preferente carbonato de sodio.
- 50 Como coadyuvantes orgánicos pueden mencionarse en particular policarboxilatos / ácidos policarboxílicos, carboxilatos poliméricos, ácido aspártico, poliacetales y dextrinas.
- 55 Sustancias ayudantes orgánicas que pueden usarse son por ejemplo los ácidos policarboxílicos que pueden utilizarse en forma del ácido libre y/o sus sales de sodio, entendiéndose por ácidos policarboxílicos aquellos 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 de azúcar, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitrilotriacético (NTA), siempre que no deba rechazarse un uso de este tipo por motivos ecológicos, así como mezclas de los mismos. Los ácidos tienen además de su efecto de soporte habitualmente también la propiedad de un componente de acidificación y sirven por lo tanto también para el ajuste de un valor de pH menor y más suave de agentes para el lavado de la vajilla. En particular han de mencionarse en este sentido ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico y cualquier mezcla de los mismos.
- 60 Las composiciones de agente para el lavado de la vajilla especialmente preferidas contienen como ayudantes citrato, por ejemplo citrato de sodio o de potasio. Las composiciones, que contienen del 1 al 15 % en peso, preferentemente del 2 al 12 % en peso de citrato, son preferidas de acuerdo con la invención.
- 65 Como ayudantes son adecuados además policarboxilatos poliméricos, estos son por ejemplo las sales de metal alcalino del ácido poli(acrílico) o del ácido poli(metacrílico), por ejemplo aquellos con un peso molecular relativo de 500 a 70000 g/mol.

Polímeros adecuados son en particular poliacrilatos, que presentan preferentemente un peso molecular de 2000 a 20000 g/mol. Debido a su solubilidad superior, de este grupo a su vez pueden preferirse los poliacrilatos de cadena corta que presentan pesos moleculares de 2000 a 10000 g/mol, y de manera especialmente preferente de 3000 a 5000 g/mol.

5 Los agentes para el lavado de la vajilla pueden contener como ayudante además silicatos estratificados cristalinos de fórmula general  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , en la que M representa sodio o hidrógeno, x representa un número de 1,9 a 22, preferentemente de 1,9 a 4, siendo especialmente preferidos valores para x 2, 3 o 4, e y representa un número de 0 a 33, preferentemente de 0 a 20. Pueden emplearse 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 son de disolución retardada y presentan propiedades de lavado secundarias.

15 En los agentes para el lavado de la vajilla preferidos, el contenido en silicatos, con respecto al peso total del agente para el lavado de la vajilla, se limita a cantidades por debajo del 10 % en peso, preferentemente por debajo del 5 % en peso y en particular por debajo del 2 % en peso. Los agentes para el lavado de la vajilla especialmente preferidos son libres de silicato.

20 Los agentes para el lavado de la vajilla de acuerdo con la invención pueden contener asimismo un sulfopolímero. El porcentaje en peso del sulfopolímero en el peso total del agente para el lavado de la vajilla de acuerdo con la invención asciende preferentemente a del 0,1 al 20 % en peso, en particular del 0,5 al 18 % en peso, de manera especialmente preferente del 1,0 al 15 % en peso, en particular del 4 al 14 % en peso, principalmente del 6 al 12 % en peso. El sulfopolímero se emplea habitualmente en forma de solución acuosa, conteniendo las soluciones acuosas normalmente del 20 al 70 % en peso, en particular del 30 al 50 % en peso, de manera preferente de aproximadamente el 35 al 40 % en peso de sulfopolímeros.

25 Como sulfopolímero se emplea preferentemente un polisulfonato copolimérico, preferentemente un polisulfonato copolimérico modificado de manera hidrófoba.

30 Los copolímeros pueden presentar dos, tres, cuatro o más unidades monoméricas diferentes.

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

35 Como ácido(s) carboxílico(s) insaturado(s) se emplea(n) con especial preferencia ácidos carboxílicos insaturados de fórmula  $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)\text{COOH}$ , en la que  $\text{R}^1$  a  $\text{R}^3$  representan independientemente entre sí -H,  $-\text{CH}_3$ , un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono- o poliinsaturado, de cadena lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos con  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$  o  $-\text{COOH}$  tal como se define anteriormente o representa  $-\text{COOH}$  o  $-\text{COOR}^4$ , siendo  $\text{R}^4$  un resto hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono.

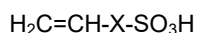
40 Los ácidos carboxílicos insaturados especialmente preferidos son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido  $\alpha$ -cloroacrílico, ácido  $\alpha$ -cianoacrílico, ácido crotónico, ácido  $\alpha$ -fenil-acrílico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido metilmalónico, ácido sórbico, ácido cinámico o sus mezclas. Pueden emplearse naturalmente también los ácidos dicarboxílicos insaturados.

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

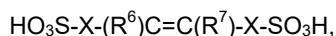


50 en la que  $\text{R}^5$  a  $\text{R}^7$  representan independientemente entre sí -H,  $-\text{CH}_3$ , un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno mono- o poliinsaturado, de cadena lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos con  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$  o  $-\text{COOH}$  o representan  $-\text{COOH}$  o  $-\text{COOR}^4$ , siendo  $\text{R}^4$  un resto hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono, y X representa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se selecciona 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  $-\text{C}(\text{O})-\text{NHCH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ .

Entre estos monómeros se prefieren aquellos de fórmulas



60  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-X-SO}_3\text{H}$



65 en las que  $\text{R}^6$  y  $\text{R}^7$  se seleccionan independientemente entre sí

de -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> y -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y X representa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se selecciona de -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- con n = 0 a 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- con k = 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- y -C(O)-NH-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-.

5 Monómeros que contienen grupos ácido sulfónico especialmente preferidos son a este respecto ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propen-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometacrilamida, sulfometilmetacrilamida así como mezclas de los ácidos mencionados o sus sales solubles en agua.

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

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

25 La masa molar de los sulfo-copolímeros empleados preferentemente de acuerdo con la invención puede variarse para adaptar las propiedades de los polímeros al fin de uso deseado. Los agentes para el lavado de la vajilla preferidos se caracterizan por que los copolímeros presentan masas molares de 2000 a 200.000 g mol<sup>-1</sup>, preferentemente de 4000 a 25.000 g mol<sup>-1</sup> y en particular de 5000 a 15.000 g mol<sup>-1</sup>.

30 En otra forma de realización preferida, los copolímeros presentan, además de monómero que contiene grupos carboxilo y monómero que contiene grupos ácido sulfónico además al menos un monómero no iónico, preferentemente hidrófobo. Mediante el uso de estos polímeros modificados de manera hidrófoba pudo mejorarse en particular el rendimiento de aclarado de los agentes para el lavado de la vajilla a máquina de acuerdo con la invención.

35 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, se prefieren por lo tanto de acuerdo con la invención.

40 Como monómeros no iónicos se emplean preferentemente monómeros de fórmula general R<sup>1</sup>(R<sup>2</sup>)C=C(R<sup>3</sup>)-X-R<sup>4</sup>, en la que R<sup>1</sup> a R<sup>3</sup> representa independientemente entre sí -H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X representa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se selecciona de -CH<sub>2</sub>-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R<sup>4</sup> representa un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 22 átomos de carbono o representa un resto insaturado, preferentemente aromático con 6 a 22 átomos de carbono.

45 Monómeros no iónicos especialmente preferidos son buteno, isobuteno, penteno, 3-metilbuteno, 2-metilbuteno, ciclopenteno, hexeno, hexen-1, 2-metilpenteno-1, 3-metilpenteno-1, ciclohexeno, metilciclopenteno, ciclohepteno, metilciclohexeno, 2,4,4-trimetilpenteno-1, 2,4,4-trimetilpenteno-2, 2,3-dimetilhexeno-1, 2,4-dimetilhexeno-1, 2,5-dimetilhexeno-1, 3,5-dimetilhexeno-1, 4,4-dimetilhexano-1, etilciclohexino, 1-octeno, alfa-olefinas con 10 o más átomos de carbono tales 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-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, éster metílico de ácido acrílico, éster etílico de ácido acrílico, éster propílico de ácido acrílico, éster butílico de ácido acrílico, éster pentílico de ácido acrílico, éster hexílico de ácido acrílico, éster metílico de ácido metacrílico, N-(metil)acrilamida, éster 2-etilhexílico de ácido acrílico, éster 2-etilhexílico de ácido metacrílico, N-(2-etilhexil)acrilamida, éster octílico de ácido acrílico, éster octílico de ácido metacrílico, N-(octil)acrilamida, éster laurílico de ácido acrílico, éster laurílico de ácido metacrílico, N-(lauril)acrilamida, éster estearílico de ácido acrílico, éster estearílico de ácido metacrílico, N-(estearil)acrilamida, éster behenílico de ácido acrílico, éster behenílico de ácido metacrílico y N-(behenil)acrilamida o sus mezclas.

50 La distribución de monómeros de los copolímeros modificados de manera hidrófoba empleados preferentemente de acuerdo con la invención asciende, con respecto al monómero que contiene grupos ácido sulfónico, el monómero hidrófobo y el monómero que contiene grupos ácido carboxílico preferentemente en cada caso a del 5 al 80 % en peso, de manera especialmente preferente el porcentaje del monómero que contiene grupos ácido sulfónico y del monómero hidrófobo asciende en cada caso a del 5 al 30 % en peso y el porcentaje del monómero que contiene

grupos ácido sulfónico asciende a del 60 al 80 % en peso, los monómeros se seleccionan en este sentido preferentemente de los mencionados anteriormente.

5 Además de los ayudantes mencionados anteriormente, los agentes para el lavado de la vajilla pueden contener hidróxidos de metal alcalino. Estos portadores de metal alcalino se emplean en los agentes para el lavado de la vajilla preferentemente solo en pequeñas cantidades, preferentemente en cantidades por debajo del 10 % en peso, preferentemente por debajo del 6 % en peso, preferentemente por debajo del 5 % en peso, de manera especialmente preferente entre el 0,1 y el 5 % en peso y en particular entre el 0,5 y el 5 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la composición de agente para el lavado de la vajilla. En particular, los hidróxidos de metal alcalino se emplean en cantidades tales que se consiguen los valores de pH de acuerdo con la invención.

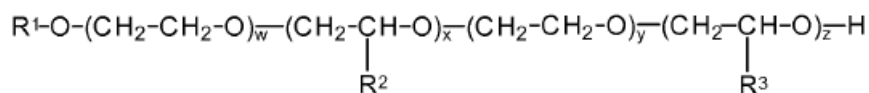
15 Los agentes para el lavado de la vajilla de acuerdo con la invención contienen preferentemente además al menos un tensioactivo no iónico. Como tensioactivos no iónicos pueden emplearse todos los tensioactivos no iónicos conocidos por el experto en la materia. Preferentemente se emplean tensioactivos no iónicos de espumación débil, en particular tensioactivos no iónicos de espumación débil alcoxilados, principalmente etoxilados. Con especial preferencia, los agentes para el lavado de la vajilla a máquina contienen tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados.

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

25 Los tensioactivos que van a emplearse 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 construidos de manera estructuralmente más complicada que polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (tensioactivos de (PO/EO/PO)). Tales tensioactivos no iónicos de (PO/EO/PO) se caracterizan además por un control de la espuma adecuado.

30 Tensioactivos no iónicos especialmente preferidos han resultado en el contexto de la presente invención los tensioactivos no iónicos de espumación débil, que presentan unidades de óxido de etileno y óxido de alquileo alternantes. Entre estos se prefieren a su vez tensioactivos con bloques EO-AO-EO-AO, estando unidos entre sí en cada caso de uno a diez grupos EO o AO, antes de que siga un bloque a los en cada caso otros grupos. En este caso se prefieren tensioactivos no iónicos de fórmula general

35



40 en la que R<sup>1</sup> representa un resto alquilo o alqueno C<sub>6-24</sub> de cadena lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado; cada grupo R<sup>2</sup> o R<sup>3</sup> se selecciona independientemente entre sí de -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y los índices w, x, y, z representan independientemente entre sí números enteros de 1 a 6.

45 Por lo tanto, en particular se prefieren tensioactivos no iónicos, que presentan un resto alquilo C<sub>9-15</sub> 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.

Tensioactivos no iónicos preferidos son en este sentido aquellos de fórmula general R<sup>1</sup>-CH(OH)CH<sub>2</sub>O-(AO)<sub>w</sub>-(A'O)<sub>x</sub>-(A''O)<sub>y</sub>-(A'''O)<sub>z</sub>-R<sup>2</sup>, en la que

- R<sup>1</sup> representa un resto alquilo o alqueno C<sub>6-24</sub> de cadena lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado;
- R<sup>2</sup> representa H o un resto hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono;
- A, A', A'' y A''' representan independientemente entre sí un resto del grupo -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>), -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>),
- w, x, y y z representan valores entre 0,5 y 120, pudiendo ser x, y y/o z también 0.

55 Mediante la adición de los tensioactivos no iónicos mencionados anteriormente de fórmula general R<sup>1</sup>-CH(OH)CH<sub>2</sub>O-(AO)<sub>w</sub>-(A'O)<sub>x</sub>-(A''O)<sub>y</sub>-(A'''O)<sub>z</sub>-R<sup>2</sup>, denominados a continuación también "hidroxiéteres mixtos", puede mejorarse claramente el poder de limpieza de las preparaciones de acuerdo con la invención, en concreto tanto en comparación con el sistema libre de tensioactivo como también en comparación con sistemas que contienen tensioactivos no iónicos alternativos, por ejemplo del grupo de los alcoholes grasos.

60 Se prefieren en particular aquellos tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) cerrados con grupos terminales, que, de acuerdo con la fórmula R<sup>1</sup>O[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>x</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)R<sup>2</sup>, además de un resto R<sup>1</sup>, que representa restos hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 2 a 30 átomos de carbono,



preferentemente con 4 a 22 átomos de carbono, además presentan un resto hidrocarburo lineal o ramificado, saturados o insaturado, alifático o aromático  $R^2$  con 1 a 30 átomos de carbono, donde x representa valores entre 1 y 90, preferentemente representa valores entre 30 y 80 y en particular representa valores entre 30 y 60.

5 Se prefieren especialmente tensioactivos de fórmula  $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$ , en la que  $R^1$  representa un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado con 4 a 18 átomos de carbono o mezclas de los mismos,  $R^2$  designa un resto hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y x representa valores entre 0,5 y 1,5 así como y representa un valor de al menos 15. Al grupo de estos tensioactivos no iónicos pertenecen por ejemplo los 2-hidroxiálquil éteres de alcohol graso  $C_{2-26}-(PO)_1-(EO)_{15-40}$ , en particular también los 2-hidroxidecil éteres de alcohol graso  $C_{8-10}-(PO)_1-(EO)_{22}$ .

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

20 Otros tensioactivos no iónicos que pueden emplearse preferentemente son los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) cerrados con grupos terminales de fórmula  $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$ , en la que  $R^1$  y  $R^2$  representan restos hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 1 a 30 átomos de carbono,  $R^3$  representa H o un resto metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x representa valores entre 1 y 30, k y j representan valores entre 1 y 12, preferentemente entre 1 y 5. Cuando el valor  $x \geq 2$ , cada  $R^3$  en la fórmula indicada anteriormente  $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$  puede ser diferente.  $R^1$  y  $R^2$  son preferentemente restos hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 6 a 22 átomos de carbono, prefiriéndose especialmente restos con 8 a 18 átomos de C. Para el resto  $R^3$  se prefieren especialmente H,  $-CH_3$  o  $-CH_2CH_3$ . Valores especialmente preferidos x se encuentran en el intervalo de 1 a 20, en particular de 6 a 15.

30 Tal como se describe anteriormente, cada  $R^3$  en la fórmula indicada anteriormente puede ser diferente, en caso de que  $x \geq 2$ . De este modo puede variarse la unidad de óxido de alquileo en el corchete. Si x representa por ejemplo 3, el  $R^3$  puede seleccionarse para formar unidades de óxido de etileno ( $R^3 = H$ ) u óxido de propileno ( $R^3 = CH_3$ ), que pueden estar unidas entre sí en cualquier orden, por ejemplo (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) y (PO)(PO)(PO). El valor 3 para x se ha seleccionado en este sentido a modo de ejemplo y puede ser bastante mayor, aumentando la amplitud de variación con valores de x crecientes y por ejemplo un número grande de grupos (EO), combinado con un número pequeño de grupos (PO) inclusive, o a la inversa.

40 Alcoholes poli(oxialquilados) cerrados con grupos terminales especialmente preferidos de la fórmula indicada anteriormente presentan valores de  $k = 1$  y  $j = 1$ , de modo que la fórmula anterior se simplifica a  $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$ . En la fórmula mencionada en último lugar,  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son tal como se define anteriormente y x representa números de 1 a 30, preferentemente de 1 a 20 y en particular de 6 a 18. Se prefieren especialmente tensioactivos en los que los restos  $R^1$  y  $R^2$  presentan de 9 a 14 átomos de C,  $R^3$  representa H y x adopta valores de 6 a 15.

45 Han resultado ser especialmente eficaces por último los tensioactivos no iónicos de fórmula general  $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$ , en la que

- $R^1$  representa un resto alquilo o alqueno  $C_{6-24}$  de cadena lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado;
- $R^2$  representa un resto hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono;
- 50 - A representa un resto del grupo  $CH_2CH_2$ ,  $CH_2CH_2CH_2$ ,  $CH_2CH(CH_3)$ , preferentemente representa  $CH_2CH_2$ , y
- w representa valores entre 1 y 120, preferentemente de 10 a 80, en particular de 20 a 40

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

60 En distintas formas de realización de la invención, en lugar de los hidroxiéteres mixtos cerrados con grupos terminales definidos anteriormente pueden emplearse también los hidroxiéteres mixtos no cerrados con grupos terminales correspondientes. Estos pueden satisfacer las fórmulas anteriores, en las que  $R^2$  es en cambio hidrógeno y  $R^1$ ,  $R^3$ , A, A', A'', A''', w, x, y y z son tal como se define anteriormente.

65 Los agentes para el lavado de la vajilla líquidos preferidos se caracterizan por que el agente para el lavado de la vajilla contiene al menos un tensioactivo no iónico, preferentemente un tensioactivo no iónico del grupo de los hidroxiéteres mixtos, ascendiendo el porcentaje en peso del tensioactivo no iónico en el peso total del agente para el lavado de la vajilla asciende preferentemente a del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,5 al 8,0 % en peso y en particular del 1,0 al 4,0 % en peso.

En general, el valor de pH del agente para el lavado de la vajilla puede ajustarse por medio de reguladores de pH habituales. En distintas formas de realización, el valor de pH de la composición A se encuentra en un intervalo de 5,5 a 8,5, preferentemente de 6,5 a 8,0, en particular de 6,8 a 7,5, y el valor de pH de la composición B se encuentra en un intervalo de 9,0 a 12, preferentemente de 10,0 a 11,5, preferentemente superior a 10, en particular de 10,5 a 11,5. Como agentes de ajuste de pH sirven ácidos y/o álcalis, preferentemente álcalis. Ácidos adecuados son en particular ácidos orgánicos tales como el ácido acético, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido succínico, ácido adípico, ácido málico, ácido tartárico y ácido glucónico o también ácido amidosulfónico. Además pueden emplearse también las sales minerales ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido nítrico o sus mezclas. Bases adecuadas proceden del grupo de los hidróxidos y carbonatos de metal alcalino y de metal alcalinotérreo, en particular de los hidróxidos de metal alcalino, de los que se prefiere hidróxido de potasio y principalmente hidróxido de sodio. Igualmente se prefiere álcali volátil, por ejemplo en forma de amoníaco y/o alcanolaminas, que pueden contener hasta 9 átomos de C en la molécula. La alcanolamina se selecciona en este sentido preferentemente del grupo que consiste en mono-, di-, trietanol- y -propanolamina y sus mezclas. La alcanolamina está contenida en los agentes de acuerdo con la invención preferentemente en una cantidad del 0,5 al 10 % en peso, en particular en una cantidad del 1 al 6 % en peso.

Para el ajuste y/o la estabilización del valor de pH, el agente de acuerdo con la invención puede contener una o varias sustancias tampón (INCI Buffering Agents), habitualmente en cantidades del 0,001 al 5 % en peso. Se prefieren sustancias tampón que son al mismo tiempo agentes complejantes o incluso agentes quelantes (quelantes, INCI Chelating Agents). Sustancias tampón especialmente preferidas son el ácido cítrico o los citratos, en particular los citratos de sodio y de potasio, por ejemplo citrato de trisodio·2H<sub>2</sub>O y citrato de tripotasio·H<sub>2</sub>O.

Los agentes de acuerdo con la invención contienen preferentemente al menos un constituyente adicional, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en tensioactivos aniónicos, catiónicos y anfóteros, en particular tensioactivos aniónicos, blanqueantes, activadores del blanqueo, catalizadores del blanqueo, espesantes, agentes secuestrantes, electrolitos, inhibidores de la corrosión, en particular agentes protectores de plata, inhibidores de la corrosión vítrea, inhibidores de espuma, colorantes, sustancias olorosas, sustancias amargas y principios activos antimicrobianos.

Tensioactivos aniónicos preferidos son sulfatos de alcohol graso, etersulfatos de alcohol graso, dialquil étersulfatos, sulfatos de monoglicéridos, alquilbencenosulfonatos, olefinsulfonatos, alcanosulfonatos, etersulfonatos, n-alquil etersulfonatos, estersulfonatos y ligninasulfonatos. Igualmente en el contexto de la presente invención pueden usarse cianamidas de ácido graso, sulfosuccinatos (éster de ácido sulfosuccínico), en particular éster mono- y -di-alquilico C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> de ácido sulfosuccínico, sulfosuccinamatos, sulfosuccinamidas, isetionatos de ácido graso, acilaminoalcanosulfonatos (tauridas de ácido graso), sarcosinatos de ácido graso, ácidos etercarboxílicos y alquil(eter)fosfatos así como sales de ácido α-sulfograso, acilglutamatos, disulfatos de monoglicérido y alquil éteres del gliceroldisulfato. Los tensioactivos aniónicos se emplean preferentemente como sales de sodio, pero pueden estar contenidos también como otras sales de metal alcalino o alcalinotérreo, por ejemplo sales de potasio o magnesio, así como en forma de sales de amonio o mono-, di-, tri- o tetraalquilamonio, en el caso de los sulfonatos también en forma de su ácido correspondiente, por ejemplo ácido dodecilbencenosulfónico.

Tensioactivos anfóteros adecuados son por ejemplo betaínas de fórmula (R<sup>iii</sup>)(R<sup>iv</sup>)(R<sup>v</sup>)N<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>, en la que R<sup>iii</sup> significa un resto alquilo interrumpido dado el caso por heteroátomos o grupos de heteroátomos con 8 a 25, preferentemente 10 a 21 átomos de carbono y R<sup>iv</sup> así como R<sup>v</sup> significan restos alquilo similares o distintos con 1 a 3 átomos de carbono, en particular alquil C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-dimetilcarboximetilbetaína y alquil C<sub>11</sub>-C<sub>17</sub>-amidopropil-dimetilcarboximetilbetaína.

Tensioactivos catiónicos adecuados son entre otros los compuestos de amonio cuaternarios de fórmula (R<sup>vi</sup>)(R<sup>vii</sup>)(R<sup>viii</sup>)(R<sup>ix</sup>)N<sup>+</sup> X<sup>-</sup>, en la que R<sup>vi</sup> a R<sup>ix</sup> representan cuatro restos alquilo similares o distintos, en particular dos restos alquilo de cadena larga y dos de cadena corta y X<sup>-</sup> representa un anión, en particular un ion haluro, por ejemplo cloruro de didecil-dimetil-amonio, cloruro de alquilbencil-didecil-amonio y sus mezclas. Otros tensioactivos catiónicos adecuados son los compuestos tensioactivos cuaternarios, en particular con un grupo sulfonio, fosfonio, yodonio o arsonio, que son conocidos también como principios activos antimicrobianos. Mediante el uso de compuestos tensioactivos cuaternarios con acción antimicrobiana puede dotarse el agente de una acción antimicrobiana o mejorarse su acción antimicrobiana ya presente dado el caso debido a otros ingredientes.

Los inhibidores de la corrosión vítrea impiden la aparición de enturbiamientos, estrías y arañazos, pero también la iridiscencia de la superficie vítrea de vidrios limpiados a máquina. Inhibidores de la corrosión vítrea preferidos proceden del grupo de las sales de magnesio y de zinc así como de los complejos de magnesio y de zinc. En el contexto de la presente invención, el contenido en sal de zinc en agentes para el lavado de la vajilla asciende preferentemente a entre el 0,1 y el 5 % en peso, preferentemente entre el 0,2 y el 4 % en peso y en particular entre el 0,4 y el 3 % en peso, o el contenido en zinc en forma oxidada (calculado como Zn<sup>2+</sup>) asciende a entre el 0,01 y el 1 % en peso, preferentemente entre el 0,02 y el 0,5 % en peso y en particular entre el 0,04 y el 0,2 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente que contiene inhibidor de la corrosión vítrea.

Como aceites perfumados o fragancias pueden utilizarse en el contexto de la presente invención compuestos de sustancia olorosa individuales, por ejemplo los productos sintéticos del tipo de los ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos. Preferentemente se usan sin embargo mezclas de distintas sustancias olorosas que generan en común una nota de olor agradable. Tales aceites perfumados pueden contener también mezclas de sustancias olorosas naturales, tal como pueden obtenerse de fuentes vegetales, por ejemplo aceite de pino, cítrico, jazmín, pachuli, rosas o ylang-ylang.

La confección de agentes para el lavado de la vajilla descritos en el presente documento puede tener lugar de diferente manera. Las formas de presentación líquidas a base de agua y/o disolventes orgánicos pueden encontrarse espesadas, en forma de geles.

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

Los agentes para el lavado de la vajilla descritos en el presente documento se preconfeccionan preferentemente dando unidades de dosificación. Estas unidades de dosificación comprenden preferentemente la cantidad de sustancias activas en el lavado y la limpieza necesaria para un ciclo de limpieza. Unidades de dosificación preferidas presentan un peso entre 12 y 30 g, preferentemente entre 14 y 26 g y en particular entre 16 y 22 g. Para conseguir un resultado de limpieza y aclarado óptimo, se prefieren aquellos agentes para el lavado de la vajilla a máquina que se encuentran en forma de una unidad de dosificación prefabricada y contienen entre 0,001 y 1 g, preferentemente entre 0,01 y 0,1 g, de manera especialmente preferente entre 0,01 y 0,07 g y en particular entre 0,01 y 0,05 g del polímero a) o entre 0,1 y 2,5 g, preferentemente entre 0,2 y 2,2 g, de manera especialmente preferente entre 0,3 y 1,9 g y en particular entre 0,4 y 1,5 g de tensioactivo(s) no iónico(s) b). El volumen de las unidades de dosificación mencionadas anteriormente así como su forma espacial se seleccionan con especial preferencia de modo que está garantizada una capacidad de dosificación de las unidades preconfeccionadas a través de la cámara de dosificación de una máquina lavavajillas. El volumen de la unidad de dosificación asciende por lo tanto preferentemente a entre 10 y 35 ml, preferentemente entre 12 y 30 ml.

Los agentes para el lavado de la vajilla, en particular las unidades de dosificación prefabricadas presentan con especial preferencia una envuelta soluble en agua.

La envoltura soluble en agua se forma preferentemente por un material de lámina soluble en agua, que se selecciona del grupo que consiste en polímeros o mezclas de polímeros. La envoltura puede formarse por una o por dos o más capas del material de lámina soluble en agua. El material de lámina soluble en agua de la primera capa y de las otras capas, si están presentes, puede ser igual o diferente. Se prefieren especialmente láminas que pueden pegarse y/o sellarse por ejemplo formando embalajes tales como mangueras o almohadas, después de cargarse con un agente.

Se prefiere que la envoltura soluble en agua contenga poli(alcohol vinílico) o un copolímero de poli(alcohol vinílico). Envolturas solubles en agua, que contienen poli(alcohol vinílico) o un copolímero de poli(alcohol vinílico), presentan una buena estabilidad con una solubilidad en agua suficientemente alta, en particular solubilidad en agua fría.

Las láminas solubles en agua adecuadas para la producción de la envoltura soluble en agua se basan preferentemente en un poli(alcohol vinílico) o un copolímero de poli(alcohol vinílico), cuyo peso molecular se encuentra en el intervalo de 10.000 a 1.000.000 g mol<sup>-1</sup>, preferentemente de 20.000 a 500.000 g mol<sup>-1</sup>, de manera especialmente preferente de 30.000 a 100.000 g mol<sup>-1</sup> y en particular de 40.000 a 80.000 g mol<sup>-1</sup>.

La producción de poli(alcohol vinílico) tiene lugar habitualmente mediante hidrólisis de poli(acetato de vinilo), dado que la ruta de síntesis directa no es posible. Algo similar es válido para copolímeros de poli(alcohol vinílico), que se producen de manera correspondiente a partir copolímeros de poli(acetato de vinilo). Se prefiere cuando al menos una capa de la envoltura soluble en agua comprende un poli(alcohol vinílico) cuyo grado de hidrólisis constituye del 70 al 100 % en moles, preferentemente del 80 al 90 % en moles, de manera especialmente preferente del 81 al 89 % en moles y en particular del 82 al 88 % en moles.

A un material de lámina que contiene poli(alcohol vinílico) adecuado para la producción de la envoltura soluble en agua puede añadirse adicionalmente un polímero seleccionado del grupo que comprende (co)polímeros que contienen ácido (met)acrílico, poli(acrilamidas), polímeros de oxazolona, poliestirenosulfonatos, poliuretanos, poliésteres, poliéteres, poli(ácido láctico) o mezclas de los polímeros anteriores. Un polímero adicional preferido son poli(ácidos lácticos).

Los copolímeros de poli(alcohol vinílico) preferidos comprenden, además de alcohol vinílico, ácidos dicarboxílicos como monómeros adicionales. Ácidos dicarboxílicos adecuados son ácido itacónico, ácido malónico, ácido succínico y mezclas de los mismos, prefiriéndose ácido itacónico.

Los copolímeros de poli(alcohol vinílico) igualmente preferidos comprenden, además de alcohol vinílico, un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, su sal o sus ésteres. De manera especialmente preferente, tales copolímeros de poli(alcohol vinílico) contienen, además de alcohol vinílico, ácido acrílico, ácido metacrílico, éster de ácido acrílico, éster de ácido metacrílico o mezclas de los mismos.

Puede preferirse que el material de lámina contenga aditivos adicionales. El material de lámina puede contener por ejemplo plastificantes tales como dipropilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, glicerol, sorbitol, manitol o mezclas de los mismos. Otros aditivos comprenden por ejemplo agentes auxiliares de liberación, agentes de relleno, agentes de reticulación, tensioactivos, agentes antioxidantes, absorbedores UV, agentes antibloqueo, agentes antiadhesivos o mezclas de los mismos.

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

El uso correspondiente de los agentes para el lavado de la vajilla a máquina de acuerdo con la invención es igualmente objeto de la invención. Asimismo, la invención se refiere a un procedimiento para el lavado de la vajilla, en particular procedimiento de lavado de la vajilla a máquina, en el que se emplea un agente para el lavado de la vajilla de acuerdo con la invención. Es objeto de la presente solicitud por lo tanto además un procedimiento para la limpieza de vajilla en una máquina lavavajillas, en el que el agente de acuerdo con la invención durante el recorrido de un programa de lavado de la vajilla se dosifica antes del comienzo del ciclo de lavado principal o en el transcurso del ciclo de lavado principal en el espacio interior de una máquina lavavajillas. La dosificación o la entrada del agente de acuerdo con la invención en el espacio interior de la máquina lavavajillas puede tener lugar manualmente, preferentemente, sin embargo, el agente se dosifica por medio de la cámara de dosificación en el espacio interior de la máquina lavavajillas.

#### Ejemplos

Ejemplo 1: Formulaciones líquidas de agente para el lavado de la vajilla a máquina

Los agentes para el lavado de la vajilla de acuerdo con la invención comprenden una fase de enzima, que corresponde a la formulación A, y una fase de álcali, que corresponde a la formulación B. La formulación 1 corresponde a la formulación de acuerdo con la invención, la formulación 2 es una formulación comparativa que muestra precipitaciones de fosfonato de calcio.

Tabla 1: Composición del agente para el lavado de la vajilla a máquina (% en peso)

Fase de enzima (EP) - Preparación A	Form. 1	Form. 1	Form. 2 (C)	Form. 2 (C)
		Contenido activo		Contenido activo
Agua	28,72	28,72	25,00	25,00
HEDP	0,00	0,00	2,00	1,20
CaCl <sub>2</sub>	0,27	0,27	0,27	0,27
Composición enzimática que contiene amilasa	1,50	0,04	1,50	0,04
Composición enzimática que contiene proteasa	3,00	0,14	3,00	0,14
Ácido bórico	3,00	3,00	3,00	3,00
Sorbitol	12,00	8,40	12,00	8,40
Polímero que contiene grupos ácido sulfónico	15,00	5,70	15,00	5,70
Espesante (acrilato)	4,60	1,75	4,60	1,75
GLDA	20,00	9,40	20,00	9,40
KOH (al 50%)	4,85	2,43	4,85	2,43
Tensioactivos no iónicos	3,50	3,50	3,50	3,50
Citrato de sodio x 2H <sub>2</sub> O	3,00	3,00	3,00	3,00
Acetato de zinc (% en peso)	0,19	0,19	0,19	0,19
Restos (perfume, colorantes, conservantes) (% en peso)	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
Valor de pH	7,5		7,5	
Fase de álcali (AP) - Preparación B	Form. 1	Form. 1	Form. 2 (V)	Form. 2 (V)
		Contenido activo		Contenido activo
Agua	31,56	31,56	35,76	35,76
HEDP	4,30	2,58	2,30	1,38
Espesante (acrilato)	5,20	1,98	5,20	1,98

Fase de enzima (EP) - Preparación A	Form. 1	Form. 1	Form. 2 (C)	Form. 2 (C)
		Contenido activo		Contenido activo
GLDA	30,00	14,10	30,00	14,10
KOH (al 50%)	4,70	2,35	2,50	1,25
Sosa	9,00	9,00	9,00	9,00
Monoetanolamina	2,75	2,75	2,75	2,75
Solución acuosa de polímero de acrilato	1,00	1,00	1,00	1,00
Citrato de sodio x 2H <sub>2</sub> O	11,40	11,40	11,40	11,40
Restos (perfume, colorantes, conservantes, agua, etc.) (% en peso)	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
Valor de pH	11,4		11,4	

Ejemplo 2: Poder de limpieza en el lavado de la vajilla automático

5 En una máquina lavavajillas Miele G698SC se lavó a 50 °C (programa "normal") y 21°dH vajilla con distintas manchas con una mezcla 1:1 de la fase de enzima y de álcali (respectivamente 19,3 g/trabajo; las composiciones se almacenaron durante 2 semanas a 40°C) y después de cada ciclo de lavado se determinó visualmente el poder de limpieza según IKW (evaluación de 1-10, cuanto más alto sea el valor, mejor es el rendimiento, diferencias de al menos 1 son significativas). Los resultados para estas formulaciones sometidas a prueba están enumerados en la

10

Tabla 2: Poder de limpieza sobre manchas sensibles a enzimas

	Carne picada	Yema de huevo
Formulación 1	4,2	3,4
Formulación 2 (comparación)	2,1	2,1

De la Tabla se desprende de manera inequívoca que la formulación de acuerdo con la invención muestra un mejor rendimiento sobre manchas sensibles a proteasas.

15

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Agente para el lavado de la vajilla líquido libre de fosfato, preferentemente agente para el lavado de la vajilla a máquina, **caracterizado por que** el agente para el lavado de la vajilla presenta dos composiciones líquidas A y B separadas entre sí en el espacio, en el que
- 10 (a) la composición A está libre de fosfonato y comprende al menos una enzima, preferentemente una proteasa y/o amilasa, y al menos una sal de calcio adecuada para la estabilización de la al menos una enzima y presenta un valor de pH inferior a 8,5, preferentemente de 8, en particular de 7,5 o inferior, y
- 10 (b) la composición B está libre de enzima y de calcio y comprende al menos un fosfonato, en particular ácido 1-hidroxietano-(1,1-difosfónico) (HEDP), y presenta un valor de pH superior a 9, preferentemente superior a 10.
- 15 2. Agente para el lavado de la vajilla según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la composición A contiene la al menos una sal de calcio, en particular cloruro de calcio (CaCl<sub>2</sub>), en una cantidad del 0,05 al 2 % en peso, en particular del 0,1 al 0,6 % en peso con respecto a la composición A.
- 20 3. Agente para el lavado de la vajilla según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** la composición B contiene el al menos un fosfonato, en particular HEDP, en una cantidad del 0,5 al 5 % en peso, en particular del 1 al 3 % en peso con respecto a la composición B.
- 25 4. Agente para el lavado de la vajilla según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la composición A contiene al menos una amilasa y al menos una proteasa y opcionalmente al menos una enzima adicional seleccionada del grupo que consiste en lipasas, hemicelulasas, en particular pectinasas y/o manasas, celulasas, perhidrolasas y oxidorreductasas.
- 30 5. Agente para el lavado de la vajilla según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** la composición A contiene estabilizadores de enzima adicionales, en particular polioles y/o ácido bórico.
- 30 6. Agente para el lavado de la vajilla según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** las composiciones A y/o B contienen asimismo al menos un adyuvante que se selecciona de ácido glutamindiacético (GLDA), ácido metilglicindiacético (MGDA) y ácido etilendiaminodiacético (EDDA) o las sales de los mismos.
- 35 7. Agente para el lavado de la vajilla según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** las composiciones A y/o B contienen asimismo citrato.
- 40 8. Agente para el lavado de la vajilla según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** el agente para el lavado de la vajilla contiene al menos un constituyente adicional, preferentemente al menos dos constituyentes adicionales seleccionados del grupo que consiste en tensioactivos, polímeros, inhibidores de la corrosión, inhibidores de la corrosión vítrea, sustancias olorosas y portadores de perfume.
- 45 9. Uso de un agente para el lavado de la vajilla según una de las reivindicaciones 1 a 8 en un procedimiento de lavado de la vajilla a máquina.
- 45 10. Procedimiento de lavado de la vajilla a máquina, **caracterizado por que** se emplea un agente para el lavado de la vajilla según una de las reivindicaciones 1 a 8.