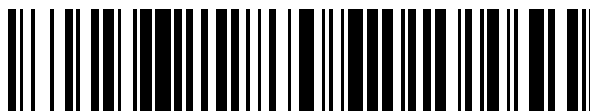


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 707 879**

51 Int. Cl.:

B65D 81/32 (2006.01)

C11D 3/386 (2006.01)

C11D 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.05.2013** **PCT/EP2013/059860**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.02.2014** **WO14019729**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2013** **E 13725103 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018** **EP 2879973**

54 Título: **Producto de combinación con una alta viscosidad**

30 Prioridad:

03.08.2012 DE 102012213748

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

05.04.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BENDA, KONSTANTIN;
MUSSMANN, NINA;
EITING, THOMAS;
KEMPEN, BRIGITTE;
BASTIGKEIT, THORSTEN y
SCHMIEDEL, PETER

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 707 879 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

Producto de combinación con una alta viscosidad

5 La presente invención se refiere a productos de combinación para el lavado o la limpieza, preferentemente para la limpieza de superficies duras. En particular, esta invención se refiere a productos de combinación para la limpieza a máquina de la vajilla así como a un procedimiento para su uso.

10 Las composiciones de lavado y los agentes de limpieza para superficies duras tal como también agentes lavavajillas están a disposición para el consumidor en una pluralidad de formas de presentación. Además de los agentes sólidos tradicionales obtienen importancia en los últimos tiempos cada vez más agentes de lavado o de limpieza que pueden fluir y en particular de líquidos a en forma de gel. Para mejorar la potencia de limpieza de agentes de lavado o de limpieza que pueden fluir, se propusieron en el estado de la técnica productos de combinación que presentan un medio de envase y dos agentes de lavado o de limpieza que pueden fluir separados uno de otro que se encuentran en este medio de envase. Así, las solicitudes de patente internacionales WO 2007/025665 y WO 15 2007/025666 divulgan un medio de envase y dos agentes de lavado o de limpieza A y B que pueden fluir, separados uno de otro que se encuentran en este medio de envase, presentando la composición A enzimas y no presentando la composición B ninguna enzima o al menos presentando poca enzima. La separación espacial de estas dos composiciones hace posible separar otras sustancias constitutivas y características de agentes de lavado o de limpieza, que podrían alterar la estabilidad de las enzimas, de estas enzimas o también separar otras sustancias constitutivas que pueden alterarse negativamente de manera recíproca, unas de otras y así elevar la estabilidad en almacenamiento de los agentes que pueden fluir. Por regla general, por tanto, la composición A que contiene enzima y la composición B que no contiene enzima o que contiene solo enzimas en bajas cantidades presentan distintos valores de pH. Los altos valores de pH de por ejemplo pH 10, 11 o más altos desestabilizan o inactivan enzimas, sin embargo son ventajosos para la limpieza de suciedades resistentes.

Mientras que en el estado de la técnica se soluciona el problema de la desestabilización de enzimas durante el almacenamiento de composiciones de lavado o de limpieza que pueden fluir mediante los productos de combinación mencionados anteriormente, existe además el problema de la desestabilización de enzimas durante la dosificación de estos agentes. Independientemente de si una dosificación se realiza por medio de un compartimento de dosificación de una lavadora automática o de una cámara de dosificación de una máquina lavavajillas automática o de una esfera de dosificación u otro dispositivo de dosificación, se mezclan las dos fases en el dispositivo de dosificación o más tarde en la primera fase del ciclo de lavado o de limpieza, de manera que se ajusta un valor de pH promedio que es más bajo que el valor de pH del agente B, sin embargo es más alto que el del agente A, de manera que se exponen las enzimas por tanto a un valor de pH más alto que lo previsto originariamente.

Para la solución de este objetivo se proponen productos de combinación que comprende un medio de envase y dos composiciones de lavado o de limpieza A y B que pueden fluir, separadas una de otra que se encuentran en este medio de envase, conteniendo la composición A del 10 % al 75 % en peso de sustancia soporte, del 0,1 % al 10 % en peso de preparación de enzima y del 24,9 % al 89,9 % en peso de agua y conteniendo la composición B menos del 0,1 % en peso de preparación de enzima, del 0,5 % al 90 % en peso de agua así como al menos otra sustancia constitutiva de agentes de lavado o de limpieza, presentando las dos composiciones A y B en cada caso una viscosidad superior a 1500 mPas, presentando al menos la composición B una viscosidad entre 3500 y 6500 mPas. A este respecto es insignificante si la composición A y la composición B presentan la misma viscosidad o distintas viscosidades. Al límite superior de la viscosidad no se le exigen requerimientos especiales. Sin embargo, las dos composiciones deben seguir teniendo capacidad de fluir.

La viscosidad de los agentes se mide con un viscosímetro Brookfield DV-II+Pro (husillo 25, 50 rpm, 20 °C). A este respecto se prefiere que la viscosidad de la composición A se encuentre por encima de 2000 mPas. Si debieran encontrarse en el medio de envase más de 2 composiciones de manera separada una de otra, entonces se prefiere que cada una de estas composiciones presente una viscosidad por encima de 1500 mPas, preferentemente por encima de 2000 mPas. En una forma de realización especialmente preferente de la invención presenta al menos una de las composiciones A y B, preferentemente al menos la composición B; una viscosidad entre 3500 y 6500 mPas, sobre todo entre 4000 y 6000 mPas, presentando al menos la composición B una viscosidad entre 3500 y 6500 mPas.

El ajuste de la viscosidad de las composiciones A y B y con ello también eventualmente de una diferencia de viscosidad entre las composiciones A y B puede realizarse de manera distinta, familiar para el experto. Una posibilidad consiste en añadir a una de las dos composiciones o en caso necesario a las dos composiciones un agente espesante. Otra posibilidad consiste en añadir a la composición que debe presentar la viscosidad más alta de las dos composiciones, un agente espesante o un agente espesante en cantidades más altas que el agente con la viscosidad más baja.

Los agentes 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 tal como copolímeros de ácido acrílico-ácido metacrílico, y los polisacáridos, en

particular heteropolisacáridos, así como otros polímeros espesantes habituales. Los agentes espesantes preferentes son xantanos y goma xantana.

5 Se prefieren igualmente poliacrilatos espesantes que pueden obtenerse por ejemplo con el nombre comercial Carbopol®, o agentes espesantes conocidos a base de almidón o celulosa.

El contenido en agentes espesantes poliméricos asciende preferentemente a del 0,1 % al 5 % en peso y en particular a del 0,5 % al 3 % en peso, con respecto a la respectiva composición que va a espesarse.

10 Existe otra posibilidad que puede usarse también en combinación con un agente espesante, mediante variación de las cantidades de determinadas materias primas sólidas en las composiciones A y B. Para ello se ofrecen por ejemplo sustancias soporte, que se añaden durante la preparación de las composiciones en forma sólida. Por ejemplo pueden usarse en composiciones que contienen fosfato distintas cantidades de fosfato para este fin. Las composiciones que contienen fosfato, en particular composiciones que contienen fosfato A pueden estar, por tanto, 15 incluso libres de agentes espesantes añadidos de manera adicional.

Los productos de combinación de acuerdo con la invención comprenden además de las dos composiciones de limpieza A y B líquidas adicionalmente un medio de envase. En este medio de envase se encuentran las dos composiciones de limpieza A y B separadas una de otra, es decir éstas no forman ningún límite de fases común, 20 sino que se encuentran más bien en zonas separadas una de otra, por ejemplo zonas separadas mediante una pared separadora del medio de envase.

Como un medio de envase de este tipo es adecuado por ejemplo un recipiente de dos o múltiples cámaras insoluble en agua. Un recipiente de dos o múltiples cámaras de este tipo presenta no forzosamente, sin embargo 25 normalmente un volumen total entre 100 y 5000 ml, preferentemente entre 200 y 2000 ml. El volumen de las cámaras individuales asciende preferentemente a entre 50 y 2000 ml, preferentemente a entre 100 y 1000 ml. Los recipientes de dos o múltiples cámaras preferentes presentan una forma de botella.

Para la dosificación de los agentes de lavado o de limpieza líquidos dispone el recipiente de dos o múltiples cámaras preferentemente de al menos un orificio de descarga, que puede estar configurado por ejemplo en forma de un orificio de descarga común para todas las composiciones contenidas en la botella. Sin embargo se prefieren aquellos recipientes de dos o múltiples cámaras en los que cada una de las cámaras de alojamiento del recipiente 30 dispone de un propio orificio de descarga. Mediante una configuración de este tipo se evita por ejemplo una contaminación de cámaras individuales mediante sustancias constitutivas de otra cámara.

35 Se prefieren productos de combinación de acuerdo con la invención, en los que en el caso del medio de envase se trata de un recipiente de dos o múltiples cámaras insoluble en agua, estando dotada preferentemente cada una de las cámaras de alojamiento del medio de envase de un orificio de descarga.

40 Para llevar un agente líquido en una forma de presentación previamente separada en porciones, es habitual el uso de láminas solubles en agua en la forma de bolsas. El experto sabe cómo pueden fabricarse bolsas de una cámara o de múltiples cámaras solubles en agua. En una forma de realización preferente de la invención está constituido el medio de envase, por tanto, por una bolsa de múltiples cámaras solubles en agua.

45 La dosificación de las dos composiciones de lavado o de limpieza A y B que pueden fluir puede realizarse en el caso de un agente de lavado por ejemplo a través de un compartimento de dosificación de la lavadora o a través de un dispositivo de dosificación separado tal como una esfera de dosificación, que se coloca directamente en el tambor de lavado. En el caso de un producto de agente lavavajillas a máquina puede realizarse la dosificación por ejemplo en la cámara de dosificación en la puerta o un recipiente de dosificación adicional en el interior de la máquina lavavajillas o directamente sobre la vajilla sucia. Como alternativa pueden dosificarse los dos agentes de lavado o de 50 limpieza también en una de las paredes internas de la máquina lavavajillas, por ejemplo el lado interno de la puerta.

En una forma de realización preferente de la invención se dosifica una bolsa de múltiples cámaras soluble en agua, que presenta una porción de un solo uso de un agente lavavajillas a máquina, a través de la cámara de dosificación o la cesta de cubiertos, ventajosamente sin embargo a través de la cámara de dosificación. 55

Las composiciones de lavado o de limpieza A y B de estas formas de realización deben ser capaces de fluir en condiciones de aplicación. Por esto se entiende que las composiciones A y B pueden dosificarse sin otros coadyuvantes desde el medio de envase en la máquina o dispositivo de dosificación previstos. Si el medio de envase debía estar constituido por un material flexible, entonces pueden mostrar las composiciones A y/o B también 60 un comportamiento reológico de manera que éstas no pueden fluir en el estado en reposo en el medio de envase, sin embargo se transfieren a un estado que puede fluir mediante ligera presión del usuario sobre el medio de envase o mediante agitación y por consiguiente pueden dosificarse. Por regla general se trata a este respecto de agentes líquidos, que pueden fluir en condiciones de aplicación normales y pueden variar sus viscosidades en un amplio intervalo. En el contexto de la presente invención pertenecen a las preparaciones líquidas también agentes en forma 65 de gel o pastosos.

Los productos de combinación preferentes de la presente invención comprenden agentes de limpieza que pueden fluir, en particular de líquidos a en forma de gel, que son adecuados para el uso en máquinas lavavajillas automáticas. Se prefieren bolsas de múltiples cámaras solubles en agua con composiciones A y B, que se diferencian claramente en sus viscosidades y/o presentan ambas viscosidades por encima de 2500 mPas, presentando al menos la composición B un viscosidad entre 3500 y 6500 mPas.

En particular han resultado adecuadas bolsas de múltiples cámaras solubles en agua, en las que la composición B presentan una viscosidad más alta que la composición A. Las formas de realización de este tipo se prefieren en particular cuando las sustancias constitutivas de la composición A deben distribuirse más rápidamente en el baño de lavado o de limpieza y por consiguiente deben facilitarse antes al proceso de lavado o de limpieza que las sustancias constitutivas de la composición B. En particular en el caso de los recipientes de múltiples cámaras solubles en agua ha resultado ventajosa la viscosidad más alta de la composición B en comparación con la composición A, dado que así puede conseguirse una distribución temporalmente retardada de la composición B en comparación con la composición A, sin que debieran exigirse requerimientos especiales a la lámina de las bolsas de múltiples cámaras, por ejemplo que la lámina que forma una cámara cuyo contenido debe distribuirse en el baño de lavado o de limpieza más lentamente en comparación con la lámina que forma la otra cámara, se modifica mediante medidas conocidas por el experto tal como revestimiento de modo que ésta se disuelva más lentamente. Tampoco es necesario que los recipientes de múltiples cámaras deban fabricarse de láminas distintas con distintas cinéticas de disolución en agua. Por el contrario, mediante las distintas viscosidades de las dos composiciones A y B pueden fabricarse los recipientes de múltiples cámaras a partir de uno y el mismo material de lámina.

A las sustancias constitutivas de lavado o de limpieza activos en los productos de combinación de acuerdo con la invención pertenecen las sustancias soporte. A las sustancias soporte pertenecen a este respecto en particular zeolitas, silicatos, carbonatos, coayudantes orgánicos y (donde no existan prejuicios ecológicos contra su uso) también los fosfatos. Las sustancias soporte están contenidas al menos en la composición A, sin embargo pueden estar contenidas también en la composición B. En una forma de realización preferente de la invención, la composición B contiene sin embargo no más del 5 % en peso de sustancias soporte, con respecto a la composición total y preferentemente está libre de sustancias soporte.

Como silicatos se tienen en consideración 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, sin embargo también silicatos estratificados cristalinos de fórmula general $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$, en la que M representa sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 22, preferentemente de 1,9 a 4, prefiriéndose especialmente valores de x 2, 3 o 4, e y representa un número de 0 a 33, preferentemente de 0 a 20.

En el contexto de la presente invención se prefiere que este (estos) silicato(s), preferentemente silicatos alcalinos, de manera especialmente preferente disilicatos alcalinos cristalinos o amorfos, esté(n) contenido(s) en las composiciones de limpieza A y/o B en cantidades del 2 % al 40 % en peso, preferentemente del 3 % al 30 % en peso y en particular del 5 % al 25 % en peso, en cada caso con respecto a la composición total.

Hasta hoy se usan fosfatos en agentes lavavajillas a máquina en amplias partes del mundo todavía preferentemente. Entre la pluralidad de fosfatos que pueden obtenerse comercialmente tienen la máxima importancia los fosfatos de metal alcalino con especial preferencia de trifosfato de pentasodio o bien de pentapotasio (tripolifosfato de sodio o bien de potasio) en la industria de agentes de lavado y de limpieza.

Los fosfatos de metal alcalino es a este respecto la designación sumarial para las sales de metal alcalino (en particular sodio y potasio) de los distintos ácidos fosfóricos, en los que pueden distinguirse ácidos metafosfóricos $(\text{HPO}_3)_n$ y ácido ortofosfórico H_3PO_4 además de representantes de peso molecular superior. Los fosfatos combinan a este respecto varias ventajas en sí: actúan como vehículos alcalinos, impiden la deposición de cal sobre partes de la máquina o bien incrustaciones de cal en tejidos y contribuyen además a la potencia de limpieza.

Si se usan en el contexto de la presente solicitud fosfatos como sustancias de lavado o limpieza activos en las composiciones de limpieza A y/o B líquidas, entonces los productos de combinación preferentes contienen este (estos) fosfato(s), preferentemente fosfato(s) de metal alcalino, de manera especialmente preferente trifosfato de pentasodio y/o pentapotasio (tripolifosfato de sodio y/o potasio), en cantidades del 5 % al 60 % en peso, preferentemente del 8 % al 45 % en peso y en particular del 10 % al 40 % en peso, en cada caso con respecto a la composición total. En una forma de realización preferente de la invención, la composición A presenta más fosfatos que la composición B. En otra forma de realización preferente, la composición A presenta fosfatos en cantidades del 20 % al 45 % en peso y en particular del 20 % al 40 % en peso, en cada caso con respecto a la composición A. La composición B está preferentemente libre de fosfatos.

Como coayudantes orgánicos pueden mencionarse en particular policarboxilatos / ácidos policarboxílicos, policarboxilatos poliméricos, ácido aspártico, poliactales, dextrinas, otros coayudantes orgánicos así como fosfonatos.

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

Otra clase importante de sustancias soporte libres de fosfato la representan los ácidos aminocarboxílicos y/o sus sales. Los representantes especialmente preferentes de esta clase son ácido metilglucindiacético (MGDA) o sus sales así como ácido glutamindiacético (GLDA) o sus sales. El contenido en estos ácidos aminocarboxílicos o bien sus sales puede constituir, por ejemplo, con respecto a la composición total, del 0,1 al 15 % en peso.

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

Como otra parte constituyente, los productos de combinación de acuerdo con la invención contienen enzimas para el aumento de la potencia de lavado o bien de limpieza. A esto pertenecen en particular proteasas, amilasas, lipasas, cutinasas, celulasas, hemicelulasas, a las que pertenecen en particular también mananasas, xantanliasas, pectinliasas (= pectinasas), pectinesterasas, pectatliasas, xiloglucanasas (= xilanasas), pululanastas y β -glucanasas, u oxidorreductasas, así como preferentemente sus mezclas. Estas enzimas son en principio de origen natural; partiendo de las moléculas naturales se encuentran a disposición variantes mejoradas para su uso en agentes de lavado y de limpieza, que pueden usarse preferentemente de manera correspondiente. Los agentes de lavado o de limpieza contienen enzimas preferentemente en cantidades totales del 1×10^{-6} al 5 % en peso con respecto a la proteína activa. La concentración de proteínas puede determinarse con ayuda de procedimientos conocidos, por ejemplo, el procedimiento de BCA o el procedimiento de biuret.

Entre las proteasas se prefieren aquéllas del tipo subtilisina. Ejemplos de amilasas que pueden usarse son las α -amilasas de *Bacillus licheniformis*, de *B. amyloliquefaciens*, de *B. stearothermophilus*, de *Aspergillus niger* y *A. oryzae* así como los desarrollos posteriores mejorados para su uso en agentes de lavado y de limpieza de las amilasas mencionadas anteriormente. Además, han de destacarse para este fin las α -amilasas de *Bacillus sp. A 7-7* (DSM 12368) y la ciclodextrina-glucanotransferasa (CGTasa) de *B. agaradherens* (DSM 9948).

Las enzimas pueden usarse en cualquier forma establecida según el estado de la técnica, de una denominada preparación de enzima. A esto pertenecen por ejemplo las preparaciones sólidas obtenidas mediante granulación, extrusión, encapsulación o liofilización o, en particular en caso de agentes líquidos o en forma de gel, soluciones de las enzimas, ventajosamente a ser posible concentradas, con bajo contenido en agua y/o mezcladas con estabilizadores. En el contexto de la presente invención se entiende por enzima o enzimas en cada caso una correspondiente preparación de enzima, aunque no esté caracterizado de manera unívoca que se quiere decir la proteína activa.

Además, es posible confeccionar dos o varias enzimas de manera conjunta, de modo que un granulado individual o una preparación de enzima individual pueda presentar varias actividades de enzima.

Tal como se ha expuesto anteriormente, la proporción en peso de las enzimas en el peso total de la composición de limpieza A que puede fluir asciende a del 0,1 % al 10 % en peso, ventajosamente a del 0,2 % al 9 % en peso y en particular a del 0,5 % al 8 % en peso. Se consiguen potencias de limpieza especialmente buenas cuando la proporción en peso de las enzimas en la composición total asciende a del 1 % al 8 % en peso y preferentemente a del 2 % al 5 % en peso.

Aunque la composición de limpieza B que puede fluir lógicamente puede contener también enzimas, se prefiere sin embargo que el contenido en enzimas de la composición de limpieza B sea lo más bajo posible y en particular ascienda a menos del 0,1 % en peso. Los productos de combinación especialmente preferentes están caracterizados por que la composición de limpieza B que puede fluir no contiene enzimas y la cantidad total de enzimas se pone a disposición a través de la composición de limpieza A que puede fluir.

Preferentemente se usan una o varias enzimas y/o preparaciones de enzimas, preferentemente preparaciones de proteasa y/o preparaciones de amilasa sólidas o líquidas. En una forma de realización preferente de la invención, la composición A líquida presenta una preparación de enzima que contiene amilasa. En una forma de realización especialmente preferente, la composición A líquida presenta una combinación de preparaciones de proteasa y amilasa.

Los productos de combinación de acuerdo con la invención pueden contener también estabilizadores de enzima. Un grupo de estabilizadores son inhibidores de proteasa reversibles. Con frecuencia se usan para ello clorhidrato de benzamidina, bórax, ácidos bóricos, ácidos borónicos o sus sales o ésteres, entre éstos sobre todo derivados con grupos aromáticos, por ejemplo, ácidos fenilborónicos orto-, meta- o para-sustituidos, en particular ácido 4-formilfenil-borónico, o bien las sales o los ésteres de los compuestos mencionados. También se usan para este fin péptido-aldehídos, es decir oligopéptidos con extremo C terminal reducido, en particular aquéllos de 2 a 50 monómeros. A los inhibidores de proteasa reversibles peptídicos pertenecen entre otros ovomucoide y leupeptina. También son adecuados para ello inhibidores peptídicos reversibles, específicos para la proteasa subtilisina así como proteínas de fusión de proteasas e inhibidores peptídicos específicos.

Otros estabilizadores de enzima son aminoalcoholes tales como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina y monopropanolamina, dipropanolamina y tripropanolamina y sus mezclas, ácidos carboxílicos alifáticos de hasta C₁₂, tal como por ejemplo ácido succínico, otros ácidos dicarboxílicos o sales de los ácidos mencionados. También son adecuados para este los alcoxilatos de amida de ácido graso cerrados con grupos terminales. Determinados ácidos orgánicos usados como ayudantes pueden estabilizar, tal como se divulga en el documento WO 97/18287, adicionalmente una enzima contenida.

Otros estabilizadores de enzima los conoce el experto por el estado de la técnica.

De manera especialmente preferente se usan combinaciones de estabilizadores, por ejemplo, de polioles, tal como glicerol, etilenglicol, propilenglicol o sorbitol, ácido bórico y/o bórax, la combinación de ácido bórico o borato, sales reductoras y ácido succínico u otros ácidos dicarboxílicos o la combinación de ácido bórico o borato con polioles o compuestos de poliamino y con sales reductoras. La acción de estabilizadores de péptido-aldehído se ve aumentada favorablemente mediante la combinación con ácido bórico y/o derivados de ácido bórico y polioles y aún más mediante la acción adicional de cationes divalentes, tal como por ejemplo iones calcio.

Los agentes de acuerdo con la invención descritos anteriormente pueden contener además de las sustancias constitutivas descritas anteriormente otras sustancias de lavado y de limpieza activos, preferentemente sustancias de lavado y de limpieza activos del grupo de los tensioactivos, polímeros, inhibidores de la corrosión de vidrio, inhibidores de la corrosión, soportes alcalinos, sustancias aromáticas y vehículos de perfume, colorantes y conservantes. Los agentes blanqueadores y activadores de blanqueo, en particular activadores de blanqueo líquidos pueden estar igualmente presentes. Estas sustancias constitutivas preferentes se describen en más detalle a continuación.

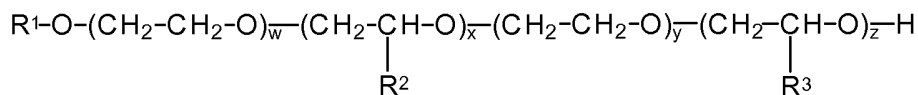
Al grupo de los tensioactivos pertenecen los tensioactivos no iónicos, los tensioactivos aniónicos, los tensioactivos catiónicos y los tensioactivos anfóteros.

A los tensioactivos aniónicos pertenecen aquéllos con al menos un grupo sulfato o sulfonato, preferentemente seleccionados de sulfatos de alcoholes grasos, alquiletersulfatos, alcanosulfonatos y alquilbencenosulfonatos. Se prefieren a este respecto sulfatos de alcoholes grasos C₁₂-C₁₈, por ejemplo Sulfopon K 35 (BASF, Alemania), sulfatos de alcohol C₁₂-C₁₄ etoxilados, por ejemplo TexaponN70 (BASF, Alemania), alcanc(C₁₃-C₁₇)sulfonatos secundarios, por ejemplo Hostapur SAS 93 (Clariant, Alemania), así como alquil(C₈-C₁₈)bencenosulfonatos lineales, en particular dodecilbencenosulfonato o benceno(C₉-C₁₃)sulfonato.

Como tensioactivos no iónicos pueden usarse todos los tensioactivos no iónicos conocidos por el experto. A estos pertenecen por ejemplo alcoholes o alcoholes grasos etoxilados y/o propoxilados tal como también tensioactivos no iónicos del tipo óxidos de amina, por ejemplo óxido de N-coco-alquil-N,N-dimetilamina y óxido de N-sebo-alquil-N,N-dihidroxietilamina, y de las alcanolamidas de ácidos grasos.

Los tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados, en particular de los alcoholes C₈-C₁₈ lineales alcoxilados o de los alcoholes de cadena lineal o de cadena no lineal ramificados con metilo, de manea especialmente preferente del grupo de los alcoholes alcoxilados mistos y en particular del grupo de los tensioactivos no iónicos EO-AO-EO, se usan con especial preferencia.

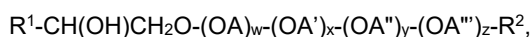
Como tensioactivos no iónicos especialmente preferentes han resultado en el contexto de la presente invención los tensioactivos no iónicos de formación de espuma débil, que presentan unidades alternas de óxido de etileno y óxido de alquileo. Entre éstos se prefieren a su vez tensioactivos con bloques de OE-OA-OE-OA, uniéndose en cada caso de uno a diez grupos OE o OA uno a otro, antes de que siga un bloque de los grupos distintos en cada caso. En el presente documento se prefieren tensioactivos no iónicos de fórmula general



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

Por consiguiente, se prefieren en particular tensioactivos no iónicos que presentan un resto alquilo C₉₋₁₅ con 1 a 4 unidades de óxido de etileno, seguidas de 1 a 4 unidades de óxido de propileno, seguidas de 1 a 4 unidades de óxido de etileno, seguidas de 1 a 4 unidades de óxido de propileno. Estos tensioactivos presentan en solución acuosa la viscosidad baja necesaria y pueden usarse de acuerdo con la invención con especial preferencia.

De acuerdo con la invención se prefieren especialmente tensioactivos de fórmula general



en la que

R¹ y R² independientemente entre sí representan un resto alquilo o alqueno C₂₋₄₀ de cadena lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado; A, A', A'' y A''' independientemente entre sí representan un resto del grupo -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃); y w, x, y y z representan valores entre 0,5 y 90, pudiendo ser x, y y/o z también 0.

Los tensioactivos no iónicos muy especialmente preferentes presentan en una forma de realización preferente la fórmula general R¹O[CH₂CH(CH₃)O]_x[CH₂CH₂O]_y[CH₂CH(CH₃)O]_zCH₂CH(OH)R², en la que R¹ representa un resto de hidrocarburo alifático lineal o ramificado con 4 a 22 átomos de carbono o mezclas de esto, R² designa un resto de hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono, en particular de 4 a 20 átomos de carbono o mezclas de esto y x y z representan valores entre 0 y 40 e y representa un valor de al menos 15.

La adición de estos tensioactivos no iónicos ha resultado ventajosa en particular con respecto a la potencia de abrillantamiento y el secado. En una forma de realización preferente, el agente lavavajillas a máquina contiene, con respecto a la suma de las composiciones A y B, tensioactivo no iónico de fórmula general R¹O[CH₂CH(CH₃)O]_x[CH₂CH₂O]_y[CH₂CH(CH₃)O]_zCH₂CH(OH)R² en cantidades del 0,1 % al 15 % en peso, preferentemente del 0,2 % al 10 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,5 % al 8 % en peso y en particular del 1,0 % al 6 % en peso.

Se prefieren en particular aquellos tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) cerrados con grupos terminales de acuerdo con la fórmula R¹O[CH₂CH₂O]_yCH₂CH(OH)R², en la que R¹ representa un resto de hidrocarburo alifático lineal o ramificado con 4 a 22, en particular de 6 a 16, átomos de carbono o mezclas de esto, R² designa un resto de hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26, en particular de 4 a 20, átomos de carbono o mezclas de esto e y representa un valor entre 15 y 120, preferentemente de 20 a 100, en particular de 20 a 80. Al grupo de estos tensioactivos no iónicos pertenecen por ejemplo hidroxiéteres mixtos de fórmula general C₆₋₂₂-CH(OH)CH₂O-(OE)₂₀₋₁₂₀-C₂₋₂₆, por ejemplo el alcohol graso(C₈₋₁₂)-(OE)₂₂₋₂-hidroxideciléter y el alcohol graso(C₄₋₂₂)-(OE)₄₀₋₈₀-2-hidroxialquiléter.

Como tensioactivo no iónico adicional se prefiere especialmente un tensioactivo de fórmula general R¹CH(OH)CH₂O-(CH₂CH₂O)₂₀₋₁₂₀-R², en la que R¹ y R² independientemente entre sí representan un resto de hidrocarburo alifático lineal o ramificado con 2 a 20 átomos de carbono.

Se prefieren además tensioactivos de fórmula R¹O[CH₂CH(CH₃)O]_x[CH₂CH₂O]_yCH₂CH(OH)R², en la que R¹ representa un resto de hidrocarburo alifático lineal o ramificado con 4 a 22 átomos de carbono o mezclas de esto, R² designa un resto de hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de esto y x representa valores entre 0,5 y 4, preferentemente de 0,5 a 1,5, e y representa un valor de al menos 15.

Se prefieren también tensioactivos de fórmula general R¹O[CH₂CH(CH₃)O]_x[CH₂CH₂O]_yCH₂CH(OH)R², en la que R¹ representa un resto de hidrocarburo alifático lineal o ramificado con 4 a 22 átomos de carbono o mezclas de esto, R² designa un resto de hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de esto y x representa un valor entre 1 y 40 e y representa un valor entre 15 y 40, encontrándose las unidades de alqueno [CH₂CH(CH₃)O] y [CH₂CH₂O] de manera aleatorizada, es decir en forma de una distribución estadística aleatoria.

Al grupo de los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) cerrados con grupos terminales preferentes pertenecen también tensioactivos no iónicos de fórmula R¹O[CH₂CH₂O]_x[CH₂CH(R³)O]_yCH₂CH(OH)R², en la que R¹ y R² independientemente entre sí representan un resto de hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado con 2 a 26 átomos de carbono, R³ independientemente entre sí se selecciona de -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, -CH(CH₃)₂, preferentemente sin embargo representa -CH₃, y x e y independientemente entre sí representan valores entre 1 y 32, prefiriéndose muy especialmente tensioactivos no iónicos con R³ = -CH₃ y valores para x de 15 a 32 e y de 0,5 y 1,5.

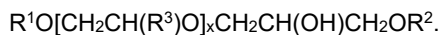
Otros tensioactivos no iónicos que pueden usarse preferentemente son los tensioactivos no iónicos polis(oxialquilados) cerrados con grupos terminales de fórmula



en la que R^1 y R^2 representan restos de 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 es ≥ 2 , puede ser distinto cada R^3 en la fórmula anterior $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$. R^1 y R^2 son preferentemente restos de 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 $-CH_2CH_3$. Los valores especialmente preferentes para x se encuentran en el intervalo de 1 a 20, en particular de 6 a 15.

Tal como se ha descrito anteriormente, cada R^3 en la fórmula anterior puede ser distinto en el caso de que sea $x \geq 2$. Mediante esto puede variarse la unidad de óxido de alqueno en los corchetes. Si x representa por ejemplo 3, puede seleccionarse el resto R^3 para formar unidades de óxido de etileno ($R^3 = H$) u óxido de propileno ($R^3 = CH_3$) que pueden unirse en cualquier orden, por ejemplo (OE)(OP)(OE), (OE)(OE)(OP), (OE)(OE)(OE), (OP)(OE)(OP), (OP)(OP)(OE) y (OP)(OP)(OP). El valor 3 para x se ha seleccionado en este caso a modo de ejemplo y puede ser absolutamente superior, aumentando la anchura de variación con valores de x crecientes e incluyéndose por ejemplo un gran número de grupos (OE), combinado con un bajo número de grupos (OP), o a la inversa.

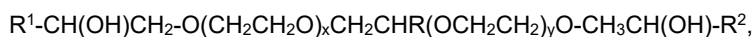
Los alcoholes poli(oxialquilados) cerrados con grupos terminales especialmente preferentes de la fórmula anterior presentan valores de $k = 1$ y $j = 1$, de modo que se simplifica la fórmula mencionada anteriormente en



En la fórmula mencionada en último lugar son R^1 , R^2 y R^3 tal como se han definido 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.

Otros tensioactivos no iónicos usados preferentemente son tensioactivos no iónicos de fórmula general $R^1O(Oalq)_xM(Oalq)_yOR^2$, en la que R^1 y R^2 independientemente entre sí representan un resto alquilo ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, eventualmente hidroxilado con 4 a 22 átomos de carbono; alq representa un resto alquilo ramificado o no ramificado con 2 a 4 átomos de carbono; x e y independientemente entre sí representan valores entre 1 y 70; y M representa un resto alquilo del grupo CH_2 , CHR^3 , CR^3R^4 , CH_2CHR^3 y CHR^3CHR^4 , en los que R^3 y R^4 independientemente entre sí representan un resto alquilo ramificado o no ramificado, saturado o insaturado con 1 a 18 átomos de carbono.

Se prefieren según esto tensioactivos no iónicos de fórmula general



en la que

- R , R^1 y R^2 independientemente entre sí representan un resto alquilo o resto alqueno con 6 a 22 átomos de carbono;
- x e y independientemente entre sí representan valores entre 1 y 40.

Se prefieren según esto en particular compuestos de fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2-O(CH_2CH_2O)_xCH_2CHR(OCH_2CH_2)_yO-CH_2CH(OH)-R^2$, en los que R representa un resto alquilo lineal, saturado con 8 a 16 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 14 átomos de carbono y n y m independientemente entre sí presentan valores de 20 a 30. Los correspondientes compuestos pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de alquidíoles $HO-CHR-CH_2-OH$ con óxido de etileno, realizándose a continuación una reacción con un alquilepóxido para el cierre de las funcionalidades OH libres con formación de un dihidroxiéter.

En otra forma de realización preferente, el tensioactivo no iónico se selecciona de tensioactivos no iónicos de fórmula general



en la que

- R^1 y R^2 independientemente entre sí representan un resto alquilo o resto alqueno con 4 a 22 átomos de carbono;
- R^3 y R^4 independientemente entre sí representan H o representan un resto alquilo o resto alqueno con 1 a 18 átomos de carbono y
- x e y independientemente entre sí representan valores entre 1 y 40.

Se prefieren según esto en particular compuestos de fórmula general $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, en la que R^3 y R^4 representan H y los índices x e y independientemente entre sí adoptan valores de 1 a 40, preferentemente de 1 a 15.

- 5 Se prefieren especialmente en particular compuestos de fórmula general $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, en la que los restos R^1 y R^2 independientemente entre sí representan restos alquilo saturados con 4 a 14 átomos de carbono y los índices x e y independientemente entre sí adoptan valores de 1 a 15 y en particular de 1 a 12.

- 10 Adicionalmente se prefieren aquellos compuestos de fórmula general $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, en la que uno de los restos R^1 y R^2 está ramificado.

Se prefieren muy especialmente compuestos de fórmula general $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$, en la que los índices x e y independientemente entre sí adoptan valores de 8 a 12.

- 15 Las longitudes de cadena de C indicadas así como los grados de etoxilación o grados de alcoxilación de los tensioactivos no iónicos mencionados anteriormente representan valores promedio estadísticos, que pueden ser para un producto especial un número entero o un número quebrado. Debido a los procedimientos de preparación, los productos comerciales de las fórmulas mencionadas no están constituidos en la mayoría de los casos por un representante individual, sino por mezclas, de manera que pueden resultar tanto para las longitudes de cadena de C como también para los grados de etoxilación o grados de alcoxilación valores promedio y números quebrados que se deducen de esto.

- 25 Lógicamente pueden usarse los tensioactivos no iónicos mencionados anteriormente no solo como sustancias individuales, sino también como mezclas de tensioactivos de dos, tres, cuatro o más tensioactivos. Como mezclas de tensioactivos no se designan a este respecto mezclas de tensioactivos no iónicos, que se encuentran en su totalidad bajo una de las fórmulas generales mencionadas anteriormente, sino más bien aquellas mezclas que contienen dos, tres, cuatro o más tensioactivos no iónicos que pueden describirse mediante fórmulas generales distintas de las fórmulas generales mencionadas anteriormente.

- 30 Mediante el uso de los tensioactivos no iónicos descritos anteriormente con un grupo hidroxilo libre en uno de los dos restos alquilo terminales puede mejorarse claramente, en comparación con los alcoholes grasos polialcoxilados convencionales sin grupo hidroxilo libre, la potencia de abrillantamiento y el secado.

- 35 El contenido de los tensioactivos no iónicos, con respecto a la composición total, asciende en una forma de realización preferente a del 0,1 % al 20 % en peso, de manera especialmente preferente a del 0,5 % al 15 % en peso, en particular a del 2,5 % al 10 % en peso.

- 40 Ciertas formas de realización preferentes de la presente invención contienen como parte constituyente adicional al menos un polímero aniónico. Los polímeros aniónicos preferentes son según esto los policarboxilatos copoliméricos y los polisulfonatos copoliméricos (sulfopolímeros). Pueden usarse también mezclas de estos polímeros. La proporción en peso del polímero aniónico con respecto a las composiciones totales, asciende en una forma de realización preferente a del 0,1 % al 20 % en peso, preferentemente a del 0,5 % al 18 % en peso, de manera especialmente preferente a del 1,0 % al 15 % en peso y en particular a del 4 % al 14 % en peso.

- 45 Un objeto especialmente preferente de la presente invención comprende uno o varios polímeros aniónicos copoliméricos, que se seleccionan del grupo de los policarboxilatos modificados de manera hidrófoba así como de los sulfopolímeros. Mediante una mezcla de este tipo de copolímeros aniónicos puede conseguirse una mejora de las propiedades de abrillantamiento y de secado de estos agentes con al mismo tiempo baja formación de depósitos.

- 50 Los copolímeros pueden presentar dos, tres, cuatro o más unidades monoméricas distintas.

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

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

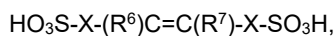
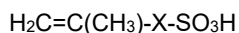
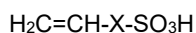
- 65 Los ácidos carboxílicos insaturados especialmente preferentes son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α-cloroacrílico, ácido α-cianoacrílico, ácido crotónico, ácido α-fenil-acrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido metilenmalónico, ácido sórbico, ácido cinámico o sus mezclas.

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



en la que R^5 a R^7 independientemente entre sí representan -H, -CH₃, un resto alquilo de cadena lineal o ramificado saturado con 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno de cadena lineal o ramificado, mono- o poliinsaturado con 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos con -NH₂, -OH o -COOH o representan -COOH o -COOR⁴, siendo R⁴ un resto de hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono, y X representa un grupo espaciador opcionalmente existente que se selecciona de -(CH₂)_n- con n = 0 a 4, -COO-(CH₂)_k- con k = 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- y -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-.

Entre estos monómeros se prefieren aquellos de fórmulas



en los que R^6 y R^7 independientemente entre sí se seleccionan de -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃ y -CH(CH₃)₂ y X representa un grupo espaciador opcionalmente existente que se selecciona de -(CH₂)_n- con n = 0 a 4, -COO-(CH₂)_k- con k = 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- y -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-.

Los monómeros que contienen grupos ácido sulfónico especialmente preferentes 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-propenilo)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometacrilamida, sulfometilmetacrilamida así como mezclas de los ácidos mencionados o sus sales solubles en agua.

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

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

La masa molar de los sulfo-copolímeros usados preferentemente de acuerdo con la invención puede variarse para adaptar las propiedades de los polímeros al fin de uso deseado. Los agentes lavavajillas a máquina preferentes están caracterizados porque los copolímeros presentan masas molares de 2000 a 200.000 g/mol⁻¹, preferentemente de 4000 a 25.000 g/mol⁻¹ y en particular de 5000 a 15.000 g/mol⁻¹.

En otra forma de realización preferente comprenden los copolímeros además del monómero que contiene grupos carboxilo y el monómero que contiene grupos ácido sulfónico adicionalmente al menos un monómero no iónico, preferentemente hidrófobo. Mediante el uso de estos polímeros modificados de manera hidrófoba pudo mejorarse en particular la potencia de abrillantamiento de los agentes lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención.

En otra forma de realización preferente de la invención contienen los agentes al menos un copolímero aniónico que comprende

- i) monómero(s) que contiene(n) grupos ácido carboxílico
- ii) monómero(s) que contiene(n) grupos ácido sulfónico
- iii) monómero(s) no iónico(s).

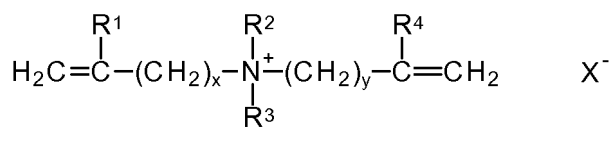
Como monómeros no iónicos se usan preferentemente monómeros de fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que R^1 a R^3 independientemente entre sí representan -H, -CH₃ o -C₂H₅, X representa un grupo espaciador opcionalmente existente que se selecciona de -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R^4 representa un resto alquilo de

cadena lineal o ramificado saturado con 2 a 22 átomos de carbono o representa un resto insaturado, preferentemente aromático con 6 a 22 átomos de carbono.

Los monómeros no iónicos especialmente preferentes son buteno, isobuteno, penteno, 3-metilbuteno, 2-metilbuteno, ciclopenteno, hexeno, hexeno-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, α -olefinas con 10 o más átomos de carbono tales como por ejemplo 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y α -olefina C22, 2-estireno, α -metilestireno, 3-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de pentilo, acrilato de hexilo, metacrilato de metilo, N-(metil)acrilamida, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, N-(2-etilhexil)acrilamida, acrilato de octilo, metacrilato de octilo, N-(octil)acrilamida, acrilato de laurilo, metacrilato de laurilo, N-(lauril)acrilamida, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, N-(estearil)acrilamida, acrilato de behenilo, metacrilato de behenilo y N-(behenil)acrilamida o sus mezclas.

Pueden ser adecuados también polímeros catiónicos o bien anfóteros. A estos pertenecen por ejemplo copolímeros de sales de dialilamonio y acrilamidas, polímeros cuaternizados de vinilpirrolidona/vinilimidazol, tal como por ejemplo Luviquat® (BASF), productos de condensación de poliglicoles y aminas, polietilenimina, copolímeros del ácido acrílico con cloruro de dimetildialilamonio (Merquat® 550/Chemviron), poliaminopoliamidas así como sus polímeros solubles en agua reticulados, polímeros cuaternizados de sal de amonio. En particular se prefieren polímeros anfóteros, tal como se describen en las solicitudes de patente WO 2010/107554 y WO 2010/000629. Según esto se trata de polímeros que contienen

a) al menos un monómero de acuerdo con la fórmula



en la que

R¹ y R⁴ independientemente entre sí representan hidrógeno o alquilo C₁₋₆;
R² y R³ independientemente entre sí representan alquilo C₁₋₆, hidroxi-alquilo C₁₋₆ o amino-alquilo C₁₋₆;
m y n independientemente entre sí representan un valor de 1 a 3;
X⁻ representa un contraión;

b) al menos un monómero hidrófilo que lleva al menos un grupo ácido;
c) al menos un monómero no iónico hidrófilo.

Como vehículos alcalinos valen por ejemplo los hidróxidos, preferentemente hidróxidos de metal alcalino, los carbonatos, hidrogenocarbonatos o sesquicarbonatos, preferentemente carbonatos de metal alcalino o bien hidrogenocarbonatos de metal alcalino o sesquicarbonatos de metal alcalino, pudiéndose usar en el sentido de esta invención preferentemente los hidróxidos de metal alcalino y carbonatos alcalinos, en particular hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio o sesquicarbonato de sodio.

Se ha mostrado que puede mejorarse la potencia de los agentes de limpieza mediante disolventes orgánicos. Estos disolventes orgánicos proceden por ejemplo de los grupos de los mono-alcoholes, dioles, trioles o bien polioles, de los éteres, ésteres y/o amidas. Se prefieren especialmente a este respecto disolventes orgánicos que son solubles en agua, siendo los disolventes "solubles en agua" en el sentido de la presente solicitud disolventes que pueden mezclarse a temperatura ambiente completamente con agua, es decir sin huecos de miscibilidad.

Los disolventes orgánicos que pueden usarse en los agentes de acuerdo con la invención, proceden preferentemente del grupo de alcoholes mono- o polihidroxilados, alcanolaminas o glicoléteres, siempre que éstos sean miscibles con agua en el intervalo de concentración indicado. Preferentemente se seleccionan los disolventes de etanol, n- o i-propanol, butanoles, glicol, propano- o butanodiol, glicerol, diglicol, propil- o butildiglicol, hexilenglicol, etilenglicolmetiléter, etilenglicoletiléter, etilenglicolpropiléter, etilenglicolmono-n-butiléter, dietilenglicolmetiléter, di-etilenglicoletiléter, propilenglicolmetil-, -etil- o - propiléter, dipropilenglicolmetil- o -etiléter, metoxi-, etoxi- o butoxitriglicol, 1-butoxi-2-propanol, 3-metil-3-metoxibutanol, propilen-glicol-t-butiléter así como mezclas de estos disolventes.

Han resultado especialmente eficaces en cuanto a la potencia de limpieza y en este caso a su vez en cuanto a la potencia de limpieza de suciedades que pueden blanquearse, en particular de suciedades de té los disolventes orgánicos del grupo de las aminas orgánicas y/o de las alcanolaminas.

Los colorantes preferentes, cuya elección no origina ningún tipo de dificultad para el experto, tienen una alta estabilidad en almacenamiento e insensibilidad frente a las otras sustancias constitutivas de los agentes y frente a la luz así como ninguna sustantividad destacada frente a los sustratos que van a tratarse con los agentes que contienen colorante tal como por ejemplo materiales textiles, vidrio, cerámica o vajilla de plástico, para no teñir éstos.

Además, pueden estar contenidos agentes conservantes en los agentes. Son adecuados por ejemplo agentes conservantes de los grupos de los alcoholes, aldehídos, ácidos antimicrobianos o bien sus sales, ésteres de ácido carboxílico, amidas de ácido, fenoles, derivados de fenol, difenilos, difenilalcanos, derivados de urea, acetales y formales de oxígeno, de nitrógeno, benzamidas, isotiazoles y sus derivados tales como isotiazolinas e isotiazolinonas, derivados de ftalimida, derivados de piridina, compuestos tensioactivos antimicrobianos, guanidinas, compuestos anfóteros antimicrobianos, quinolinas, 1,2-dibromo-2,4-dicianobutano, carbamato de yodo-2-propinil-butilo, yodo, yodofóros y peróxidos. Los principios activos antimicrobianos preferentes se seleccionan preferentemente del grupo que comprende etanol, n-propanol, i-propanol, 1,3-butanodiol, fenoxietanol, 1,2-propilenglicol, glicerina, ácido undecileno, ácido cítrico, ácido láctico, ácido benzoico, ácido salicílico, timol, 2-bencil-4-clorofenol, 2,2'-metilen-bis-(6-bromo-4-clorofenol), 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifeniléter, N-(4-clorofenil)-N-(3,4-diclorofenil)-urea, diclorhidrato de N,N'-(1,10-decanodiildil-1-piridinil-4-iliden)-bis-(1-octanamina), N,N'-bis-(4-clorofenil)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraazatetradecanodiimidamida, compuestos tensioactivos cuaternarios antimicrobianos, guanidinas. Los agentes conservantes especialmente preferentes se seleccionan, sin embargo, del grupo que comprende ácido salicílico, tensioactivos cuaternarios, en particular cloruro de benzalconio e isotiazoles y sus derivados tal como isotiazolinas e isotiazolinonas.

Los fosfonatos se usan por regla general como agentes complejantes; éstos pueden usarse en la composición A o en la composición B o tanto en la composición A como también la composición B. Los fosfonatos preferentes son hidroxietano-di-fosfonatos y dietilentriamin-penta(metilenfosfonatos). En una forma de realización preferente de la invención contiene al menos la composición B fosfonato, preferentemente contienen tanto la composición A como también la composición B fosfonatos. El contenido de los agentes en fosfonatos asciende a preferentemente del 1 % al 10 % en peso.

El valor de pH a 20 °C de las composiciones A y B se encuentra en el intervalo habitual. Preferentemente, la composición A que contiene enzima presenta un valor de pH (20 °C) entre 6 y 9; el valor de pH de la composición B depende de las sustancias constitutivas seleccionadas en cada caso, sin embargo, puede ser absolutamente más alto que el valor de pH de la composición A.

En una forma de realización preferente de la invención, la composición B contiene un agente blanqueador de peroxo, activadores de blanqueo y/o catalizadores de blanqueo. Mientras que en principio puede usarse cualquiera de los agentes blanqueadores de peroxo conocidos, sin embargo, se prefiere en particular que la composición B contenga un percarbonato o un ácido peroxocarboxílico, por ejemplo, de la clase de compuestos de los ácidos imidoperoxocarboxílicos.

Como ácido peroxocarboxílico se tienen en consideración por ejemplo ácido peroxoformico, ácido peroxoacético, ácido peroxopropiónico, ácido peroxohexanoico, ácido peroxobenzoico y sus derivados sustituidos tal como ácido m-cloroperoxobenzoico, los ácidos mono- o di-peroxoftálicos, ácido 1,12-diperoxododecandioico, ácido nonilamidoperoxoadípico, ácido 6-hidroxiperoxohexanoico, ácido 4-ftalimidoperoxobutanoico, ácido 5-ftalimidoperoxopentanoico, ácido 6-ftalimidoperoxohexanoico, ácido 7-ftalimidoperoxooheptanoico, ácido N,N'-tereftaloil-di-6-aminoperoxohexanoico y mezclas de éstos. A este respecto se prefiere el uso de ácidos imidoperoxocarboxílicos. A los ácidos imidoperoxocarboxílicos especialmente preferentes pertenece el ácido 6-ftalimidoperoxohexanoico.

Las composiciones parciales individuales pueden ser sólidas, pastosas o líquidas o pueden contener también mezclas de partes constituyentes sólidas con líquidas o pastosas. En una forma de realización preferente de la invención se encuentra en la composición B una dispersión acuosa de un ácido peroxocarboxílico, que puede contener entre el 1 % y el 40 % en peso de un ácido peroxocarboxílico. Ventajosamente contiene la dispersión acuosa entre el 1 % y el 20 % en peso de ácido imidoperoxocarboxílico y de manera especialmente preferente del 1 % al 10 % en peso de ácido imidoperoxocarboxílico, sobre todo de ácido 6-ftalimidoperoxohexanoico.

En una forma de realización preferente de la invención, la composición B contiene tanto agente blanqueador de peroxo como también fosfonato. De manera ventajosa asciende la relación en peso del agente blanqueador de peroxo con respecto al fosfonato a de 0,5:1 a 5:1, preferentemente a de 1:1 a 4:1, prefiriéndose en particular una composición B que presenta agente blanqueador de peroxo, sobre todo del tipo de los ácidos imidoperoxocarboxílicos, y fosfonato en una relación en peso por encima de 1:1.

Las composiciones A y B pueden encontrarse en cualquier relación discrecional una con respecto a otra. En una forma de realización preferente de la invención, la proporción de la composición A en la composición total constituye sin embargo del 40 % al 98 % en peso y en particular del 50 % al 95 % en peso, mientras que la proporción de la composición B en la composición total constituye del 2 % al 60 % en peso y en particular del 5 % al 50 % en peso.

En otra forma de realización de la invención se reivindica un procedimiento de agente de lavado o de limpieza automático, en particular procedimiento de agente lavavajillas a máquina, en el que se dosifica a partir de un producto de combinación de acuerdo con la invención que comprende un medio de envase y al menos dos composiciones de lavado o de limpieza A y B que pueden fluir, separadas una de otra que se encuentran en este medio de envase en un dispositivo de dosificación previsto en la máquina o en un dispositivo de dosificación separado o directamente en la máquina y a continuación se pone en marcha el proceso de lavado o de limpieza. Las dos composiciones A y B presentan a este respecto las siguientes composiciones

A:

- del 10 % al 75 % en peso de sustancia(s) soporte;
- del 0,1 % al 10 % en peso de preparación de enzima;
- del 24,9 % al 89,9 % en peso de agua; y

B:

- menos del 0,1 % en peso de preparación de enzima;
- del 0,5 % al 90 % en peso de agua;
- así como al menos otra sustancia constitutiva de agentes de lavado o de limpieza, preferentemente al menos un agente blanqueador de peroxo,

habiéndose ajustado las dos composiciones A y B en cada caso hasta una viscosidad superior a 1500 mPas, presentando al menos la composición B una viscosidad entre 3500 y 6500 mPas.

Ejemplos

En el caso del producto de acuerdo con la invención se añadieron en cada caso 20 g de las composiciones A y B desde una botella de dos cámaras en la cámara de dosificación de un lavavajillas del tipo Miele G698SC (programa 50 °C; agua de una dureza de agua de 21 ° dH) y se sometieron a estudio en condiciones estándares IKW frente a un producto de comparación, presentando la composición B del producto de comparación una viscosidad claramente más baja que la composición B del producto de acuerdo con la invención.

Tabla 1: Composición A en % en peso

Composición A	Producto	Comparación
tripolifosfato	23	23
preparación de proteasa	3,0	3,0
preparación de amilasa	1,00	1,0
alcohol graso-(OE) ₂₂ -2-hidroxiálquileter	5,0	5,0
sulfopolímero de ácido acrílico (sal de Na)	12,0	12,0
fosfonato	2,4	2,4
citrato de sodio	5,0	5,0
monoetanolamina	7,0	7,0
partes constituyentes restantes y agua	añadir hasta 100	añadir hasta 100
Viscosidad (viscosímetro Brookfield DV-II+Pro; husillo 25, 50 rpm, 20 °C)	4200 mPas	4200 mPas

Tabla 2: Composición B en % en peso

Composición B	Producto	Comparación
ácido 6-ftalimidoperoxoheptanoico	4	4
fosfonato	0,6	0,6
goma xantana	1,5	< 0,5
agua	añadir hasta 100	añadir hasta 100
Viscosidad (viscosímetro Brookfield DV-II+Pro; husillo 25, 50 rpm, 20 °C)	4000 mPas	350 mPas

Tabla 3: Resultados de limpieza para distintas suciedades

	Té	Yema de huevo	Mezcla de almidón
Producto	9,0	2,4	8,0
comparación	8,0	2,1	7,0

Mientras que en el caso de suciedades tal como leche, carne picada y copos de avena se encontraron para el producto de acuerdo con la invención y el producto de comparación potencias de limpieza casi idénticas, en el caso de yema de huevo y en particular en el caso de té y suciedades de almidón son claramente visibles las ventajas del producto de acuerdo con la invención en comparación con el producto de comparación.

REIVINDICACIONES

1. Producto de combinación que comprende un medio de envase y al menos dos composiciones de lavado o de limpieza A y B que pueden fluir, separadas una de otra que se encuentran en este medio de envase, en el que las composiciones A y B contienen en cada caso

A:

- del 10 % al 75 % en peso de sustancia(s) soporte;
- del 0,1 % al 10 % en peso de preparación de enzima;
- del 24,9 % al 89,9 % en peso de agua; y

B:

- menos del 0,1 % en peso de preparación de enzima;
- del 0,5 % al 90 % en peso de agua así como
- al menos otra sustancia constitutiva de agentes de lavado o de limpieza;

caracterizado por que las dos composiciones A y B presentan en cada caso una viscosidad superior a 1500 mPas (medida con un viscosímetro Brookfield DV-II+Pro, husillo 25, 50 rpm, 20 °C), en el que al menos la composición B presenta una viscosidad entre 3500 y 6500 mPas.

2. Producto de combinación de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el medio de envase representa un recipiente de dos o múltiples cámaras insoluble en agua, en el que preferentemente cada una de las cámaras de alojamiento del medio de envase está dotada de un orificio de descarga.

3. Producto de combinación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que la viscosidad de la composición A asciende a por encima de 2000 mPas.

4. Producto de combinación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la composición B presenta un agente blanqueador de peroxo, preferentemente un ácido peroxocarboxílico, en particular un ácido imidoperoxocarboxílico.

5. Producto de combinación según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la composición B representa una dispersión acuosa que contiene del 1 % al 40 % en peso de un ácido peroxocarboxílico, preferentemente del 1 % al 20 % en peso, en particular del 1 % al 10 % en peso de un ácido iminoperoxocarboxílico.

6. Producto de combinación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que en la composición A y/o B están contenidos fosfonatos.

7. Producto de combinación según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la composición B contiene agente blanqueador de peroxo y fosfonato, estando contenido fosfonato preferentemente también en la composición A.

8. Producto de combinación según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que en la composición B se encuentra el agente blanqueador de peroxo con respecto a fosfonato en la relación en peso de 0,5:1 a 5:1, preferentemente de 1:1 a 4:1, prefiriéndose en particular una composición B que presenta agente blanqueador de peroxo, sobre todo del tipo de los ácidos imidoperoxocarboxílicos, y fosfonato en una relación en peso por encima de 1:1.

9. Producto de combinación según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la proporción de la composición A en la composición total constituye del 40 % al 98 % en peso y en particular del 50 % al 95 % en peso, mientras que la proporción de la composición B en la composición total constituye del 2 % al 60 % en peso y en particular del 5 % al 50 % en peso.

10. Procedimiento de agente de lavado o de limpieza automático, en particular procedimiento de agente lavavajillas a máquina, caracterizado por que a partir de un producto de combinación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 se dosifican las composiciones de lavado o de limpieza A y B en un dispositivo de dosificación previsto en la máquina o en un dispositivo de dosificación separado o directamente en la máquina y a continuación se pone en marcha el proceso de lavado o de limpieza.