

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 700 595**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/386** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.12.2015 PCT/EP2015/078400**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2016 WO16091688**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2015 E 15804750 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2018 EP 3230428**

54 Título: **Agentes para el lavado de la vajilla a mano con acción mejorada contra almidón**

30 Prioridad:

**10.12.2014 DE 102014225472**

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

**18.02.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PEGELOW, ULRICH;  
BUISKER, DETLEF;  
O'CONNELL, TIMOTHY y  
RASCHKE, INES**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 700 595 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

Agentes para el lavado de la vajilla a mano con acción mejorada contra almidón

5 La presente invención se refiere a un agente de limpieza líquido, en particular un agente de limpieza acuoso para superficies duras. El agente de limpieza se emplea preferentemente para el lavado de la vajilla a mano.

Los agentes de limpieza líquidos habituales contienen tensioactivos para eliminar la suciedad y manchas. Por regla general se usan en este sentido combinaciones de varios tensioactivos, en particular del grupo de los tensioactivos anicónicos, no iónicos, catiónicos y anfóteros. Estos tensioactivos solos no pueden con frecuencia eliminar suficientemente la suciedad y manchas, de modo que en los agentes de lavado o de limpieza modernos se emplean sustancias auxiliares adicionales. A estas sustancias auxiliares pertenecen enzimas de distintos tipos tales como proteasas, amilasas, celulasas, mananasas o pectato liasas. El experto conoce otras clases de enzimas. A este respecto se atribuye a las amilasas, debido a su eficacia contra el almidón seco, una importancia especial, dado que mediante su uso se consigue una limpieza más fácil con un menor esfuerzo mecánico.

El documento WO2014/183920 A1 divulga un agente de limpieza líquido para superficies duras, en particular para el lavado de la vajilla a mano, que contiene una  $\alpha$ -amilasa modificada con deleciones H183\* y G184\*.

20 El rendimiento de las amilasas empleadas hasta el momento en los agentes para el lavado de la vajilla a mano depende sin embargo considerablemente de la temperatura, de modo que las ventajas de estos principios activos, que se muestran a las temperaturas de lavado alrededor de 40°C, se debilitan considerablemente a temperaturas más bajas y a 20°C apenas puede aún apreciarse una acción. Por otro lado, es sin embargo deseable por motivos de sostenibilidad y eficiencia energética, que también a bajas temperaturas exista un rendimiento de remojo eficaz contra almidón.

Por lo tanto, la invención se basa en el objetivo de proporcionar un agente de limpieza líquido, en particular para superficies duras, que también a bajas temperaturas presente un buen poder de limpieza contra suciedades que contienen almidón, también secadas. Sorprendentemente se descubrió que este objetivo se consigue mediante un agente de limpieza líquido que contiene una  $\alpha$ -amilasa, que es idéntica a lo largo de su longitud total en al menos el 89% y cada vez más preferentemente en al menos el 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5%, 99%, 99,5% y hasta el 100% a la secuencia indicada en la SEQ ID NO: 1 y en la numeración de acuerdo con la SEQ ID NO: 1 en una o varias de las posiciones 180, 181, 182, 183 y 184 presenta deleciones. Con un agente de limpieza de este tipo pueden conseguirse también a temperaturas claramente por debajo de 40°C ya muy buenos resultados de limpieza en particular en la eliminación de almidón.

Por lo tanto, es objeto de la presente invención un agente de limpieza líquido que contiene una  $\alpha$ -amilasa, que es idéntica a lo largo de su longitud total en al menos el 89% y cada vez más preferentemente en al menos el 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5%, 99%, 99,5% y hasta el 100% a la secuencia indicada en la SEQ ID NO:1 y en la numeración de acuerdo con la SEQ ID NO: 1 en una o varias de las posiciones 180, 181, 182, 183 y 184 presenta deleciones, presentando la  $\alpha$ -amilasa deleciones en al menos dos posiciones seleccionadas de las posiciones 180+181, 181+182, 182+183 y 183+184 en la numeración de acuerdo con la SEQ ID NO: 1, y conteniendo el agente de limpieza líquido iones potasio y el porcentaje de los iones potasio en la composición total asciende a del 0,025 al 0,25 % en peso. De manera muy especialmente preferente, las deleciones están en las posiciones 183+184 en la numeración de acuerdo con la SEQ ID NO: 1, en particular preferentemente las deleciones H183\* + G184\*. Preferentemente, la  $\alpha$ -amilasa de acuerdo con la invención en la numeración de acuerdo con la SEQ ID NO: 1 presenta además una sustitución de aminoácido en una o varias de las posiciones 405, 421, 422 y 428. Se prefieren especialmente las sustituciones I405L; A421H, A422P y A428T.

En una forma de realización especialmente preferida, la  $\alpha$ -amilasa de acuerdo con la invención, en la numeración de acuerdo con la SEQ ID NO: 1, presenta las deleciones H183\* + G184\* y adicionalmente las sustituciones I405L, A421H, A422P y A428T.

Las posiciones de aminoácido, que en el contexto de la presente invención se indican con la formulación "numeración de acuerdo con la SEQ ID NO: 1", se entienden de la siguiente manera: Las otras posiciones de aminoácido se definen mediante una alineación de la secuencia de aminoácidos de una amilasa de acuerdo con la invención con la secuencia de aminoácidos, tal como está indicada en la SEQ ID NO: 1. Además, la asignación de las posiciones depende de la proteína madura. Esta asignación puede emplearse en particular también cuando la secuencia de aminoácidos de una proteína de acuerdo con la invención comprende un mayor número de restos de aminoácido que la amilasa en la SEQ ID NO: 1. Partiendo de las posiciones mencionadas en la secuencia de aminoácidos, las posiciones de cambio en una amilasa de acuerdo con la invención son aquellas que precisamente están asociadas a estas posiciones en una alineación.

65

Otro objeto de la presente invención es el uso de un agente de limpieza líquido de acuerdo con la invención para el lavado a mano de vajilla. Aún otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la limpieza de superficies duras, en particular para la limpieza a mano de vajilla, que comprende el uso de un agente de limpieza líquido de acuerdo con la invención.

5 En el contexto de la presente invención se prefieren especialmente agentes de limpieza líquidos con un contenido en  $\alpha$ -amilasa del 0,05 al 1,0 % en peso, preferentemente del 0,1 al 0,4 % en peso. Por agentes de limpieza líquidos se entiende en el contexto de la presente invención aquellos que en las condiciones de aplicación normales son fluidos y sus viscosidades pueden variar en un amplio margen. Entre las preparaciones líquidas figuran también agentes en forma de gel o pastosos, que dado el caso pueden presentar espesantes adicionales conocidos por el estado de la técnica. En otra forma de realización preferida de la invención, los agentes líquidos son de base acuosa. En particular, en el caso de los agentes de limpieza de acuerdo con la invención se trata de agentes para el lavado de la vajilla a mano.

15 Un agente para el lavado de la vajilla a mano (sinónimo: agente para el lavado de la vajilla manual) es, en el contexto de la presente invención, un agente de lavado o de limpieza líquido, que está especialmente adaptado al uso para el lavado a mano de vajilla. Los agentes para el lavado de la vajilla a mano son por consiguiente especialmente adecuados para disolver la suciedad de superficies duras, presentan un buen comportamiento de espumación y además presentan una compatibilidad con la piel especial.

20 Ventajosamente, el agente de limpieza según la presente invención está diseñado preferentemente como agente para el lavado de la vajilla a mano, que presenta una poder espumante de al menos 250 ml, medido según el método DIN 53 902, parte 2 (prueba de Ross-Miles), preferentemente de al menos 300 ml. Este comportamiento de espumación ventajoso puede atribuirse normalmente a que el agente para el lavado de la vajilla a mano contiene preferentemente al menos el 5% % en peso de un tensioactivo aniónico, con respecto al agente para el lavado de la vajilla a mano total. El contenido total en tensioactivo puede encontrarse no obstante claramente por encima (véase más adelante).

30 Para, por un lado, garantizar una buena compatibilidad con la piel y, por otro lado, permitir una eficacia óptima de las enzimas contenidas, el valor de pH del agente para el lavado de la vajilla a mano se encuentra preferentemente en el intervalo de (en cada caso inclusive) 6,0 a 9,0. Se prefieren especialmente valores de pH entre pH 7,0 y pH 8,0 (en cada caso inclusive).

35 Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención contienen como constituyentes adicionales habitualmente tensioactivos, principalmente tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos, tensioactivos anfóteros, betaínas así como dado el caso tensioactivos catiónicos. La cantidad total de tensioactivos en los agentes de acuerdo con la invención puede variar en un amplio margen y ascender por ejemplo a del 3 al 70 % en peso, preferentemente del 5 al 50 % en peso y en particular del 10 al 40 % en peso. Los tensioactivos aniónicos se emplean habitualmente como sal de metal alcalino, sal de metal alcalinotérreo y/o sal de mono-, di- o trialcanolamonio y/o también en forma de su ácido correspondiente que va a neutralizarse in situ con el correspondiente hidróxido de metal alcalino, hidróxido de metal alcalinotérreo y/o mono-, di- o trialcanolamina. En este sentido se prefieren como metales alcalinos potasio y en particular sodio, como metales alcalinotérreos calcio y en particular magnesio, y como alcanolaminas mono-, di- o trietanolamina. Se prefieren especialmente las sales de sodio.

45 Entre los tensioactivos aniónicos empleados preferentemente en particular en agentes para el lavado de la vajilla a mano figuran principalmente alquil éter sulfatos y alquilsulfonatos.

50 Los alquil éter sulfatos (éter sulfatos de alcohol graso, INCI Alkyl Ether Sulfates) son productos de reacciones de sulfatación en alcoholes alcoxilados. A este respecto, el experto entiende en general por alcoholes alcoxilados los productos de reacción de óxido de alquileo, preferentemente óxido de etileno, con alcoholes, en el sentido de la presente invención preferentemente con alcoholes de cadena larga, es decir con alcoholes alifáticos de cadena lineal o mono- o polirramificados, acíclicos o cíclicos, saturados o mono- o poliinsaturados, preferentemente de cadena lineal, acíclicos, saturados, con 6 a 22, preferentemente 8 a 18, en particular 10 a 16 y de manera especialmente preferente de 12 a 14 átomos de carbono. Por regla general, por n moles de óxido de etileno y un mol de alcohol, en función de las condiciones de reacción, una mezcla compleja de productos de adición de diferentes grados de etoxilación ( $n = 1$  a 30, preferentemente de 1 a 20, en particular de 1 a 10, de manera especialmente preferente de 2 a 4). Otra forma de realización de la alcoxilación consiste en el uso de mezclas de los óxidos de alquileo, preferentemente de la mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno. Se prefieren muy especialmente en el sentido de la presente invención alcoholes grasos etoxilados inferiores con 1 a 4 unidades de óxido de etileno (OE), en particular de 1 a 2 OE, por ejemplo 2 OE, tal como Na-alcohol graso  $C_{12-14}+2OE$ -sulfato. En una forma de realización preferida, el agente de acuerdo con la invención contiene al menos un alquil éter sulfato.

65 Los alquilsulfonatos (INCI Sulfonic Acids) presentan habitualmente un resto alquilo alifático de cadena lineal o mono- o polirramificado, acíclico o cíclico, saturado o mono- o poliinsaturado, preferentemente ramificado, acíclico, saturado, con 6 a 22, preferentemente de 9 a 20, en particular de 11 a 18 y de manera especialmente preferente de 14 a 17 átomos de carbono.

Alquilsulfonatos adecuados son por consiguiente los alcanosulfonatos saturados, los olefinsulfonatos insaturados y los etersulfonatos (que se derivan formalmente de los alcoholes alcoxilados en los que se basan también los alquil éter sulfatos), en los que se diferencian etersulfonatos terminales (n-etersulfonatos) con función sulfonato unida a la cadena de poliéter y etersulfonatos internos (i-etersulfonatos) con función sulfonato enlazada con el resto alquilo.

5 De acuerdo con la invención se prefieren los alcanosulfonatos, en particular alcanosulfonatos con un resto alquilo ramificado, preferentemente secundario, por ejemplo, el alcanosulfonato secundario sec-alcanosulfonato C<sub>13-17</sub> de Na (INCI Sodium C14-17 Alkyl Sec Sulfonate).

10 Otros tensioactivos aniónicos que pueden emplearse posibles son conocidos por el experto en el material del estado de la técnica correspondiente con respecto a agentes de lavado o de limpieza. Entre estos figuran en particular sulfatos alifáticos tales como sulfatos de alcohol graso, sulfatos de monoglicérido así como estersulfonatos (ésteres de ácido sulfograso), sulfonatos de lignina, alquilbencenosulfonatos, cianamidas de ácido graso, tensioactivos de ácido sulfosuccínico aniónicos, isetionatos de ácido graso, acilaminoalcanosulfonatos (tauridas de ácido graso), sarcosinatos de ácido graso, ácidos etercarboxílicos y alquil(éter)fosfatos.

20 Tensioactivos aniónicos adicionales adecuados son también tensioactivos Gemini aniónicos con una estructura fundamental de óxido de difenilo, 2 grupos sulfonato y un resto alquilo en uno o ambos anillos de benceno de acuerdo con la fórmula  $^{-}O_3S(C_6H_3R)O(C_6H_3R')SO_3^{-}$ , en la que R representa un resto alquilo con por ejemplo 6, 10, 12 o 16 átomos de carbono y R' representa R o H (Dowfax® Dry Hydrotrope Powder con resto(s) alquilo C<sub>16</sub>; INCI Sodium Hexyldiphenyl Ether Sulfonate, Disodium Decyl Phenyl Ether Disulfonate, Disodium Lauryl Phenyl Ether Disulfonate, Disodium Cetyl Phenyl Ether Disulfonate).

25 Tensioactivos aniónicos adicionales especialmente preferidos son los tensioactivos de ácido sulfosuccínico aniónicos sulfosuccinatos, sulfosuccinamatos y sulfosuccinamidas, en particular sulfosuccinatos y sulfosuccinamatos, de manera extraordinariamente preferida sulfosuccinatos. En el caso de los sulfosuccinatos se trata de las sales de los mono- y diésteres de ácido sulfosuccínico HOOCCH(SO<sub>3</sub>H)CH<sub>2</sub>COOH, mientras que por los sulfosuccinamatos se entiendan las sales de las monoamidas del ácido sulfosuccínico y por las sulfosuccinamidas se entiendan las sales de las diamidas del ácido sulfosuccínico. En el caso de las sales se trata preferentemente de sales de metal alcalino, sales de amonio así como sales de mono-, di- o trialcanolamonio, por ejemplo sales de mono-, di- o trietanolamonio, en particular de sales de litio, sodio, potasio o de amonio, de manera especialmente preferente sales de sodio o de amonio, de manera extraordinariamente preferida sales de sodio.

35 En los sulfosuccinatos un grupo carboxílico o ambos grupos carboxílicos del ácido sulfosuccínico están esterificados preferentemente con uno o dos alcoholes no ramificados o ramificados, saturados o insaturados, acíclicos o cíclicos, opcionalmente alcoxilados, iguales o distintos con 4 a 22, preferentemente de 6 a 20, en particular de 8 a 18, de manera especialmente preferente de 10 a 16, de manera extraordinariamente preferida de 12 a 14 átomos de carbono. Se prefieren especialmente los ésteres de alcoholes no ramificados y/o saturados y/o acíclicos y/o alcoxilados, en particular de alcoholes grasos saturados, no ramificados y/o de alcoholes grasos no ramificados, saturados, alcoxilados con óxido de etileno y/u óxido de propileno, preferentemente óxido de etileno, con un grado de alcoxilación de 1 a 20, preferentemente de 1 a 15, en particular de 1 a 10, de manera especialmente preferente de 1 a 6, de manera extraordinariamente preferida de 1 a 4. Los monoésteres se prefieren en el contexto de la presente invención frente a los diésteres. Un sulfosuccinato especialmente preferido es sal de disodio de éster de laurilpoliglicol de ácido sulfosuccínico (lauril-OE-sulfosuccinato, sal de di-Na; INCI Disodium Laureth Sulfosuccinate), que se encuentra comercialmente disponible por ejemplo como Tego® Sulfosuccinat F 30 (Goldschmidt) con un contenido en sulfosuccinato del 30 % en peso.

50 En los sulfosuccinamatos o sulfosuccinamidas uno o ambos grupos carboxílicos del ácido sulfosuccínico forman preferentemente con una amina primaria o secundaria, que porta uno o dos restos alquilo no ramificados o ramificados, saturados o insaturados, acíclicos o cíclicos, opcionalmente alcoxilado, iguales o distintos, con 4 a 22, preferentemente de 6 a 20, en particular de 8 a 18, de manera especialmente preferente de 10 a 16, de manera extraordinariamente preferida de 12 a 14 átomos de carbono, una amida de ácido carboxílico. Se prefieren especialmente restos alquilo no ramificados y/o saturados y/o acíclicos, en particular restos de alquilo grasos no ramificados, saturados.

55 Además son adecuados por ejemplo los siguientes sulfosuccinatos y sulfosuccinamatos designados de acuerdo con INCI, que están descritos en detalle en el International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook: Ammonium Dinonyl Sulfosuccinate, Ammonium Lauryl Sulfosuccinate, Diammonium Dimethicone Copolyol Sulfosuccinate, Diammonium Lauramido-MEA Sulfosuccinate, Diammonium Lauryl Sulfosuccinate, Diammonium Oleamido PEG-2 Sulfosuccinate, Diamyl Sodium Sulfosuccinate, Dicapryl Sodium Sulfosuccinate, Dicyclohexyl Sodium Sulfosuccinate, Diheptyl Sodium Sulfosuccinate, Dihexyl Sodium Sulfosuccinate, Diisobutyl Sodium Sulfosuccinate, Dioctyl Sodium Sulfosuccinate, Disodium Cetearyl Sulfosuccinate, Disodium Cocamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Cocamido MIPA-Sulfosuccinate, Disodium Cocamido PEG-3 Sulfosuccinate, Disodium Coco-Glucoside Sulfosuccinate, Disodium Cocoyl Butyl Gluceth- 10 Sulfosuccinate, Disodium C12-15 Pareth Sulfosuccinate, Disodium Deceth-5 Sulfosuccinate, Disodium Deceth-6 Sulfosuccinate, Disodium Dihydroxyethyl Sulfosuccinylundecylenate, Disodium Dimethicone Copolyol Sulfosuccinate, Disodium Hydrogenated Cottonseed

5 Glyceride Sulfosuccinate, Disodium Isodecyl Sulfosuccinate, Disodium Isostearamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Isostearamido MIPA-Sulfosuccinate, Disodium Isostearyl Sulfosuccinate, Disodium Laneth-5 Sulfosuccinate, Disodium Lauramido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Lauramido PEG-2 Sulfosuccinate, Disodium Lauramido PEG-5 Sulfosuccinate, Disodium Laureth-6 Sulfosuccinate, Disodium Laureth-9 Sulfosuccinate, Disodium Laureth-12 Sulfosuccinate, Disodium Lauryl Sulfosuccinate, Disodium Myristamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Nonoxynol-10 Sulfosuccinate, Disodium Oleamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Oleamido MIPA-Sulfosuccinate, Disodium Oleamido PEG-2 Sulfosuccinate, Disodium Oleth-3 Sulfosuccinate, Disodium Oleyl Sulfosuccinate, Disodium Palmitamido PEG-2 Sulfosuccinate, Disodium Palmitoleamido PEG-2 Sulfosuccinate, Disodium PEG-4 Cocamido MIPASulfo- succinate, Disodium PEG-5 Laurylcitrate Sulfosuccinate, Disodium PEG-8 Palm Glycerides Sulfosuccinate, Disodium Ricinoleamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Sitostereth-14 Sulfosuccinate, Disodium Stearamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Stearyl Sulfosuccinamate, Disodium Stearyl Sulfosuccinate, Disodium Tallamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Tallowamido MEA-Sulfo-succinate, Disodium Tallow Sulfosuccinamate, Disodium Tridecylsulfosuccinate, Disodium Undecylenamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Undecylenamido PEG-2 Sulfosuccinate, Disodium Wheat Germamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Wheat Germamido PEG-2 Sulfosuccinate, Di-TEA-Oleamido PEG- 2 Sulfosuccinate, Ditridecyl Sodium Sulfosuccinate, Sodium Bisglycol Ricinosulfosuccinate, Sodium/MEA Laureth-2 Sulfosuccinate y Tetrasodium Dicarboxyethyl Stearyl Sulfosuccinamate. Aún otro sulfosuccinamato adecuado adicional es sulfosuccinamato de sodio-alcoxipropileno C<sub>16-18</sub>.

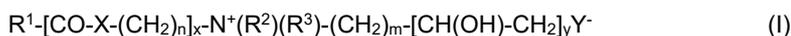
20 Tensioactivos de ácido sulfosuccínico aniónicos preferidos son imidosuccinato, éster di-isobutílico de mono-Na-ácido sulfosuccínico (Monawet® MB 45), éster di-octílico de ácido mono-Na-ácido sulfosuccínico (Monawet® MO-84 R<sup>2</sup>W, Rewopol® SB DO 75), éster di-tridecílico de mono-Na-ácido sulfosuccínico (Monawet® MT 70), sal de sulfosuccinato de alcohol graso-poliglicol-Na-NH<sub>4</sub> (sulfosuccinato S-2), mono-éster-C<sub>12/14</sub>-3EO de di-Na-ácido sulfosuccínico (Texapon® SB-3), éster diisooctílico de sodio-ácido sulfosuccínico (Texin® DOS 75) y mono-éster-C<sub>12/18</sub> de di-Na-ácido sulfosuccínico (Texin® 128-P), en particular de la combinación de tensioactivos ternaria con respecto al comportamiento de escurrido y/o secado de éster di-octílico de mono-Na-ácido sulfosuccínico que interaccionan de manera sinérgica.

30 En una forma de realización particular, el agente de acuerdo con la invención contiene como tensioactivos de ácido sulfosuccínico aniónicos uno o varios sulfosuccinatos, sulfosuccinamatos y/o sulfosuccinamidas, preferentemente sulfosuccinatos y/o sulfosuccinamatos, en particular sulfosuccinatos, en una cantidad de habitualmente el 0,001 al 5 % en peso, preferentemente del 0,01 al 4 % en peso, en particular del 0,1 al 3 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,2 al 2 % en peso, de manera extraordinariamente preferida del 0,5 al 1,5 % en peso, por ejemplo el 1 % en peso.

35 En una forma de realización preferida de la presente invención, el porcentaje del tensioactivo aniónico asciende a del 5 al 20 % en peso, de manera especialmente preferente del 8 al 16 % en peso, con respecto al peso total de los agentes de limpieza, en particular del agente para el lavado de la vajilla a mano. En una forma de realización especialmente preferida, el agente de limpieza de acuerdo con la invención contiene el 10 % en peso de tensioactivo aniónico. Preferentemente, en el caso del tensioactivo aniónico se trata de un etersulfato de alcohol graso. Etersulfatos de alcohol graso preferidos están descritos anteriormente.

45 Entre los tensioactivos anfóteros (tensioactivos anfóteros, tensioactivos zwitteriónicos), que pueden emplearse de acuerdo con la invención, figuran alquilamidoalquilaminas, aminoácidos alquilsustituídos, aminoácidos acilados o biotensioactivos, de los que se prefieren las betaínas en el contexto de la enseñanza de acuerdo con la invención.

50 Betaínas adecuadas, que se emplean principalmente en agentes para el lavado de la vajilla a mano, son las alquilbetaínas, las alquilamidobetaínas, las imidazolinibetaínas, las sulfobetaínas (INCI Sultaines) así como las fosfobetaínas y satisfacen preferentemente la fórmula I,



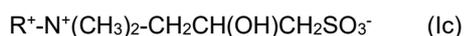
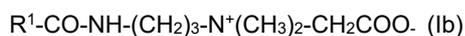
en la que

55 R<sup>1</sup> es un resto alquilo C<sub>6-22</sub> saturado o insaturado, preferentemente resto alquilo C<sub>8-18</sub>, en particular un resto alquilo C<sub>10-16</sub> saturado, por ejemplo un resto alquilo C<sub>12-14</sub> saturado,  
X NH, NR<sup>4</sup> con el resto alquilo C<sub>1-4</sub> R<sup>4</sup>, O o S,  
n un número de 1 a 10, preferentemente de 2 a 5, en particular 3,  
x 0 o 1, preferentemente 1,  
60 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> independientemente entre sí un resto alquilo C<sub>1-4</sub>, dado el caso hidroxisustituído tal como por ejemplo un resto hidroxietilo, en particular en cambio un resto metilo,  
m un número de 1 a 4, en particular 1, 2 o 3,  
y 0 o 1 e  
Y COO, SO<sub>3</sub>, OPO(OR<sup>5</sup>)O o P(O)(OR<sup>5</sup>)O, siendo R<sup>5</sup> un átomo de hidrógeno H o un resto alquilo C<sub>1-4</sub>.

65

Las alquil- y alquilamidobetainas, betainas de fórmula I con un grupo carboxilato ( $Y^- = \text{COO}^-$ ), se denominan también carbobetainas.

5 Betainas preferidas son las alquilbetainas de fórmula (Ia), las alquilamidobetainas de fórmula (Ib), las sulfobetainas de fórmula (Ic) y las amidosulfobetainas de fórmula (Id),

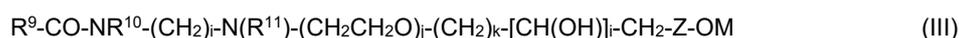


15 en las que  $\text{R}^1$  tiene el mismo significado que en la fórmula I.

Betainas especialmente preferidas son las carbobetainas, en particular las carbobetainas de fórmula (Ia) y (Ib), de manera extraordinariamente preferida las alquilamidobetainas de fórmula (Ib).

20 Ejemplos de betainas y sulfobetainas adecuadas son los siguientes compuestos nombrados de acuerdo con INCI: Almondamidopropyl Betaine, Apricotamidopropyl Betaine, Avocadamidopropyl Betaine, Babassuamidopropyl Betaine, Behenamidopropyl Betaine, Behenyl Betaine, Betaine, Canolamidopropyl Betaine, Capryl/Capramidopropyl Betaine, Carnitine, Cetyl Betaine, Cocamidoethyl Betaine, Cocamidopropyl Betaine, Cocamidopropyl Hydroxysultaine, Coco- Betaine, Coco-Hydroxy-sultaine, Coco/Oleamidopropyl Betaine, Coco-Sultaine, Decyl Betaine, Dihydroxyethyl Oleyl Glycinate, Dihydroxyethyl Soy Glycinate, Dihydroxyethyl Stearyl Glycinate, Dihydroxyethyl Tallow Glycinate, Dimethicone Propyl PG-Betaine, Erucamidopropyl Hydroxysultaine, Hydrogenated Tallow Betaine, Isostearamidopropyl Betaine, Lauramidopropyl Betaine, Lauryl Betaine, Lauryl Hydroxysultaine, Lauryl Sultaine, Milkamidopropyl Betaine, Minkamidopropyl Betaine, Myristamidopropyl Betaine, Myristyl Betaine, Oleamidopropyl Betaine, Oleamidopropyl Hydroxysultaine, Oleyl Betaine, Olivamidopropyl Betaine, Palmamidopropyl Betaine, Palmitamidopropyl Betaine, Palmitoyl Carnitine, Palm Kernelamidopropyl Betaine, Polytetrafluoroethylene Acetoxypromyl Betaine, Ricinoleamidopropyl Betaine, Sesamidopropyl Betaine, Soyamidopropyl Betaine, Stearamidopropyl Betaine, Stearyl Betaine, Tallowamidopropyl Betaine, Tallowamidopropyl Hydroxysultaine, Tallow Betaine, Tallow Dihydroxyethyl Betaine, Undecylenamidopropyl Betaine y Wheat Germamidopropyl Betaine. Una betaína preferida es por ejemplo cocamidopropil betainas (cocoamidopropilbetaína).

35 Las alquilamidoalquilaminas (INCI Alkylamido Alkylamine) son tensioactivos anfóteros de fórmula (III),



40 en la que

$\text{R}^9$  es un resto alquilo  $\text{C}_{6-22}$  saturado o insaturado, preferentemente resto alquilo  $\text{C}_{8-18}$ , en particular un resto alquilo  $\text{C}_{10-16}$  saturados, por ejemplo un resto alquilo  $\text{C}_{12-14}$  saturado,

$\text{R}^{10}$  un átomo de hidrógeno H o un resto alquilo  $\text{C}_{1-4}$ , preferentemente H,

i un número de 1 a 10, preferentemente de 2 a 5, en particular 2 o 3,

45  $\text{R}^{11}$  un átomo de hidrógeno H o  $\text{CH}_2\text{COOM}$  (para M véase anteriormente),

j un número de 1 a 4, preferentemente 1 o 2, en particular 1,

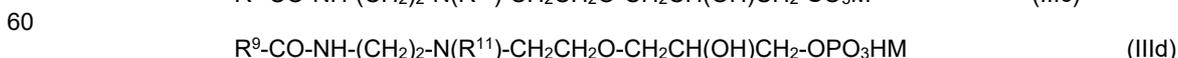
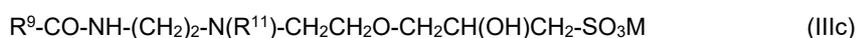
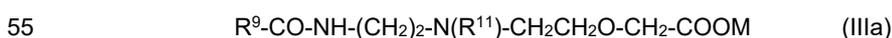
k un número de 0 a 4, preferentemente 0 o 1,

l 0 o 1, donde  $k = 1$ , cuando  $l = 1$ ,

Z  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{OPO(OR}^{12})}$  o  $\text{P(O)(OR}^{12})}$ , donde  $\text{R}^{12}$  un resto alquilo  $\text{C}_{1-4}$  o M (véase anteriormente), y

50 M un hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o una alcanolamina protonada, por ejemplo mono-, di- o trietanolamina protonada.

Representantes preferidos satisfacen las Fórmulas IIIa a IIIId,

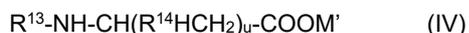


en las que  $\text{R}^{11}$  y M tienen el mismo significado que en la fórmula (III).

65 Alquilamidoalquilaminas a modo de ejemplo son los siguientes compuestos nombrados de acuerdo con INCI: Cocoamphodipropionic Acid, Cocobetainamido Amphopropionate, DEA-Cocoamphodipropionate, Disodium

5 Caproamphodiacetate, Disodium Caproamphodipropionate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium  
 Capryloamphodipropionate, Disodium Cocoamphocarboxyethylhydroxypropylsulfonate, Disodium  
 Cocoamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Isostearoamphodiacetate, Disodium  
 Isostearoamphodipropionate, Disodium Laureth-5 Carboxyamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate,  
 10 Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Oleoamphodipropionate, Disodium PPG-2-Isodeceth-7  
 Carboxyamphodiacetate, Disodium Stearoamphodiacetate, Disodium Tallowamphodiacetate, Disodium  
 Wheatgermamphodiacetate, Lauroamphodipropionic Acid, Quaternium-85, Sodium Caproamphoacetate, Sodium  
 Caproamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Caproamphopropionate, Sodium Capryloamphoacetate, Sodium  
 Capryloamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Capryloamphopropionate, Sodium Cocoamphoacetate, Sodium  
 15 Cocoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Cocoamphopropionate, Sodium Cornamphopropionate, Sodium  
 Isostearoamphoacetate, Sodium Isostearoamphopropionate, Sodium Lauroamphoacetate, Sodium  
 Lauroamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Lauroampho PG-Acetate Phosphate, Sodium Lauroamphopropionate,  
 Sodium Myristoamphacetate, Sodium Oleoamphoacetate, Sodium Oleoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium  
 Oleoamphopropionate, Sodium Ricinoleoamphoacetate, Sodium Stearoamphoacetate, Sodium  
 20 Stearoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Stearoamphopropionate, Sodium Tallamphopropionate, Sodium  
 Tallowamphoacetate, Sodium Undecylenoamphoacetate, Sodium Undecylenoamphopropionate, Sodium Wheat  
 Germamphoacetate y Trisodium Lauroampho PG-Acetate Chloride Phosphate.

20 Aminoácidos alquilsustituídos preferidos de acuerdo con la invención (INCI Alkyl-Substituted Amino Acids) son  
 aminoácidos monoalquilsustituídos de acuerdo con la fórmula (IV),



en la que

25  $R^{13}$  un resto alquilo C6-22 saturado o insaturado, preferentemente resto alquilo C8-18, en particular un resto  
 alquilo C10-16 saturado, por ejemplo un resto alquilo C12-14 saturado,  
 $R^{14}$  un átomo de hidrógeno H o un resto alquilo C1-4, preferentemente H,  
 u un número de 0 a 4, preferentemente 0 o 1, en particular 1, y  
 30  $M'$  un hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o una alcanolamina protonada, por ejemplo mono-,  
 di- o trietanolamina protonada,

iminoácidos alquilsustituídos de acuerdo con la fórmula (V),



en la que

40  $R^{15}$  un resto alquilo C6-22 saturado o insaturado, preferentemente resto alquilo C8-18, en particular un resto  
 alquilo C10-16 saturado, por ejemplo, un resto alquilo C12-14 saturado,  
 v un número de 1 a 5, preferentemente 2 o 3, en particular 2, y  
 $M''$  un hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o una alcanolamina protonada, por ejemplo mono-,  
 di- o trietanolamina protonada, donde  $M''$  en los dos grupos carboxilo puede tener los mismos significados o  
 45 significados distintos, por ejemplo hidrógeno y sodio o puede ser dos veces sodio,

y aminoácidos naturales mono- y dialquilsustituídos de acuerdo con la fórmula (VI),



en la que

$R^{16}$  es un resto alquilo C6-22 saturado o insaturado, preferentemente resto alquilo C8-18, en particular un resto  
 alquilo C10-16 saturado, por ejemplo un resto alquilo C12-14 saturado,  
 $R^{17}$  un átomo de hidrógeno o un resto alquilo C1-4, dado el caso hidroxil- o aminsustituído, por ejemplo un resto  
 55 metilo, etilo, hidroxietilo o aminopropilo,  
 $R^{18}$  el resto de uno de los 20  $\alpha$ -aminoácidos naturales  $\text{H}_2\text{NCH(R}^{18}\text{)COOH}$ , y  
 $M'''$  un hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o una alcanolamina protonada, por ejemplo mono-,  
 di- o trietanolamina protonada.

60 Aminoácidos alquilsustituídos especialmente preferidos son los aminopropionatos de acuerdo con la fórmula (IVa),



en la que  $R^{13}$  y  $M'$  tienen el mismo significado que en la fórmula (IV).

65

Aminoácidos alquilsustituídos a modo de ejemplo son los siguientes compuestos nombrados de acuerdo con INCI: Aminopropyl Laurylglutamine, Cocaminobutyric Acid, Cocaminopropionic Acid, DEA-Lauraminopropionate, Disodium Cocaminopropyl Iminodiacetate, Disodium Dicarboxyethyl Cocopropylenediamine, Disodium Lauriminodipropionate, Disodium Steariminodipropionate, Disodium Tallowiminodipropionate, Lauraminopropionic Acid, Lauryl Aminopropylglycine, Lauryl Diethylenediaminoglycine, Myristaminopropionic Acid, Sodium C12-15 Alkoxypropyl Iminodipropionate, Sodium Cocaminopropionate, Sodium Lauraminopropionate, Sodium Lauriminodipropionate, Sodium Lauroyl Methylaminopropionate, TEA-Lauraminopropionate y TEA-Myristaminopropionate.

Aminoácidos acilados son aminoácidos, en particular los 20  $\alpha$ -aminoácidos naturales, que en el átomo de nitrógeno de amino portan el resto acilo  $R^{19}CO$  de un ácido graso saturado o insaturado  $R^{19}COOH$ , donde  $R^{19}$  es un resto alquilo C6-22 saturado o insaturado, preferentemente resto alquilo C8-18, en particular un resto alquilo C10-16 saturado, por ejemplo, un resto alquilo C12-14 saturado. Los aminoácidos acilados pueden emplearse también como sal de metal alcalino, sal de metal alcalinotérreo o sal de alcanolamonio, por ejemplo, sal de mono-, di- o trietanolamonio. Aminoácidos acilados a modo de ejemplo son los derivados de acilo resumidos bajo Amino Acids de acuerdo con INCI, por ejemplo, Sodium Cocoyl Glutamate, Lauroyl Glutamic Acid, Capryloyl Glycine o Myristoyl Methylalanine.

En una forma de realización particular de la invención se emplea una combinación de dos o más tensioactivos anfóteros distintos, en particular una combinación binaria de tensioactivos anfóteros. La combinación de tensioactivos anfóteros contiene preferentemente al menos una betaína, en particular al menos una alquilamidobetaina, de manera especialmente preferente cocoamidopropilbetaína.

Además, la combinación de tensioactivos anfóteros contiene preferentemente al menos un tensioactivo anfótero del grupo que comprende carboxietilcocofoetilimidazolina de sodio (Phosphoteric® TC-6), amidopropilbetaína C<sub>8/10</sub> (INCI Capryl/Capramidopropyl Betaine; Tego® Betaine 810), N-2-hidroxietil-N-carboximetil-ácido graso-amido-etilamina-Na (Rewoteric® AMV) y N-capril/caprin-amidoetil-N-etil éter-propionato-Na (Rewoteric® AMVSF) así como la betaína 3-(3-cocoamido-propil)-dimetilamonio-2-hidroxiopropanosulfonato (INCI Sultaine; Rewoteric® AM CAS) y la alquilamidoalquilamina N-[N'(N"-2-hidroxietil-N"-carboxietilaminoetil)-ácido acético-amido]-N,N-dimetil-N-coco-amoniobetaina (Rewoteric® QAM 50), en particular junto con cocoamidopropilbetaína.

El agente de acuerdo con la invención contiene en una forma de realización preferida uno o varios tensioactivos anfóteros, en particular betaínas, en una cantidad del 0,5 al 15 % en peso, preferentemente del 1 al 10 % en peso, en particular del 2 al 8 % en peso. En una forma de realización muy especialmente preferida, el agente contiene el 4 % en peso de tensioactivos anfóteros (en particular betaína). Betaínas preferidas se describieron anteriormente. Una betaína muy especialmente preferida es cocoamidopropilbetaína.

En una forma de realización preferida, el agente de acuerdo con la invención contiene una combinación de tensioactivos de al menos un tensioactivo aniónico y al menos un tensioactivo anfótero. A este respecto, estos tensioactivos se encuentran preferentemente en una relación en masa de 10:1 a 1:5, preferentemente de 5:1 a 2:1, en particular preferentemente de 4:1. Preferentemente, el al menos un tensioactivo aniónico comprende al menos un alquil éter sulfato y el al menos un tensioactivo anfótero al menos un tensioactivo de betaína.

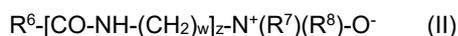
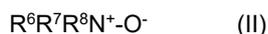
Como tensioactivos no iónicos se emplean preferentemente alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados, en particular primarios con preferentemente 8 a 18 átomos de C y en promedio de 1 a 12 moles de óxido de etileno (OE) por mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede ser lineal o preferentemente estar ramificado con metilo en posición 2 o puede contener restos lineales y ramificados con metilo en la mezcla, tal como se encuentran habitualmente en los restos oxoalcohol. En particular se prefieren sin embargo etoxilatos de alcohol con restos lineales de alcoholes de origen nativo con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo, de alcohol de coco, de palma, de grasa de sebo u oleílico, y en promedio de 2 a 8 OE por mol de alcohol. Entre los alcoholes etoxilados preferidos figuran por ejemplo alcoholes C<sub>12-14</sub> con 3 OE, 4 OE o 7 OE, alcohol C<sub>9-11</sub> con 7 OE, alcoholes C<sub>13-15</sub> con 3 OE, 5 OE, 7 OE u 8 OE, alcoholes C<sub>12-18</sub> con 3 OE, 5 OE o 7 OE y mezclas de los mismos, tales como mezclas de alcohol C<sub>12-14</sub> con 3 OE y alcohol C<sub>12-18</sub> con 7 OE. Los grados de etoxilación indicados representan valores medios estadísticos que para un producto especial representan un número entero o un número fraccionario. Los etoxilatos de alcohol preferidos presentan una distribución de homólogos estrecha (narrow range ethoxylates, NRE). Además de estos tensioactivos no iónicos pueden emplearse también alcoholes grasos con más de 12 OE. Ejemplos de ello son alcohol de grasa de sebo con 14 OE, 25 OE, 30 OE o 40 OE. También pueden emplearse de acuerdo con la invención tensioactivos no iónicos, que contienen grupos OE y PO juntos en la molécula. En particular preferentemente, el agente para el lavado de la vajilla a mano contiene un alcohol graso C<sub>12-18</sub> con 7 OE o un oxoalcohol C<sub>13-15</sub> con 7 OE como tensioactivo no iónico.

En una forma de realización preferida adicional del agente de limpieza líquido, en particular del agente para el lavado de la vajilla a mano, está contenido preferentemente como tensioactivo adicional un tensioactivo no iónico, preferentemente un poliglicol éter de alcohol graso, preferentemente en cantidades del 0,001 al 10 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,01 al 6 % en peso, más preferentemente del 0,1 al 4 % en peso, en particular del 0,2 al 2 % en peso, en cada caso con respecto al agente para el lavado de la vajilla a mano total.

Estos tensioactivos no iónicos presentan en combinación con un aminóxido un poder de limpieza adecuado sobre superficies duras ensuciadas con grasa, tales como por ejemplo la vajilla.

Tensioactivos no iónicos en el contexto de la invención son alcoxilatos, pero también alquilfenolpoliglicol éter, poliglicol éteres cerrados con grupos terminales, éteres mixtos y hidroxieéters mixtos y ésteres de poliglicol de ácido graso. Igualmente son adecuados polímeros de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno así como alcanolamidas de ácido graso y poliglicol éter de ácido graso. Clases importantes de tensioactivos no iónicos de acuerdo con la invención son además los aminóxidos y los tensioactivos de azúcar, en particular los alquilpoliglucósidos.

Entre los aminóxidos adecuados de acuerdo con la invención figuran alquilaminóxidos, en particular alquildimetilaminóxidos, alquilamidoaminóxidos y alcoxilalquilaminóxidos. Los aminóxidos preferidos satisfacen la fórmula II,



en la que

$R^6$  un resto alquilo C6-22 saturado o insaturado, preferentemente resto alquilo C8-18, en particular un resto alquilo C10-16 saturado, por ejemplo un resto alquilo C12-14 saturado, que en los alquilamidoaminóxidos está unido a través de un grupo carbonilamidoalquileo  $-CO-NH-(CH_2)_z-$  y en los alcoxilalquilaminóxidos a través de un grupo oxalquileo  $-O-(CH_2)_z-$  al átomo de nitrógeno N, donde z en cada caso representa un número de 1 a 10, preferentemente de 2 a 5, en particular 3,

$R^7, R^8$  independientemente entre sí es un resto alquilo C1-4, dado el caso hidroxisustituido tal como por ejemplo un resto hidroxietilo, en particular un resto metilo.

Ejemplos de aminóxidos adecuados son los siguientes compuestos nombrados de acuerdo con INCI: Almondamidopropylamine Oxide, Babassuamidopropylamine Oxide, Behenamine Oxide, Cocamidopropyl Amine Oxide, Cocamidopropylamine Oxide, Cocamine Oxide, Coco-Morpholine Oxide, Decylamine Oxide, Decyltetradecylamine Oxide, Diaminopyrimidine Oxide, Dihydroxyethyl C8-10 Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl C9-11 Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl C12-15 Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl Cocamine Oxide, Dihydroxyethyl Lauramine Oxide, Dihydroxyethyl Stearamine Oxide, Dihydroxyethyl Tallowamine Oxide, Hydrogenated Palm Kernel Amine Oxide, Hydrogenated Tallowamine Oxide, Hydroxyethyl Hydroxypropyl C12-15 Alkoxypropylamine Oxide, Isostearamidopropylamine Oxide, Isostearamidopropyl Morpholine Oxide, Lauramidopropylamine Oxide, Lauramine Oxide, Methyl Morpholine Oxide, Milkamidopropyl Amine Oxide, Minkamidopropylamine Oxide, Myristamidopropylamine Oxide, Myristamine Oxide, Myristyl/Cetyl Amine Oxide, Oleamidopropylamine Oxide, Oleamine Oxide, Olivamidopropylamine Oxide, Palmitamidopropylamine Oxide, Palmitamine Oxide, PEG-3 Lauramine Oxide, Potassium Dihydroxyethyl Cocamine Oxide Phosphate, Potassium Trisphosphonomethylamine Oxide, Sesamidopropylamine Oxide, Soyamidopropylamine Oxide, Stearamidopropylamine Oxide, Stearamine Oxide, Tallowamidopropylamine Oxide, Tallowamine Oxide, Undecylenamidopropylamine Oxide y Wheat Germamidopropylamine Oxide. Aminóxidos preferidos son por ejemplo Cocamidopropylamine Oxide (cocoamidopropilaminóxido), pero también N-cocoalquil-N,N-dimetilaminóxido, N-seboalquil-N,N-dihidroxietilaminóxido, miristilcetilidimetilaminóxido o laurildimetilaminóxido.

El contenido en aminóxido asciende, en el agente de acuerdo con la invención, preferentemente a del 1 al 15 % en peso y preferentemente del 2 al 10 % en peso, en cada caso con respecto al agente total.

Los tensioactivos de azúcar son compuestos tensioactivos conocidos, entre los que figuran por ejemplo las clases de tensioactivos de azúcar de los ésteres de alquilglucosa, aldobionamidas, gluconamidas (amidas de ácido de azúcar), glicerolamidas, glicerolglucolípidos, tensioactivos de azúcar de amida de ácido polihidroxigraso (amidas de azúcar) y alquilpoliglucósidos. Tensioactivos de azúcar preferidos en el contexto de la enseñanza de acuerdo con la invención son los alquilpoliglucósidos y las amidas de azúcar, así como sus derivados, en particular sus éteres y ésteres. En el caso de los éteres se trata de los productos de la reacción de uno o varios, preferentemente un grupo hidroxilo de azúcar con un compuesto que contiene uno o varios grupos hidroxilo, por ejemplo, alcoholes  $C_{1-22}$  o glicoles tales como etilen- y/o propilenglicol, pudiendo portar el grupo hidroxilo de azúcar también restos polietilenglicol y/o polipropilenglicol. Los ésteres son los productos de reacción de uno o varios, preferentemente un grupo hidroxilo de azúcar con un ácido carboxílico, en particular un ácido graso  $C_{6-22}$ .

Las amidas de azúcar especialmente preferidas satisfacen la fórmula  $R^1C(O)N(R^2)[Z]$ , en la que  $R^1$  representa un resto acilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, preferentemente un resto acilo lineal insaturado, con 5 a 21, preferentemente 5 a 17, en particular 7 a 15, de manera especialmente preferente 7 a 13 átomos de carbono,  $R^2$  representa un resto alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, preferentemente un resto alquilo lineal insaturado, con 6 a 22, preferentemente 6 a 18, en particular 8 a 16, de manera especialmente preferente 8 a 14 átomos de carbono, un resto alquilo  $C_{1-5}$ , en particular un resto metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo,

terc-butilo o n-pentilo, o hidrógeno y Z representa un resto de azúcar, es decir un resto de monosacárido. Amidas de azúcar especialmente preferidas son las amidas de la glucosa, las glucamidas, por ejemplo, lauroil-metil-glucamida.

5 Los alquilpoliglicósidos (APG) son en el contexto de la enseñanza de acuerdo con la invención tensioactivos de azúcar especialmente preferidos y satisfacen preferentemente la fórmula general  $R'O(OA)_a[G]_x$ , en la que R' representa un resto alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado con 6 a 22, preferentemente 6 a 18, en particular 8 a 16, de manera especialmente preferente 8 a 14 átomos de carbono, [G] representa un resto de azúcar con enlace glicosídico y x representa un número de 1 a 10 así como OA representa un grupo oxialquileno, por ejemplo un grupo oxietileno u oxipropileno, y a representa el grado de alcoxilación medio de 0 a 20. En este sentido, el grupo  $(OA)_a$  puede contener también distintas unidades de oxialquileno, por ejemplo, unidades de oxietileno u oxipropileno, tratándose entonces en el caso de a del grado de alcoxilación total medio, es decir la suma de grado de etoxilación y propoxilación. Siempre que en adelante no se exponga en detalle o de otro modo, en el caso de los restos alquilo R' del APG se trata de restos lineales insaturados con el número indicado de átomos de carbono.

15 APG son tensioactivos no iónicos y representan sustancias conocidas que pueden obtenerse según los procedimientos correspondientes de la química orgánica preparativa. El índice x indica el grado de oligomerización (grado DP), es decir la distribución de mono- y oligoglicósidos, y representa un número entre 1 y 10. Mientras que x en un compuesto dado tiene que ser siempre un número entero y en este caso principalmente puede adoptar los valores  $x = 1$  a 6, el valor x es para un alquilglicósido determinado un parámetro aritmético determinado de manera analítica, que en la mayoría de los casos representa un número fraccionario. Preferentemente se emplean alquilglicósidos con un grado de oligomerización medio x de 1,1 a 3,0. Desde el punto de vista técnico de aplicación se prefieren aquellos alquilglicósidos cuyo grado de oligomerización es menor que 1,7 y en particular se encuentra entre 1,2 y 1,6. Como azúcar glicosídico se usa preferentemente xilosa, pero en particular glucosa.

25 El resto alquilo o alqueno R' puede derivarse de alcoholes primarios con 8 a 18, preferentemente 8 a 14 átomos de carbono. Ejemplos típicos son alcohol caprónico, alcohol caprílico, alcohol caprílico y alcohol undecílico así como sus mezclas técnicas, tal como se producen por ejemplo en el transcurso de la hidrogenación de ésteres metílicos de ácido graso técnicos o en el transcurso de la hidrogenación de aldehídos de la oxosíntesis de RoELEN.

30 Preferentemente, el resto alquilo o alqueno R' se deriva en cambio de alcohol laurílico, alcohol mirístico, alcohol cetílico, alcohol palmoleílico, alcohol estearílico, alcohol isoestearílico o alcohol oleílico. Además, pueden mencionarse alcohol elaidílico, alcohol petroselinílico, alcohol araquidílico, alcohol gadoleílico, alcohol behenílico, alcohol erucílico así como sus mezclas técnicas.

35 APG especialmente preferidos son no alcoxilados ( $a = 0$ ) y satisfacen la fórmula  $RO[G]_x$ , en la que R como anteriormente, representa un resto alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado con 4 a 22 átomos de carbono, [G] representa un resto de azúcar con enlace glicosídico, preferentemente resto de glucosa, y x representa un número de 1 a 10, preferentemente de 1,1 a 3, en particular de 1,2 a 1,6. Por consiguiente, alquilpoliglicósidos preferidos son por ejemplo alquilpoliglucósido  $C_{8-10}$  y  $C_{12-14}$  con un grado de DP de 1,4 o 1,5, en particular alquil  $C_{8-10}$ -alquil-1,5-glucósido y alquil  $C_{12-14}$ -1,4-glucósido.

45 El agente de acuerdo con la invención puede contener adicionalmente uno o varios tensioactivos catiónicos (tensioactivos catiónicos; INCI Quaternary Ammonium Compounds), habitualmente en una cantidad del 0,001 al 5 % en peso, preferentemente del 0,01 al 4 % en peso, en particular del 0,1 al 3 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,2 al 2 % en peso, de manera extraordinariamente preferida del 0,5 al 1,5 % en peso, por ejemplo, el 1 % en peso.

50 Tensioactivos catiónicos preferidos son los compuestos tensioactivos cuaternarios, en particular con un grupo amonio, sulfonio, fosfonio, yodonio o arsonio, que son conocidos también como principios activos antimicrobianos. Mediante el uso de compuestos tensioactivos cuaternarios con acción antimicrobiana puede configurarse el agente con una acción antimicrobiana o mejorarse su acción antimicrobiana dado el caso ya presente debido a otros ingredientes.

55 Tensioactivos catiónicos especialmente preferidos son los compuestos de amonio cuaternario (QAV; INCI Quaternary Ammonium Compounds) de acuerdo con la fórmula general  $(R^I)(R^{II})(R^{III})(R^{IV})N^+X^-$ , en la que  $R^I$  a  $R^{IV}$  son restos alquilo  $C_{1-22}$  iguales o distintos, restos aralquilo  $C_{7-28}$  o restos heterocíclicos, formando dos o en el caso de una unión aromática tal como en la piridina incluso tres restos junto con el átomo de nitrógeno el heterociclo, por ejemplo un compuesto de piridinio o imidazolinio, y  $X^-$  son iones haluro, iones sulfato, iones hidróxido o aniones similares. Para una acción antimicrobiana óptima, preferentemente al menos uno de los restos presenta una longitud de cadena de 8 a 18, en particular de 12 a 16, átomos de C.

65 Los QAV pueden prepararse mediante reacción de aminas terciarias con agentes de alquilación, tales como por ejemplo cloruro de metilo, cloruro de bencilo, dimetilsulfato, bromuro de dodecilo, pero también óxido de etileno. La alquilación de aminas terciarias con un resto alquilo largo y dos grupos metilo se consigue de manera especialmente fácil, también la cuaternización de aminas terciarias con dos restos largos y un grupo metilo puede llevarse a cabo

con ayuda de cloruro de metilo en condiciones suaves. Las aminas, que disponen de tres restos alquilo largos o restos alquilo hidroxi-sustituídos, son poco reactivos y se cuaternizan preferentemente con dimetilsulfato.

5 QAV adecuados son por ejemplo cloruro de benzalconio (cloruro de N-alquil-N,N-dimetil-bencilamonio, n.º de CAS 8001-54-5), Benzalkon B (cloruro de m,p-diclorobencil-dimetil-alquil C<sub>12</sub>-amonio, n.º de CAS 58390-78-6), cloruro de benzoxonio (cloruro de bencil-dodecil-bis-(2-hidroxi)etil)-amonio), bromuro de cetrimonio (bromuro de N-hexadecil-N,N-trimetil-amonio, n.º de CAS 57-09-0), cloruro de benzetonio (N,N-dimetil-N-[2-[2-[p-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenoxi]-etoxi]etil]-bencilamonio, n.º de CAS 121-54-0), cloruros de dialquildimetilamonio tales como  
10 cloruro de di-n-decil-dimetil-amonio (n.º de CAS 7173-51-5-5), bromuro de didecildimetilamonio (n.º de CAS 2390-68-3), cloruro de dioctil-dimetil-amonio, cloruro de 1-cetilpiridinio (n.º de CAS 123-03-5) y yoduro de tiazolina (n.º de CAS 15764-48-1) así como sus mezclas. QAV preferidos son los cloruros de benzalconio con restos alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, en particular cloruro de alquil C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-bencildimetilamonio. Un QAV especialmente preferido es el metosulfato de cocopentaetoximetilamonio (INCI PEG-5 Cocomonium Methosulfate; Rewoquat® CPEM).

15 Para evitar posibles incompatibilidades de los tensioactivos catiónicos con los tensioactivos aniónicos puede emplearse tensioactivo compatible con tensioactivo aniónico y/o lo menos catiónico posible o en una forma de realización particular de la invención prescindirse por completo de tensioactivos catiónicos. En una forma de realización preferida, el agente de acuerdo con la invención está libre de tensioactivos catiónicos y no iónicos.

20 Para estabilizar la amilasa empleada y dado el caso otras enzimas contenidas es ventajoso cuando al agente de limpieza de acuerdo con la invención se agrega un estabilizador enzimático. Por el estado de la técnica se conocen distintos estabilizadores adecuados, por ejemplo, sacáridos, polioles, en particular propilenglicol o glicerol, además borax, ácidos bóricos, ácidos borónicos o sus sales o ésteres, en particular derivados con grupos aromáticos, por ejemplo, ácidos fenilborónicos orto-, meta- o para-sustituídos, o también sales de calcio tales como formiato de  
25 calcio, acetato de calcio o propionato de calcio.

Ha resultado especialmente ventajoso sin embargo el uso de sales de potasio. En este sentido pueden usarse sales de potasio tanto inorgánicas como orgánicas como fuente de iones potasio. Las sales de potasio preferidas son incoloras. Entre las sales de potasio inorgánicas se prefieren aquellas del grupo de los haluros solubles en agua, sulfatos, sulfitos, carbonatos, hidrogenocarbonatos, nitratos, nitritos, fosfatos y/u óxidos, en particular haluros y sulfatos. En el caso de las sales de potasio orgánicas, a las que puede recurrirse de acuerdo con la invención como  
30 fuente para los iones potasio, se trata en particular de sales de potasio solubles en agua de los ácidos carboxílicos. Preferentemente, las sales se seleccionan del grupo que consiste en formiato, acetato, propionato, citrato, malato, tartrato, succinato, malonato, oxalato, lactato, así como mezclas de los mismos.

35 De manera especialmente ventajosa están previstos como fuente de iones potasio cloruro de potasio, sulfato de potasio, formiato de potasio, acetato de potasio, propionato de potasio y lactato de potasio así como mezclas de los mismos. A este respecto se prefieren muy especialmente acetato de potasio y cloruro de potasio. El agente de limpieza de acuerdo con la invención contiene por lo tanto iones potasio, cuyo porcentaje en la composición total asciende a del 0,025 al 0,25 % en peso, preferentemente del 0,05 al 0,125 % en peso. Ventajosamente, en una  
40 forma de realización de la invención, en el agente de acuerdo con la invención, no están presentes sustancias adyuvantes que presentan propiedades de precipitación de calcio. Por consiguiente, se prefiere un agente que no contiene en particular ninguna sal que contiene carbonato.

45 El uso de otras sustancias adyuvantes, preferentemente sustancias adyuvantes solubles en agua pueden ser por el contrario ventajoso.

Sustancias adyuvantes orgánicas, que pueden estar presentes en agentes para el lavado de la vajilla a mano, son por ejemplo los poli(ácidos carboxílicos) que pueden emplearse en forma de sus sales de sodio, entendiéndose por  
50 poli(ácidos carboxílicos) aquellos ácidos carboxílicos que portan más de una función ácido. Por ejemplo, estos son ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutámico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos de azúcar, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitrilotriacético (NTA), ácido metilglicindiacético (MGDA) y sus derivados, así como mezclas de los mismos. Sales preferidas son las sales de los poli(ácidos carboxílicos) tales como ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutámico, ácido tartárico, ácidos de azúcar y mezclas  
55 de los mismos.

Como sustancias soporte son adecuados policarboxilatos poliméricos adicionales. Estas son por ejemplo las sales de metal alcalino del poli(ácido acrílico) o del poli(ácido metacrílico), por ejemplo aquellas con una masa molecular  
60 relativa de 600 a 750.000 g/mol.

Polímeros adecuados son en particular poliacrilatos que prefieren preferentemente una masa molecular de 1.000 a 15.000 g/mol. Debido a su solubilidad superior, de este grupo pueden preferirse a su vez los poliacrilatos de cadena corta, que presentan masas molares de 1.000 a 10.000 g/mol, y de manera especialmente preferente de 1.000 a 5.000 g/mol.  
65

Son adecuados además policarboxilatos copoliméricos, en particular aquellos del ácido acrílico con ácido metacrílico y del ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico. Para mejorar la solubilidad en agua, los polímeros pueden contener también ácidos alilsulfónicos, tales como ácido aliloxibencenosulfónico y ácido metalilsulfónico, como monómero.

5 Preferentemente, no obstante, se emplean sustancias soporte solubles, tales como por ejemplo ácido cítrico, o polímeros acrílicos con una masa molar de 1.000 a 5.000 g/mol en los agentes para el lavado de la vajilla a mano líquidos.

10 El contenido en agua del agente para el lavado de la vajilla a mano líquido y acuoso preferido asciende habitualmente a del 15 al 90 % en peso, preferentemente del 20 al 85 % en peso, en particular del 30 al 80 % en peso. El agente de acuerdo con la invención puede contener adicionalmente uno o varios disolventes orgánicos solubles en agua, habitualmente en una cantidad del 0,1 al 30 % en peso, preferentemente del 1 al 20 % en peso, en particular del 2 al 15 % en peso, de manera especialmente preferente del 3 al 12 % en peso, de manera  
15 extraordinariamente preferida del 4 al 8 % en peso.

El disolvente se emplea en el contexto de la enseñanza de acuerdo con la invención según sea necesario en particular como hidrotópico, regulador de la viscosidad y/o estabilizador del frío adicional. Actúa de manera solubilizante en particular para tensioactivos y elctrolito así como perfume y colorante y contribuye así a su  
20 introducción, impide la formación de fases cristalinas líquidas y tiene porcentaje en la formación de productos claros. La viscosidad del agente de acuerdo con la invención se reduce con cantidad de disolvente creciente. Demasiado disolvente puede provocar sin embargo una fuerte caída de la viscosidad.

Un disolvente orgánico especialmente preferido y especialmente eficaz con respecto a la estabilización de los  
25 agentes para el lavado de la vajilla a mano enzimáticos es el glicerol así como el 1,2-propilenglicol.

Con respecto al empleo manual de los agentes de acuerdo con la invención, en una forma de realización preferida se prescinde en cambio del uso de disolventes orgánicos.

30 Como solubilizantes en particular para perfume y colorantes pueden emplearse aparte de los disolventes descritos anteriormente por ejemplo también alcanolaminas así como alquilbencenosulfonatos con 1 a 3 átomos de carbono en el resto alquilo.

Además de los componentes mencionados hasta el momento, los agentes de acuerdo con la invención pueden  
35 contener ingredientes adicionales. Entre estos figuran por ejemplo sales, aditivos para mejorar el comportamiento de escurrido y secado, para el ajuste de la viscosidad, para la estabilización así como otras sustancias auxiliares y aditivos habituales en agentes para el lavado de la vajilla a mano, por ejemplo estabilizadores UV, perfume, agentes perlescentes (INCI Opacifying Agents; por ejemplo glicoldiestearato, por ejemplo Cutina® AGS de la empresa Cognis, o mezclas que contienen el mismo, por ejemplo Euperlane® de la empresa Cognis), colorantes, inhibidores  
40 de la corrosión, agentes conservantes (por ejemplo el 2-bromo-2-nitropropan-1,3-diol técnico denominado también como Bronopol (CAS 52-51-7), que puede obtenerse comercialmente por ejemplo como Myacide® BT o como Boots Bronopol BT de la empresa Boots), sales orgánicas, agentes desinfectantes, enzimas, agentes de ajuste del pH así como aditivos para el cuidado o mejora de la sensación en la piel (por ejemplo sustancias de acción dermatológica tales como vitamina A, vitamina B2, vitamina B12, vitamina C, vitamina E, D-pantenol, sericerina, hidrolizado parcial  
45 de colágeno, hidrolizados parciales de proteína vegetales distintos, condensados de hidrolizado de proteína-ácido graso, liposomas, colesterol, aceites vegetales y animales tales como por ejemplo lecitina, aceite de soja, etc., extractos vegetales tales como por ejemplo Aloe Vera, azuleno, extractos de hamameli, extractos de alga, etc., alantoína, complejos de A.H.A.), que pueden estar contenidos en cantidades de habitualmente no más del 5 % en peso.

50 Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención pueden contener sales, prefiriéndose en particular sales solubles en agua. Entre estos figuran principalmente sales inorgánicas que se seleccionan preferentemente del grupo que comprende haluros solubles en agua incoloros, sulfatos, sulfitos, carbonatos, hidrogenocarbonatos, nitratos, nitritos, fosfatos y/u óxidos de los metales alcalinos, de los metales alcalinotérreos, del aluminio y/o de los  
55 metales de transición así como mezclas de los mismos, de manera especialmente preferente del grupo de los haluros y sulfatos de los metales alcalinos así como mezclas de los mismos, en particular del grupo cloruro de sodio, cloruro de potasio, sulfato de sodio, sulfato de potasio así como mezclas de los mismos. Se prefiere especialmente cloruro de sodio.

60 Asimismo, pueden emplearse de acuerdo con la invención sales de acuerdo con la invención orgánicas acuosas, por ejemplo, formiato, acetato, propionato, citrato, malato, tartrato, succinato, malonato, oxalato, lactato así como mezclas de los mismos. Entre los contraiones se prefieren a su vez iones de metal alcalino, de metal alcalinotérreo o de metal de transición, iones aluminio así como mezclas de los mismos. Además, pueden usarse también sales de amonio solas o junto con otras sales.

65

Además de la amilasa empleada de acuerdo con la invención pueden emplearse otras enzimas. Entre estas figuran por ejemplo otras amilasas y en particular también proteasas, pero también otras enzimas activas en el lavado o la limpieza. Son adecuadas a este respecto en particular aquellas de la clase de las hidrolasas tales como de las (poli)esterasas, lipasas, glicosilhidrolasas, hemicelulasas, entre las que figuran en particular mananasas, xantanoliasas, pectinliasas (=pectinasas), pectinesterasas, pectato liasas, xiloglucanasas (=xilanasas), pululananas y  $\beta$ -glucanasas, cutinasas,  $\beta$ -glucanasas, oxidasas, peroxidadas, mananasas, perhidrolasas, oxirreductasas y/o lacasas. Para otras enzimas posibles y preparaciones enzimáticas se remite al estado de la técnica correspondiente con respecto a los agentes de lavado o de limpieza.

Para la mejora adicional del comportamiento de escurrido y/o secado, el agente de acuerdo con la invención puede contener uno o varios aditivos del grupo de los tensioactivos, de los polímeros y de las sustancias adyuvantes (adyuvantes), habitualmente en una cantidad del 0,001 al 5 % en peso, preferentemente del 0,01 al 4 % en peso, en particular del 0,1 al 3 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,2 al 2 % en peso, de manera extraordinariamente preferida del 0,5 al 1,5 % en peso, por ejemplo el 1 % en peso, prescindiéndose en su mayor parte tal como se describe anteriormente de sustancias adyuvantes de precipitación de calcio.

Polímeros adecuados como aditivos son en particular sal de Na de copolímero de ácido maleico-ácido acrílico (Sokalan® CP 5), sal de Na de poli(ácido acrílico) modificada (Sokalan® CP 10), sal de Na de policarboxilato modificada (Sokalan® HP 25), poli(óxido de alquileo), heptametiltrisiloxano modificado (Silwet® L-77), poli(óxido de alquileo), heptametiltrisiloxano modificado (Silwet® L-7608) así como polietersiloxanos (copolímeros de polimetilsiloxanos con segmentos de óxido de etileno/óxido de propileno (bloques de poliéter)), preferentemente polietersiloxanos lineales solubles en agua con bloques de poliéter terminales tales como Tegopren® 5840, Tegopren® 5843, Tegopren® 5847, Tegopren® 5851, Tegopren® 5863 o Tegopren® 5878.

Sustancias adyuvantes adecuadas como aditivos son en particular sal de Na de ácido poliaspártico, etilendiamintriacetatococoalquilacetamida (Rewopol® CHT 12), sal de tri-Na de ácido metilglicindiacético (Trilon® ES 9964) y ácido acetofosfónico (Turpinal® SL). Las mezclas con aditivos tensioactivos o poliméricos muestran sinergias en el caso de Monawet® MO-84 R2W, Tegopren® 5843 y Tegopren® 5863. El uso de los tipos Tegopren 5843 y 5863 es menos preferido sin embargo en el caso del empleo sobre superficies duras de vidrio, en particular vajilla de vidrio, dado que estos tensioactivos de silicona pueden fijarse sobre vidrio. En una forma de realización particular de la invención se prescinde de los aditivos mencionados.

La viscosidad preferida para el agente líquido de acuerdo con la invención se encuentra en 20 °C y una tasa de cizalladura de 30 min<sup>-1</sup> – medida con un viscosímetro del tipo Brookfield LV DV II y husillo 25 - en el intervalo de 10 a 10.000 mPa·s, preferentemente de 600 a 6.000 mPa·s, en particular de 1000 a 5.000 mPa·s. La viscosidad del agente de acuerdo con la invención puede aumentarse mediante espesantes y/o reducirse mediante disolventes.

Espesantes poliméricos en el sentido de la presente invención son los policarboxilatos que actúan de manera espesante como polielectrolitos, preferentemente homo- y copolímeros del ácido acrílico, en particular copolímeros de ácido acrílico tales como copolímeros de ácido acrílico-ácido metacrílico, y los polisacáridos, en particular heteropolisacáridos, así como otros polímeros espesantes habituales.

Polisacáridos o heteropolisacáridos adecuados son las gomas de polisacárido, por ejemplo, goma arábica, agar, alginatos, carragenanos y sus sales, guar, guaran, tragacanto, gellan, ramsan, dextrano o xantana y sus derivados, por ejemplo, guar propoxilado, así como sus mezclas. Otros espesantes de polisacárido, tales como almidones o derivados de celulosa, pueden emplearse como alternativa, pero preferentemente además de una goma de polisacárido, por ejemplo, almidones de los más diversos orígenes y derivados de almidón, por ejemplo, hidroxietil almidón, ésteres de fosfato de almidón o acetatos de almidón, o carboximetilcelulosa o su sal de sodio, metil-, etil-, hidroxietil-, hidroxipropil-, hidroxipropil-metil- o hidroxietil-metil-celulosa o acetato de celulosa.

Un espesante polimérico preferido es el heteropolisacárido aniónico microbiano goma xantana, que se produce por Xanthomonas campestris y algunas especies distintas en condiciones aeróbicas con un peso molecular de 2-15X10<sup>6</sup> y puede obtenerse por ejemplo por la empresa Kelco con el nombre comercial Keltrol®, por ejemplo, como polvo de color crema Keltrol® T (transparente) o como granulado blanco Keltrol® RD (*Readily Dispersable*).

Polímeros de ácido acrílico adecuados como espesantes poliméricos son por ejemplo homopolímeros de alto peso molecular reticulados con un polialqueniopoliéter, en particular un aliléter de sacarosa, pentaeritritol o propileno, del ácido acrílico (INCI Carbomer), que se denominan también como polímeros de carboxivinilo. Tales poli(ácidos acrílicos) pueden obtenerse, entre otros, de la empresa BFGoodrich con el nombre comercial Carbopol®, por ejemplo Carbopol® 940 (peso molecular aproximadamente 4.000.000), Carbopol® 941 (peso molecular aproximadamente 1.250.000) o Carbopol® 934 (peso molecular aproximadamente 3.000.000).

En cambio, espesantes poliméricos especialmente adecuados son los siguientes copolímeros de ácido acrílico: (i) copolímeros de dos o más monómeros del grupo del ácido acrílico, ácido metacrílico y sus ésteres simples, preferentemente formados con alcanoles C<sub>1-4</sub>, (INCI Acrylates Copolymer), entre los que figuran por ejemplo los copolímeros de ácido metacrílico, acrilato de butilo y metacrilato de metilo (CAS 25035-69-2) o de acrilato de butilo y

metacrilato de metilo (CAS 25852-37-3) y que se encuentran comercialmente disponibles por ejemplo de la empresa Rohm & Haas con los nombres comerciales Aculyln® y Acusol®, por ejemplo los polímeros no asociativos aniónicos Aculyln® 33 (reticulado), Acusol® 810 y Acusol® 830 (CAS 25852-37-3); (ii) copolímeros de ácido acrílico de alto peso molecular reticulados, entre los que figuran por ejemplo los copolímeros de acrilatos de alquilo C<sub>10-30</sub> reticulados con un alicil éter de sacarosa o de pentaeritritol con uno o varios monómeros del grupo del ácido acrílico, ácido metacrílico y sus ésteres simples, preferentemente con alcanos C<sub>1-4</sub>, (INCI Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) y que se encuentran comercialmente disponibles por ejemplo de la empresa BFGoodrich con el nombre comercial Carbopol®, por ejemplo el Carbopol® ETD2623 hidrofobizado y Carbopol® 1382 (INCI Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) así como Carbopol® AQUA 30 (anteriormente Carbopol® EX 473).

El contenido en espesante polimérico asciende habitualmente a no más del 8 % en peso, preferentemente entre el 0,1 y el 7 % en peso, de manera especialmente preferente entre el 0,5 y el 6 % en peso. En otras formas de realización, el porcentaje puede encontrarse también entre el 1 y el 5 % en peso, preferentemente entre el 1,5 y el 4 % en peso, en particular preferentemente entre el 2 y el 2,5 % en peso.

En una forma de realización particular de la invención, el agente está sin embargo libre de espesantes poliméricos.

Para estabilizar el agente de acuerdo con la invención, en particular en el caso de alto contenido en tensioactivo, pueden añadirse uno o varios ácidos dicarboxílicos y/o sus sales, en particular una composición de sales de Na del ácido adípico, ácido succínico y ácido glutárico, tal como puede obtenerse por ejemplo con el nombre comercial Sokalan® DSC. El uso tiene lugar en este sentido ventajosamente en cantidades del 0,1 al 8 % en peso, preferentemente del 0,5 al 7 % en peso, en particular del 1,3 al 6 % en peso y de manera especialmente preferente del 2 al 4 % en peso.

Un cambio del contenido en (sal de) ácido dicarboxílico puede contribuir - en particular en cantidades por encima del 2 % en peso - a una solución clara de los ingredientes. Igualmente, dentro de ciertos límites, es posible una influencia de la viscosidad de la mezcla mediante este agente. Además, este componente influye en la solubilidad de la mezcla. Este componente se emplea de manera especialmente preferente en el caso de altos contenidos en tensioactivo, en particular en el caso de contenidos en tensioactivo por encima del 30 % en peso.

Si, sin embargo, puede prescindirse de su uso, entonces el agente de acuerdo con la invención preferentemente está libre de (sales de) ácido dicarboxílico.

Como componente antibacteriano, los agentes de acuerdo con la invención pueden contener también plata elemental y/o un compuesto de plata.

El ácido láctico tiene también la ventaja de que como ácido benzoico o también ácido salicílico como regulador de pH y/o sustancia tampón, puede respaldar o reforzar la acción antibacteriana de la plata y/o del compuesto de plata.

El valor de pH del agente líquido de acuerdo con la invención puede ajustarse en cambio también por medio de reguladores de pH habituales, por ejemplo, ácidos tales como ácidos minerales o ácido cítrico y/o álcalis tales como hidróxido de sodio o potasio, prefiriéndose - en particular en el caso de la compatibilidad con la piel y las manos deseada - un intervalo de 6,0 a 9,0, preferentemente de 7,0 a 8,0 (medido sin diluir y a 20°C). Para el ajuste y/o 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, preferentemente del 0,005 al 3 % en peso, en particular del 0,01 al 2 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,05 al 1 % en peso, de manera extraordinariamente preferida del 0,1 al 0,5 % en peso, por ejemplo, del 0,2 % 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 potasio, por ejemplo, citrato de trisodio 2 H<sub>2</sub>O y citrato de tripotasio·H<sub>2</sub>O.

Un agente líquido puede contener además hidrótrofos. En este sentido se trata de solubilizantes. Hidrótrofos adecuados son por ejemplo urea, butilglicol, o solubilizantes aniónicos o anfóteros de cadena corta alifáticos.

En una forma de realización, el agente de limpieza de acuerdo con la invención líquidos se aplica para la limpieza de superficies duras, es decir, en particular para la limpieza de vajilla ensuciada, en forma de su espuma o bien directamente sobre la superficie que va a limpiarse o sobre una esponja, un paño, un cepillo u otro medio auxiliar de limpieza dado el caso humedecido. Para la generación de espuma es adecuado de manera particular un dosificador de pulverización activado manualmente, en particular seleccionado del grupo que comprende dosificadores de pulverización de aerosol, dosificadores de pulverización autopresurizables, dosificadores de pulverización de bomba y dosificadores de pulverización de disparador, en particular dosificadores de pulverización de bomba, tal como se ofrecen por ejemplo por la empresa Airspray, de la empresa Taplast, de la empresa Keltec o también de Daiwa Can Company. Además de los frascos con disparador son adecuados también dosificadores de pulverización de bomba y dosificadores de pulverización de disparador con un recipiente de polietileno, polipropileno o poli(tereftalato de etileno). Tales frascos con disparador se ofrecen por ejemplo por la empresa Afa-Polytec. La cabeza de pulverización está equipada preferentemente con una boquilla de espumación. Además, el agente puede cargarse

también con la adición de un agente espumante adecuado (por ejemplo, n-butano, una mezcla de propano/butano, dióxido de carbono, nitrógeno o una mezcla de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) en una superficie de pulverización de aerosol correspondiente. Un dosificador de pulverización de este tipo es sin embargo menos preferido.

5 Por consiguiente, el agente de acuerdo con la invención puede ponerse en circulación en forma de un producto del agente de acuerdo con la invención y un dosificador de pulverización o espuma, en particular dosificador de pulverización de bomba.

10 Para la limpieza manual de una superficie dura, el agente de limpieza líquido de acuerdo con la invención puede aplicarse o bien directamente, es decir, sin diluir, por ejemplo, por medio de una esponja, sobre la superficie que va a limpiarse y a continuación retirarse de nuevo con agua.

15 Como alternativa, el agente para el lavado de la vajilla a mano de acuerdo con la invención puede diluirse con agua hasta concentraciones de 1 : 1 a 1 : 1000 y a continuación la solución de limpieza obtenida se pone en contacto con la superficie que va a limpiarse.

20 A continuación, se describirá en detalle la presente invención mediante ejemplos. Estos ejemplos sin embargo no son limitantes en ningún caso para el objeto de la presente invención y sirven únicamente para la ilustración del experto en la materia.

Ejemplos de realización

25 Se preparó una formulación de acuerdo con la invención I1 así como una formulación comparativa C1. I1 contenía en este caso una amilasa de acuerdo con la invención ("amilasa 1"), mientras que en C1 se empleó una amilasa comercialmente disponible ("amilasa 2", Stainzyme 12L). Las composiciones se expresan en la siguiente tabla, estando todos los datos de cantidades en % en peso de la materia prima empleada.

	I1	C1
sulfato de alcohol graso	10	10
cocoamidopropilbetaína	4	4
acetato de potasio	0,2	0,2
perfume	0,2	0,2
agentes conservantes	0,1	0,1
amilasa 1	0,2	--
amilasa 2	--	0,2
sales	1	1
agua	hasta 100%	hasta 100%

30 Las dos formulaciones se examinaron con respecto a su acción sobre almidón secado a distintas temperaturas: chapas de acero fino (10 x 15 cm), sobre las que se empleó en cada caso 1,2 g de una mezcla de almidón secada (en cada caso 5 g de almidón de arroz, maíz, trigo y patata hinchado en 500 ml de agua) se empaparon durante 20 minutos en una solución acuosa de una de las dos formulaciones de agente de limpieza (5 g/l), empleándose en cada caso agua a distintas temperaturas (40°C/30°C/20°C). A continuación, las placas de acero fino se enjuagaron y secaron bajo agua corriente sin frotar. A continuación, se determinó por gravimetría la eliminación del almidón. El resultado está expresado en la siguiente Tabla:

	I1	C1
40°C	97%	93%
30°C	66%	39%
20°C	65%	8%

40 La formulación de acuerdo con la invención presenta, por lo tanto, con respecto al estado de la técnica, claras ventajas de rendimiento en particular a temperaturas de aclarado por debajo de 40°C.

LISTA DE SECUENCIAS

<110> Henkel AG & Co. KGaA

45 <120> Agentes para el lavado de la vajilla a mano con acción mejorada contra almidón

<130> PT032570\_PCT

<150> 102014225472.8

50 <151> 2014-12-10

ES 2 700 595 T3

<160> 1

<170> PatentIn versión 3.5

5

<210> 1  
 <211> 485  
 <212> PRT  
 <213> Artificial

10

<220>  
 <223> Proteína híbrida

<400> 1

```

His His Asn Gly Thr Asn Gly Thr Met Met Gln Tyr Phe Glu Trp Tyr
1          5          10          15

Leu Pro Asn Asp Gly Asn His Trp Asn Arg Leu Asn Ser Asp Ala Ser
          20          25          30

Asn Leu Lys Ser Lys Gly Ile Thr Ala Val Trp Ile Pro Pro Ala Trp
          35          40          45

Lys Gly Ala Ser Gln Asn Asp Val Gly Tyr Gly Ala Tyr Asp Leu Tyr
          50          55          60

Asp Leu Gly Glu Phe Asn Gln Lys Gly Thr Val Arg Thr Lys Tyr Gly
65          70          75          80

Thr Arg Ser Gln Leu Gln Ala Ala Val Thr Ser Leu Lys Asn Asn Gly
          85          90          95

Ile Gln Val Tyr Gly Asp Val Val Met Asn His Lys Gly Gly Ala Asp
          100          105          110

Ala Thr Glu Met Val Arg Ala Val Glu Val Asn Pro Asn Asn Arg Asn
          115          120          125

Gln Glu Val Thr Gly Glu Tyr Thr Ile Glu Ala Trp Thr Arg Phe Asp
          130          135          140

Phe Pro Gly Arg Gly Asn Thr His Ser Ser Phe Lys Trp Arg Trp Tyr
145          150          155          160
    
```

15

ES 2 700 595 T3

His Phe Asp Gly Val Asp Trp Asp Gln Ser Arg Arg Leu Asn Asn Arg  
 165 170 175  
 Ile Tyr Lys Phe Arg Gly His Gly Lys Ala Trp Asp Trp Glu Val Asp  
 180 185 190  
 Thr Glu Asn Gly Asn Tyr Asp Tyr Leu Met Tyr Ala Asp Ile Asp Met  
 195 200 205  
 Asp His Pro Glu Val Val Asn Glu Leu Arg Asn Trp Gly Val Trp Tyr  
 210 215 220  
 Thr Asn Thr Leu Gly Leu Asp Gly Phe Arg Ile Asp Ala Val Lys His  
 225 230 235 240  
 Ile Lys Tyr Ser Phe Thr Arg Asp Trp Ile Asn His Val Arg Ser Ala  
 245 250 255  
 Thr Gly Lys Asn Met Phe Ala Val Ala Glu Phe Trp Lys Asn Asp Leu  
 260 265 270  
 Gly Ala Ile Glu Asn Tyr Leu Gln Lys Thr Asn Trp Asn His Ser Val  
 275 280 285  
 Phe Asp Val Pro Leu His Tyr Asn Leu Tyr Asn Ala Ser Lys Ser Gly  
 290 295 300  
 Gly Asn Tyr Asp Met Arg Asn Ile Phe Asn Gly Thr Val Val Gln Arg  
 305 310 315 320  
 His Pro Ser His Ala Val Thr Phe Val Asp Asn His Asp Ser Gln Pro  
 325 330 335  
 Glu Glu Ala Leu Glu Ser Phe Val Glu Glu Trp Phe Lys Pro Leu Ala  
 340 345 350  
 Tyr Ala Leu Thr Leu Thr Arg Glu Gln Gly Tyr Pro Ser Val Phe Tyr  
 355 360 365  
 Gly Asp Tyr Tyr Gly Ile Pro Thr His Gly Val Pro Ala Met Arg Ser  
 370 375 380  
 Lys Ile Asp Pro Ile Leu Glu Ala Arg Gln Lys Tyr Ala Tyr Gly Pro  
 385 390 395 400  
 Gln His Asp Tyr Ile Asp His Pro Asp Val Ile Gly Trp Thr Arg Glu

ES 2 700 595 T3

405					410					415					
Gly	Asp	Ser	Ser	Ala	Ala	Lys	Ser	Gly	Leu	Ala	Ala	Leu	Ile	Thr	Asp
			420					425					430		
Gly	Pro	Gly	Gly	Ser	Lys	Arg	Met	Tyr	Ala	Gly	Leu	Lys	Asn	Ala	Gly
		435					440					445			
Glu	Thr	Trp	Tyr	Asp	Ile	Thr	Gly	Asn	Arg	Ser	Asp	Thr	Val	Lys	Ile
	450					455					460				
Gly	Ser	Asp	Gly	Trp	Gly	Glu	Phe	His	Val	Asn	Asp	Gly	Ser	Val	Ser
465					470					475					480
Ile	Tyr	Val	Gln	Lys											
				485											

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Agente de limpieza líquido para superficies duras, en particular para el lavado de la vajilla a mano que contiene una  $\alpha$ -amilasa, caracterizado por que la  $\alpha$ -amilasa es idéntica a lo largo de su longitud total en al menos el 89% y cada vez más preferentemente en al menos el 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5%, 99%, 99,5% y hasta el 100% a la secuencia indicada en la SEQ ID NO: 1 y en la numeración de acuerdo con la SEQ ID NO: 1 en una o varias de las posiciones 180, 181, 182, 183 y 184 presenta deleciones, presentando la  $\alpha$ -amilasa deleciones en al menos dos posiciones seleccionadas de las posiciones 180+181, 181+182, 182+183 y 183+184 en la numeración de acuerdo con la SEQ ID NO: 1, y
- 10 2. Agente de limpieza líquido de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la  $\alpha$ -amilasa presenta las deleciones H183\* + G184\* en la numeración de acuerdo con la SEQ ID NO: 1.
- 15 3. Agente de limpieza líquido de acuerdo con la reivindicación 1 a 2, en el que la  $\alpha$ -amilasa en la numeración de acuerdo con la SEQ ID NO: 1 presenta además sustituciones de aminoácido en una o varias de las posiciones 405, 421, 422 y 428.
- 20 4. Agente de limpieza líquido de acuerdo con la reivindicación 1 a 3, en el que la  $\alpha$ -amilasa en la numeración de acuerdo con la SEQ ID NO: 1 presenta las sustituciones I405L; A421H, A422P y A428T.
- 25 5. Agente de limpieza líquido de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que presenta un contenido en  $\alpha$ -amilasa del 0,05 al 1,0 % en peso, preferentemente del 0,1 al 0,4 % en peso.
- 30 6. Agente de limpieza líquido de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que contiene uno o varios tensioactivos.
- 35 7. Agente de limpieza líquido de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por que contiene una combinación de tensioactivos de al menos un tensioactivo aniónico, preferentemente al menos un alquil éter sulfato, y al menos un tensioactivo anfótero, preferentemente al menos un tensioactivo de betaína.
- 40 8. Agente de limpieza líquido de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 o 7, caracterizado por un contenido en tensioactivo del 5 al 50 % en peso, preferentemente del 10 al 40 % en peso.
- 45 9. Agente de limpieza líquido de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el porcentaje de los iones potasio en la composición total asciende a del 0,05 al 0,125 % en peso.
- 50 10. Agente de limpieza líquido de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que presenta un valor de pH de 6,0 a 9,0, preferentemente de 7,0 a 8,0 (sin diluir, 20°C).
11. Agente de limpieza líquido de acuerdo con la menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que contiene ingredientes habituales adicionales de agentes de lavado o de limpieza, preferentemente seleccionados del grupo que comprende sales, adyuvantes, disolventes, tensioactivos adicionales, aditivos para mejorar el comportamiento de escurrido y secado, espesantes, aditivos para la estabilización, perfume, agentes perlescentes, colorantes, estabilizadores UV, inhibidores de la corrosión, agentes conservantes, agentes desinfectantes, enzimas, agentes de ajuste del pH, sustancias amargas, principios activos antimicrobianos, aditivos para el cuidado o mejora de la sensación en la piel así como mezclas de los mismos.
12. Uso de un agente de limpieza líquido de acuerdo con la menos una de las reivindicaciones anteriores para el lavado a mano de vajilla.
13. Procedimiento para la limpieza de superficies duras, en particular para la limpieza a mano de vajilla, que comprende el uso de un agente de limpieza líquido de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 11.