

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 751 672**

51 Int. Cl.:

C11D 3/22 (2006.01)
C11D 3/33 (2006.01)
C11D 3/386 (2006.01)
C11D 7/26 (2006.01)
C11D 7/32 (2006.01)
C11D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.09.2015 PCT/EP2015/070785**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.03.2016 WO16041851**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.09.2015 E 15767448 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019 EP 3194552**

54 Título: **Agente de limpieza**

30 Prioridad:

19.09.2014 DE 102014218934

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

01.04.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WRUBBEL, NOELLE;
MATULLA, DAVID;
STRAUSS, BRITTA;
VOCKENROTH, INGA KERSTIN;
WEBER, THOMAS;
ZIPFEL, JOHANNES;
BLANK, VOLKER y
DRIESCH, VON DEN, KARL-JOSEF**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 751 672 T3

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

DESCRIPCIÓN

Agente de limpieza

5 La presente invención se refiere a un agente de limpieza, en particular un agente para el lavado de la vajilla, preferentemente agente para el lavado de la vajilla a máquina dividido previamente en porciones.

10 Los agentes de limpieza para superficies duras, Tales como por ejemplo agentes para el lavado de la vajilla, están disponibles para el consumidor en una pluralidad de formas de presentación. Aparte de los agentes sólidos tradicionales, en los últimos tiempos adquieren cada vez más importancia los agentes de limpieza, fluidos y, en particular, de líquidos a en forma de gel. El consumidor aprecia sobre todo la rápida solubilidad y la rápida disponibilidad que esto conlleva de los ingredientes en el baño de limpieza, en particular también en programas de lavado cortos de la vajilla y a bajas temperaturas.

15 Los consumidores se han acostumbrado a una dosificación cómoda de agentes para el lavado a máquina de la vajilla divididos previamente en porciones y hasta ahora han empleado estos productos sobre todo en forma de pastillas. Para llevar un agente de lavado de la vajilla, que ofrece las ventajas mencionadas anteriormente en comparación con composiciones sólidas, a una forma de presentación dividida previamente en porciones, es habitual el uso de láminas solubles en agua fría en la forma de bolsas.

20 En la preparación de porciones de un solo uso para agentes de limpieza, en particular agentes de limpieza para el lavado de la vajilla a máquina, que comprenden bolsas (saquitos) rellenos con agentes de limpieza, de lámina que contiene poli(alcohol vinílico) soluble en agua, se producen con frecuencia, en particular en el caso de agentes de limpieza líquidos, fugas o permeabilidades de la porción de un solo uso. Esto está condicionado con frecuencia por una disolución inicial de la lámina mediante el agua contenida en el agente de limpieza líquido.

25 Para evitar tales fugas, se propone en el estado de la técnica, dotar, pulverizar o de otra manera revestir las láminas que contienen poli(alcohol vinílico) con agentes de impregnación, para evitar una fuga antes de la verdadera aplicación en la máquina para el lavado de la vajilla. El documento EP 1 846 482 divulga por ejemplo el revestimiento de la lámina que contiene poli(alcohol vinílico) con una capa de sal, que contiene carboximetilcelulosa como aglutinante.

30 Como alternativa se discute también reducir la humedad o bien el agua libremente disponible en el agente de limpieza, o sea dentro de la bolsa soluble en agua. El documento US 7.259.134 da a conocer una bolsa de múltiples cámaras (saquito de múltiples cámaras), en la que una cámara contiene una composición líquida, que comprende un sistema regulador de la humedad con una mezcla de monoalquilpoliol C₂-C₆ y monoalquilpoliol C₂-C₃. A este respecto se divulgan como componente de agente de limpieza líquido sistemas con el 40 % en peso de dipropilenglicol y del 4 al 15 % en peso de glicerina, que contienen el 10 % en peso de H₂O. Para la mejora de la sostenibilidad, en particular del uso de recursos práctico, sería deseable prescindir de cantidades más grandes de disolventes orgánicos.

35 Además, en formulaciones de limpieza acuosas, que contienen enzimas, en particular proteasa(s) y/o amilasa(s), no es posible la estabilidad en almacenamiento de las enzimas mediante un alto contenido en agua sin estabilizadores.

40 El ácido bórico o borato, que se conocen como estabilizadores de enzima, pueden conducir en el caso de láminas que contienen poli(alcohol vinílico) también ya a concentraciones más bajas a problemas de compatibilidad.

45 Con frecuencia se proponen para la estabilización de enzimas también cationes divalentes, en particular del grupo de los metales alcalinotérreos, preferentemente sales de calcio y/o magnesio. La presencia de tales sales divalentes en agentes para el lavado de la vajilla tiene sin embargo el inconveniente de que la efectividad de los ayudantes añadidos se reduce dependiendo de la cantidad de sales añadidas. Además, en el caso de un contenido demasiado alto de iones disueltos puede producirse una reticulación del poli(alcohol vinílico) usado para la lámina y con ello puede empeorar el comportamiento de disolución de la porción para un solo uso en la máquina para el lavado de la vajilla.

50 Por tanto, el objetivo de la presente invención era facilitar un agente de limpieza, que presentara una estabilidad mejorada, en particular en cuanto a la estabilidad de las actividades enzimáticas durante el almacenamiento y, siempre que los agentes de limpieza se encuentren como agentes de limpieza divididos previamente en porciones, una buena estabilidad de las unidades de agente de limpieza divididas previamente en porciones, en particular en cuanto a una fuga del envase (en particular en envases que comprenden láminas que contienen polivinilo).

55 Este problema se soluciona mediante un agente de limpieza, en particular un agente para el lavado de la vajilla, preferentemente agente para el lavado de la vajilla a máquina previamente dividido en porciones, que contiene

- 60
- a) del 15 al 30 % en peso al menos de un ácido aminocarboxílico seleccionado de GLDA y/o MGDA y/o sus sales,
 - b) del 40 al 65 % en peso de agua,
 - c) menos del 10 % en peso de poliol y
 - 65 d) del 0,2 al 2,5 % en peso de goma xantana,

caracterizado por que contiene menos del 0,02 % en peso de iones calcio y con respecto a su peso total, contiene del 0,1 al 12 % en peso, preferentemente del 0,2 al 10 % en peso y en particular del 0,5 al 8 % en peso de preparaciones de enzima.

5 Sorprendentemente se encontró ahora que pueden formularse de manera estable en almacenamiento también agentes de limpieza, en particular agentes de limpieza líquidos, con cantidades más grandes de agua, preferentemente el 40 % en peso y más, en combinación con al menos un ácido aminocarboxílico como ayudantes que no contienen fosfato, en particular GLDA o MGDA.

10 En particular se logra así la preparación de agentes de limpieza de acuerdo con la invención divididos previamente en porciones, en particular agentes para el lavado a máquina de la vajilla (en particular en porciones de un solo uso). Estas porciones de un solo uso no muestran figuras tampoco en el caso de almacenamiento más largo, en particular en envases que comprenden láminas que contienen poli(alcohol vinílico). Además presentan las formulaciones de limpieza sin la adición de cantidades más grandes de cationes divalentes un rendimiento bueno y estable de las enzimas contenidas.

15 Siempre que no esté indicado lo contrario a continuación, se refiere la indicación de % en peso a la cantidad de sustancia activa con respecto a la cantidad total del agente de limpieza.

20 Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención, en particular los agentes para el lavado de la vajilla a máquina divididos previamente en porciones contienen entre el 40 y el 60 % en peso de agua.

A este respecto resulta la proporción de agua de manera calculada por un lado de la cantidad añadida de manera explícita de agua y por otro lado de la cantidad de agua que se introduce en la formulación mediante materias primas que contienen agua, etc.

25 En particular preferentemente contienen los agentes de limpieza de acuerdo con la invención entre el 50 y el 60 % en peso de agua. De manera muy especialmente preferente se encuentra el contenido en agua entre el 51 y el 55 % en peso de agua, en cada caso con respecto al peso total de la formulación de agente de limpieza.

30 "Líquido", tal como se usa en el presente documento en relación con el agente de limpieza de acuerdo con la invención, incluye todas las composiciones fluidas y abarca en particular también geles y composiciones pastosas. En particular, la expresión incluye también líquidos no newtonianos que poseen un límite de flujo. Debido al contenido en agua relativamente alto, los agentes de limpieza de acuerdo con la invención, en particular agentes de lavado de la vajilla a máquina divididos previamente en porciones, son formulaciones de limpieza líquidas o, dependiendo de la cantidad usada de sustancias espesantes, también de en forma de gel a pastosas, no sólidas.

35 Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención, en particular un agente para el lavado de la vajilla, preferentemente agentes para el lavado de la vajilla a máquina previamente divididos en porciones, contienen al menos un ácido aminocarboxílico seleccionado de GLDA y/o MGDA y/o sus sales.

40 "Al menos uno", tal como se usa en el presente documento, significa 1 o más, por ejemplo 1 o 2 o más. Si se usan varios ácidos aminocarboxílicos y/o sus sales, se refieren las cantidades indicadas a continuación a la cantidad total de todos los ácidos aminocarboxílicos. De acuerdo con la invención, del 15 al 30 % en peso al menos de un ácido aminocarboxílico se selecciona de ácido metilglicindiacético (MGDA) o sus sales así como ácido glutamin-N,N-diacético (GLDA) o sus sales. Se prefiere usar del 15 al 30 % en peso de MGDA y/o sus sales, GLDA y/o sus sales o del 15 al 30 % en peso de una mezcla de MGDA y/o sus sales y GLDA y/o sus sales.

45 Se prefiere especialmente usar o bien del 15 al 30 % en peso de MGDA (y/o sus sales) o del 15 al 30 % en peso de GLDA (y/o sus sales). Es muy particularmente preferente usar del 15 al 30 % en peso de GLDA y/o sus sales.

50 Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención contienen el (los) ácido(s) aminocarboxílico(s) seleccionado(s) en cantidades en cada caso con respecto al peso total del agente de limpieza entre el 15 y el 25 % en peso, prefiriéndose usar del 15 al 20 % en peso al menos de un ácido aminocarboxílico seleccionado de MGDA y/o sus sales, y/o GLDA y/o sus sales. En particular se prefiere usar o bien del 15 al 25 % en peso de MGDA y/o sus sales o del 15 al 25 % en peso de GLDA y/o sus sales. Es muy particularmente preferente usar del 15 al 20 % en peso de MGDA y/o sus sales o del 15 al 20 % en peso de GLDA y/o sus sales. Se prefiere en particular usar del 15 al 20 % en peso de GLDA y/o sus sales, en particular las sales de sodio o potasio parcial o totalmente neutralizadas del GLDA.

55 La presente invención contiene del 0,20 al 2,5 % en peso de goma xantana, preferentemente del 0,25 al 2,0 % en peso, en particular del 0,25 al 1,5 % en peso, por ejemplo del 1 % en peso de goma xantana. La goma xantana es un heteropolisacárido aniónico microbiano, que se produce por *Xanthomonas campestris* y algunas otras especies en condiciones aeróbicas y presenta una masa molar de 2 a 15 millones de Dalton. La goma xantana se forma de una cadena con glucosa con enlace β -1,4 (celulosa) con cadenas laterales. La estructura de los subgrupos está constituida por glucosa, manosa, ácido glucurónico, acetato y piruvato, determinando el número de las unidades de piruvato la viscosidad de la goma xantana.

Sorprendentemente se encontró que el uso de goma xantana como espesante conduce a agentes de limpieza estables también en el caso de almacenamiento más largo, que en particular en el caso del envase en láminas solubles en agua, en particular que contienen poli(alcohol vinílico), en particular porciones de un solo uso solubles en agua, no atacan al envase circundante, en particular la lámina que contiene poli(alcohol vinílico) y por consiguiente tampoco conducen a fugas.

Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención contienen menos del 10 % en peso de poliol (uno o varios alcoholes polihidroxilados). Como poliol se entiende a este respecto polioles líquidos a temperatura ambiente (20 °C y presión normal), en particular son éstos glicerol, etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol y mezclas de los mismos.

De manera especialmente preferente contienen los agentes de limpieza, en particular los agentes para el lavado de la vajilla a máquina divididos previamente en porciones, menos del 7 % en peso, preferentemente menos del 6 % en peso, de poliol.

Cuando deben usarse cantidades bajas de poliol, un poliol usado de manera especialmente preferente de acuerdo con la invención es la glicerina. La glicerina se emplea en los agentes de acuerdo con la invención preferentemente en una cantidad del 0 al 5 % en peso. La cantidad total de poliol (incluyendo la glicerina que va a usarse preferentemente en los agentes de limpieza de acuerdo con la invención) asciende a este respecto, tal como se ha descrito anteriormente, en total a menos del 10 % en peso, en particular a menos del 7 % en peso, en particular a menos del 6 % en peso de poliol.

De acuerdo con otra forma de realización preferente asciende la relación de agua con respecto a poliol a al menos 4:1, en particular preferentemente a al menos 5:1, por ejemplo a 6:1.

Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención contienen menos del 0,02 % en peso (en cada caso con respecto al peso total de la formulación de limpieza) de iones calcio.

Los agentes de limpieza de referencia contienen las siguientes combinaciones de los componentes a) a d) de acuerdo con la tabla 1 o bien tabla 2 (indicación en % en peso de sustancia activa): Además pueden estar contenidas aún otras sustancias activas y coadyuvantes (en particular aquéllos que se describen a continuación). Las combinaciones mencionadas en el presente documento son adecuadas en particular para agentes de limpieza en porciones de un solo uso, en particular porciones de un solo uso en bolsas de lámina que contiene poli(alcohol vinílico).

Tabla 1:

	1	2	3	4	5
a) GLDA o sal de GLDA	15-30	15-25	15-20	15-20	15-20
b) agua	50-60	50-60	51-55	51-55	51-55
c) poliol	< 7	< 7	< 6	< 6	< 6
d) goma xantana	0,2-2	0,2-2	0,2-2	0,2-1,5	0,2-1,5
iones calcio	< 0,1	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,02

Tabla 2:

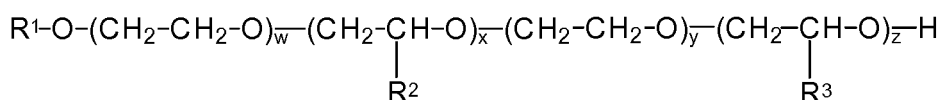
	1	2	3	4	5
a) MGDA o sal de MGDA	15-30	15-25	15-20	15-20	15-20
b) agua	50-60	50-60	51-55	51-55	51-55
c) poliol	< 7	< 7	< 6	< 6	< 6
d) goma xantana	0,2-2	0,2-2	0,2-2	0,2-1,5	0,2-1,5
iones calcio	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,02

Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención contienen en una forma de realización preferente al menos un tensioactivo de aclarado. En diversas formas de realización, en el caso del tensioactivo de aclarado se trata de un tensioactivo no iónico. Aunque pueden usarse todos los tensioactivos no iónicos conocidos por el experto, se usan tensioactivos no iónicos de débil formación de espuma, en particular tensioactivos no iónicos de débil formación de espuma alcoxilados, sobre todo etoxilados. En formas de realización preferentes. los agentes para el lavado a máquina de la vajilla contienen tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados.

En diversas formas de realización pueden usarse tensioactivos no iónicos, que presentan un punto de fusión por encima de temperatura ambiente. En tales formas de realización se prefieren especialmente tensioactivo(s) no iónico(s) con un punto de fusión por encima de 20 °C, preferentemente por encima de 25 °C, de forma particularmente preferente entre 25 y 60 °C y en particular entre 26,6 y 43,3 °C.

Los tensioactivos que se deben emplear preferentemente proceden de los grupos de los tensioactivos no iónicos alcoxilados, en particular de los alcoholes primarios etoxilados y mezclas de estos tensioactivos con tensioactivos formados estructuralmente de forma más complicada, tales como polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (tensioactivos de (PO/EO/PO)). Tales tensioactivos no iónicos de (PO/EO/PO) se caracterizan además por un buen control de espuma.

Como tensioactivos no iónicos particularmente preferentes se emplean tensioactivos no iónicos de débil formación de espuma, que presentan unidades alternantes de óxido de etileno y de óxido de alquileo. Entre los mismos se prefieren a su vez tensioactivos con bloques de OE-OA-OE-OA, estando unidos en cada caso de uno a diez grupos OE u OA entre sí, antes de que siga un bloque de los respectivamente otros grupos. Aquí se prefieren tensioactivos no iónicos de la fórmula general



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

Por tanto, se prefieren en particular tensioactivos no iónicos que presentan un resto alquilo C₉₋₁₅ con 1 a 4 unidades de óxido de etileno, seguido de 1 a 4 unidades de óxido de propileno, seguido de 1 a 4 unidades de óxido de etileno, seguido de 1 a 4 unidades de óxido de propileno.

Son tensioactivos no iónicos preferentes en este caso todos los de fórmula general R¹-CH(OH)CH₂O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R², en la que

- R¹ se refiere a un resto alquilo o alquenido C₆₋₂₄ de cadena lineal o ramificado, saturado o mono- poliinsaturado;
- R² se refiere a H o a un resto hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono;
- A, A', A'' y A''' se refieren independientemente entre sí a un resto del grupo -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃),
- w, x, y y z representan valores entre 0,5 y 120, donde x, y y/o z también 0.

Mediante la adición de los tensioactivos no iónicos mencionados anteriormente de fórmula general R¹-CH(OH)CH₂O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R², a continuación denominados también "hidroxiéteres mixtos", se puede mejorar claramente el rendimiento de limpieza de las preparaciones de acuerdo con la invención y, de hecho, tanto en comparación con el sistema sin tensioactivo como en comparación con sistemas que contienen tensioactivos no iónicos alternativos, por ejemplo del grupo de los alcoholes grasos polialcoxilados.

Se prefieren en particular los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) protegidos con grupo terminal que, de acuerdo con la fórmula R¹O[CH₂CH₂O]_xCH₂CH(OH)R², aparte de un resto R¹, que se refiere a restos hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 2 a 30 átomos de carbono, preferentemente con 4 a 22 átomos de carbono, además presenta un resto hidrocarburo R² lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático con 1 a 30 átomos de carbono, representando x valores entre 1 y 90, preferentemente valores entre 30 y 80 y en particular valores entre 30 y 60.

Son especialmente preferentes los tensioactivos de fórmula R¹O[CH₂CH(CH₃)O]_x[CH₂CH₂O]_yCH₂CH(OH)R², en la que R¹ representa un resto hidrocarburo alifático, lineal o ramificado, con de 4 a 18 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R² denomina un resto hidrocarburo lineal o ramificado con de 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y x representa valores entre 0,5 y 1,5 así como y un valor de al menos 15.

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

Se prefieren especialmente, además, los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) protegidos con grupo terminal de fórmula R¹O[CH₂CH₂O]_x[CH₂CH(R³)O]_yCH₂CH(OH)R², en la que R¹ y R² se refieren independientemente entre sí a un resto hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado con 2 a 26 átomos de carbono, R³ independientemente entre sí está seleccionado de -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, -CH(CH₃)₂, preferentemente no obstante representa -CH₃, así como x e y independientemente entre sí representan valores entre 1 y 32, siendo muy especialmente preferentes tensioactivos no iónicos con R³ = -CH₃ y valores para x de 15 a 32 e y de 0,5 y 1,5.

Son otros tensioactivos no iónicos que pueden usarse de manera preferente los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) protegidos con grupo terminal de fórmula R¹O[CH₂CH(R³)O]_x[CH₂]_kCH(OH)[CH₂]_lOR², en la que R¹ y R² se refieren a restos hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, con 1 a 30 átomos de carbono, R³ se refiere a H o a 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 , cada R^3 en la fórmula anterior $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$ puede ser diferente. R^1 y R^2 son preferentemente restos hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, con 6 a 22 átomos de carbono, siendo en particular preferentes restos con de 8 a 18 átomos de C. Para el resto R^3 se prefiere en particular H, $-CH_3$ o $-CH_2CH_3$. Los valores especialmente preferentes para x se sitúan en el intervalo de 1 a 20, en particular de 6 a 15.

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

Los alcoholes poli(oxialquilados) protegidos con grupo terminal en particular preferentes de la fórmula anterior presentan valores de $k = 1$ y $j = 1$, de modo que se simplifica la fórmula anterior a $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$. En la fórmula mencionada en último lugar, R^1 , R^2 y R^3 son como se ha definido anteriormente y x se refiere a números de 1 a 30, preferentemente del 1 al 20 y en particular del 6 al 18. Son en particular preferentes tensioactivos en los que los restos R^1 y R^2 presentan de 9 a 14 átomos de C, R^3 representa H y x adopta valores de 6 a 15.

Finalmente, han demostrado ser especialmente eficaces los tensioactivos no iónicos de fórmula general $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$, en la que

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

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

En distintas formas de realización de la invención, en lugar de los hidroxieéters mixtos protegidos con grupo terminal que se han definido anteriormente se pueden emplear también los correspondientes hidroxieéters mixtos no protegidos con grupo terminal. Estos pueden cumplir las anteriores fórmulas, en la que R^2 es no obstante hidrógeno y R^1 , R^3 , A, A', A'', A''', w, x, y y z son como se ha definido anteriormente.

Los agentes de limpieza líquidos de la invención contienen preferentemente un tensioactivo no iónico del grupo de los hidroxieéters mixtos, ascendiendo la proporción en peso del tensioactivo no iónico en el peso total del agente de limpieza preferentemente a del 0,1 % al 3,5 % en peso, preferentemente a del 0,5 al 2,5, aún más preferentemente a del 1,0 al 2,0 % en peso.

En una forma de realización preferente de la invención contiene el agente de lavado de la vajilla como un tensioactivo no iónico (también en combinación con uno o varios otros de los tensioactivos no iónicos mencionados en el presente documento) un tensioactivo de fórmula general $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2CHO]_y[CH_2CH(R^4)O]_zC(O)R^2$, en la que

- R^1 representa un resto alquilo ramificado o no ramificado con de 10 a 15 átomos de carbono,
- R^3 y R^4 independientemente entre representan hidrógeno o un resto alquilo ramificado o no ramificado con 2 o 3 átomos de carbono,
- R^2 representa un resto alquilo no ramificado con 8 a 16 átomos de carbono,
- x y z independientemente entre sí representan un valor de 1 a 5 e
- y representa un valor de 20 a 30.

En una forma de realización posible puede comprender el tensioactivo por ejemplo Plurafac® LF 7319 (de BASF).

En otra forma de realización preferente, los agentes de limpieza de acuerdo con la invención contienen un tensioactivo no iónico de fórmula general $R^1O(AlkO)_xM(OAlk)_yOR^2$, 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;
- Alk 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 el que R³ y R⁴ independientemente entre sí representan un resto alquilo ramificado o no ramificado, saturado o insaturado con 1 a 18 átomos de carbono.

En una primera forma de realización preferente contienen los agentes para el lavado de la vajilla a máquina de acuerdo con la invención como tensioactivo no iónico un tensioactivo de fórmula general R¹-CH(OH)CH₂-O(CH₂CH₂O)_xCH₂CHR(OCH₂CH₂)_yO-CH₂CH(OH)-R², en la que

- R, R¹ y R² 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 en particular compuestos de fórmula general R¹-CH(OH)CH₂-O(CH₂CH₂O)_xCH₂CHR(OCH₂CH₂)_yO-CH₂CH(OH)-R², en la 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. Correspondientes compuestos pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de alquildioles HO-CHR-CH₂-OH con óxido de etileno, realizándose a continuación una reacción con un alquilepóxido para el cierre de las funciones OH libres con formación de un dihidroxiéter.

En otra forma de realización preferente contienen los agentes para el lavado de la vajilla a máquina de acuerdo con la invención como tensioactivo no iónico un tensioactivo de fórmula general R¹-O(CH₂CH₂O)_xCR³R⁴(OCH₂CH₂)_yO-R², en la que

- R¹ y R² independientemente entre sí representan un resto alquilo o resto alqueno con 4 a 22 átomos de carbono;
- R³ y R⁴ 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 en particular compuestos de fórmula general R¹-O(CH₂CH₂O)_xCR³R⁴(OCH₂CH₂)_yO-R², en la que R³ y R⁴ representan H y los índices x e y independientemente entre sí adoptan valores de 1 a 40, preferentemente de 1 a 15.

Se prefieren especialmente compuestos de fórmula general R¹-O(CH₂CH₂O)_xCR³R⁴(OCH₂CH₂)_yO-R², en la que los restos R¹ y R² 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. Además se prefieren aquellos compuestos de fórmula general R¹-O(CH₂CH₂O)_xCR³R⁴(OCH₂CH₂)_yO-R², en la que uno de los restos R¹ y R² está ramificado.

Se prefieren muy especialmente compuestos de fórmula general R¹-O(CH₂CH₂O)_xCR³R⁴(OCH₂CH₂)_yO-R², en la que los índices x e y independientemente entre sí adoptan valores de 8 a 12.

En distintas formas de realización de la invención es el al menos un tensioactivo de aclarado un tensioactivo del grupo de los alcoholes grasos polialcoxilados, en particular de los hidroxiéteres mixtos, preferentemente de los hidroxiéteres mixtos cerrado con grupo terminal, y el al menos un polímero o copolímero de acrilato modificado de manera hidrófoba es un poliacrilato modificado con alquilo o copolímero de acrilato/éster vinílico modificado con alquilo, en particular un poliacrilato reticulado de manera transversal parcialmente modificado con alquilo C₁₀-C₃₀ o un copolímero de acrilato/éster vinílico parcialmente modificado con alquilo C₁₀-C₃₀. En tales composiciones puede ascender en diversas formas de realización la proporción en peso del alcohol graso polialcoxilado, en particular de los hidroxiéteres mixtos, preferentemente de los hidroxiéteres mixtos cerrado con grupo terminal, a del 0,1 al 3,5, preferentemente a del 0,5 al 2,5, aún más preferentemente a del 1,0 al 2,0 % en peso y la proporción en peso del poliacrilato modificado con alquilo o copolímero de acrilato/éster vinílico modificado con alquilo, en particular de un poliacrilato reticulado de manera transversal parcialmente modificado con alquilo C₁₀-C₃₀ o de un copolímero de acrilato/éster vinílico parcialmente modificado con alquilo C₁₀-C₃₀, a del 0,02 al 0,9, preferentemente a del 0,05 al 0,5, aún más preferentemente a del 0,07 al 0,2, lo más preferentemente al 0,1 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la mezcla del agente de limpieza.

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

Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención pueden contener además del 15 al 30 % en peso, preferentemente del 15 al 25 % en peso, en particular del 15-20 % en peso de MGDA y/o su sal, y/o GLDA y/o su sal, también otras sustancias soporte, en particular también con las sustancias soporte sin fosfato. Además de ácido cítrico, ácido etilendiamindisuccínico o sus sales (EDDS), ácido iminodisuccínico (IDS), ácido iminodisuccínico (IDA), ácido 2-hidroxiethylimino-diacético (HEIDA) pueden usarse también zeolitas, silicatos, carbonatos, en particular los carbonatos de metal alcalino, por ejemplo, carbonato de sodio hidrogenocarbonato de sodio o sesquicarbonato de sodio y coayudantes orgánicos.

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

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

En particular se prefiere usar del 15 al 25 % en peso, en particular del 15-20 % en peso de MGDA y/o su sal y/o del 15 al 25 % en peso, en particular del 15-20 % en peso de GLDA y/o su sal, con del 0,1 al 10 % en peso, en particular del 1 al 7 % en peso, por ejemplo entre el 3 y el 6 % en peso de iones citrato, en los agentes de limpieza de acuerdo con la invención. Los iones citrato pueden usarse dependiendo del valor de pH deseado como ácido cítrico o sus sales, en particular sales de sodio o potasio, pudiéndose calcular las cantidades que van a usarse de manera correspondiente de estas sustancias con respecto a la cantidad de acuerdo con la invención de iones citrato. Se prefiere especialmente la combinación del 15 al 20 % en peso de GLDA y/o sus sales con del 3 al 6 % en peso de iones citrato.

Los agentes de limpieza de referencia contienen las siguientes combinaciones de los componentes a) a d) así como iones citrato e iones calcio de acuerdo con la tabla 3 o bien tabla 4 (indicación en % en peso de sustancia activa): Además pueden estar contenidas aún otras sustancias activas y coadyuvantes (en particular aquéllos que se describen a continuación). Las combinaciones mencionadas en el presente documento son adecuadas en particular para agentes de limpieza en porciones de un solo uso, en particular porciones de un solo uso en bolsas de lámina que contiene poli(alcohol vinílico).

Tabla 3:

	1	2	3	4	5
a) GLDA o sal de GLDA	15-30	15-25	15-20	15-20	15-20
b) agua	50-60	50-60	51-55	51-55	51-55
c) poliol	< 7	< 7	< 6	< 6	< 6
d) goma xantana	0,2-2	0,2-2	0,2-2	0,2-1,5	0,2-1,5
iones citrato	0,1-10	0,1-10	0,1-10	1-7	3-6
iones calcio	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,02

Tabla 4:

	1	2	3	4	5
a) MGDA o sal de MGDA	15-30	15-25	15-20	15-20	15-20
b) agua	50-60	50-60	51-55	51-55	51-55
c) poliol	< 7	< 7	< 6	< 6	< 6
d) goma xantana	0,2-2	0,2-2	0,2-2	0,2-1,5	0,2-1,5
iones citrato	0,1-10	0,1-10	0,1-10	1-7	3-6
iones calcio	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,02

Puede preferirse que los agentes de limpieza contengan como parte constituyente adicional preferentemente uno o varias sustancias soporte (ayudantes/coayudantes) adicionalmente al al menos un ácido aminocarboxílico seleccionado de acuerdo con la invención (así como eventualmente en combinaciones con los iones citrato mencionados anteriormente).

La proporción en peso de estos componentes ayudantes adicionales en el peso total de los agentes de acuerdo con la invención asciende (con excepción de las cantidades de los citratos mencionados ya anteriormente) preferentemente a del 0,1 al 15 % en peso y en particular a del 2 al 10 % en peso. A estas sustancias soporte distintas de los ácidos aminocarboxílicos seleccionados pertenecen las descritas anteriormente, preferentemente carbonatos, fosfonatos, ácido iminodisuccínico, ácido iminodiacético, EDDS (ácido etilendiamin-N,N'-disuccínico), HEIDA (ácido 2-hidroxiethylimino-diacético) o las sales de los ácidos mencionados, otros coadyuvantes orgánicos y silicatos.

Los agentes de limpieza pueden contener adicionalmente o como alternativa preferentemente como sustancia soporte adicional en particular preferentemente también fosfonatos. Como compuesto de fosfonato se usa preferentemente un fosfonato de hidroxialcano y/o de aminoalcano. Entre los fosfonatos de hidroxialcano tiene especial importancia el 1,1-difosfonato de 1-hidroxietano (HEDP). Como fosfonatos de aminoalcano se consideran preferentemente fosfonato

de etilendiamintetrametileno (EDTMP), fosfonato de dietilentriaminpentametileno (DTPMP) así como sus homólogos superiores. Los fosfonatos están contenidos en los agentes preferentemente en cantidades de 0,1 a 10 % en peso, en particular en cantidades del 0,3 al 8 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 0,5 al 3 % en peso en cada caso con respecto al peso total del agente de limpieza.

5 Como sustancias de soporte son adecuados, además, policarboxilatos poliméricos, estos son, por ejemplo, las sales de metal alcalino del poli(ácido acrílico) o del poli(ácido metacrílico), por ejemplo aquellos con una masa molecular relativa de 500 a 70000 g/mol.

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

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

20 Los poliacrilatos y copolímeros de acrilato que van a usarse igualmente de acuerdo con la invención se caracterizan debido a que se trata de poliacrilatos reticulados de manera transversal modificados con alquilo C₁₀-C₃₀ al menos parcialmente o copolímeros de acrilato/éster vinílico modificados de manera hidrófoba al menos parcialmente, en particular con alquilo C₁₀-C₃₀. "Parcialmente modificado" significa en este contexto que al menos una parte, preferentemente al menos 20, más preferentemente al menos 40, de manera especialmente preferente al menos el 50 % de las unidades monoméricas está sustituida con en cada caso al menos un resto alquilo C₁₀-C₃₀. Los polímeros de este tipo son por tanto por ejemplo copolímeros de acrilato/acrilato de alquilo C₁₀-C₃₀ o bien copolímeros de acrilato/acrilato de alquilo C₁₀-C₃₀/éster alquil-C₁₀-C₃₀-vinílico.

25 Tales polímeros pueden obtenerse como agentes espesantes y emulsionantes. Son adecuados por ejemplo Polygel DR (3V Sigma, Italia) y Pemulen® TR1 (Lubrizol, EE. UU.), sin que esté limitada la invención a estos polímeros.

30 En distintas formas de realización de la invención asciende la cantidad del al menos un polímero o copolímero de acrilato modificado de manera hidrófoba en el agente de limpieza a del 0,02 al 0,8, preferentemente a del 0,03 al 0,5, aún más preferentemente a del 0,05 al 0,15, lo más preferentemente al 0,1 % en peso con respecto al agente de limpieza.

35 Como silicatos se consideran en particular los silicatos cristalinos estratificados de la fórmula general NaMSi_xO_{2x+1} y H₂O, en donde M representa sodio o hidrógeno, x un número del 1,9 al 22, preferentemente de 1,9 a 4, siendo valores particularmente preferentes para x 2, 3 o 4, e y se refiere a número de 0 a 33, preferentemente de 0 a 20. Pueden usarse también silicatos de sodio amorfos con un módulo Na₂O: SiO₂ de 1:2 a 1:3,3, preferentemente de 1:2 a 1:2,8 y en particular de 1:2 a 1:2,6, que preferentemente tiene resolución retardada y presentan propiedades de lavado secundarias.

40 En los agentes de limpieza preferentes se limita el contenido en silicatos, con respecto al peso total del agente de limpieza, a cantidades por debajo del 10 % en peso, preferentemente por debajo del 5 % en peso y en particular por debajo del 2 % en peso. Los agentes de limpieza especialmente preferentes están libres de silicato. Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención pueden contener además un sulfopolímero. La proporción en peso del sulfopolímero en el peso total del agente de limpieza de acuerdo con la invención asciende preferentemente a del 0,1 al 20 % en peso, en particular del 0,5 al 15 % en peso, de manera particularmente preferente a del 1,0 al 10 % en peso, en particular del 3 al 9 % en peso, sobre todo del 4 al 8 % en peso. El sulfopolímero se usa habitualmente en forma de una solución acuosa, conteniendo las soluciones acuosas normalmente del 20 al 70 % en peso, en particular del 30 al 50 % en peso, con preferencia aproximadamente del 35 al 40 % en peso de sulfopolímero(s).

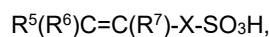
45 Como sulfopolímero se usa preferentemente un polisulfonato copolimérico. Los copolímeros pueden presentar dos, tres, cuatro o más unidades de monómeros diferentes.

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

55 Como ácido/s carboxílico/s insaturado/s se usa/h con especial preferencia ácidos carboxílicos insaturados de fórmula R¹(R²)C=C(R³)COOH, en la que R¹ a R³ independientemente entre sí representan -H, -CH₃, un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno de cadena lineal o ramificado, mono- o poliinsaturado con 2 a 12 átomos de carbono, con -NH₂, restos alquilo o alqueno sustituidos con -OH o -COOH tal como se ha definido anteriormente o -COOH o -COOR⁴, en la que R⁴ es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono.

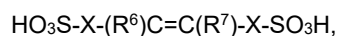
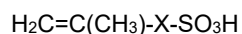
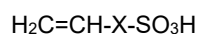
Son ácidos carboxílicos insaturados en particular preferentes ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α -cloroacrílico, ácido α -cianoacrílico, ácido crotónico, ácido α -fenil-acrílico, ácido maleico, anhídrido del ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico,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

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



en la que R^5 a R^7 independientemente entre sí representan $-H$, $-CH_3$, un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno de cadena lineal o ramificado, mono- o poliinsaturado con 2 a 12 átomos de carbono, con $-NH_2$, restos alquilo o alqueno sustituidos con $-OH$ o $-COOH$ o $-COOR^4$, en la que R^4 es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono, y representando X un grupo espaciador presente opcionalmente, que está seleccionado de $-(CH_2)_n-$ con $n = 0$ a 4, $-COO-(CH_2)_k-$ con $k = 1$ a 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-CH_2-$ y $-C(O)-NH-CH(CH_3)-CH_2-$.

Entre estos monómeros se prefieren los de fórmulas



en las que R^6 y R^7 independientemente entre sí están seleccionados de $-H$, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$ y $-CH(CH_3)_2$ y X representa un grupo espaciador presente opcionalmente, que está seleccionado de $-(CH_2)_n-$ con $n = 0$ a 4, $-COO-(CH_2)_k-$ con $k = 1$ a 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-CH_2-$ y $-C(O)-NH-CH(CH_3)-CH_2-$.

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

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

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

La masa molar de los copolímeros sulfónicos usados preferentemente de acuerdo con la invención puede variarse para adaptar las propiedades de los polímeros al fin de uso deseado. Los agentes de limpieza preferentes están caracterizados por que los copolímeros presentan masas molares de 2000 a 200.000 $g\text{mol}^{-1}$, preferentemente de 4000 a 25.000 $g\text{mol}^{-1}$ y en particular de 5000 a 15.000 $g\text{mol}^{-1}$.

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

Por tanto se prefieren de acuerdo con la invención en particular los copolímeros aniónicos que comprenden monómeros que contienen grupos ácido carboxílico, monómeros que contienen grupos ácido sulfónico y monómeros no iónicos, en particular monómeros hidrófobos.

Como monómeros no iónicos se usan preferentemente monómeros de fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que R^1 a R^3 independientemente entre sí representan $-H$, $-CH_3$ o $-C_2H_5$, X representa un grupo espaciador presente

opcionalmente, que está seleccionado de $-CH_2-$, $-C(O)O-$ y $-C(O)-NH-$, y R^4 se refiere a un resto alquilo saturado de cadena lineal o ramificado con 2 a 22 átomos de carbono o un resto insaturado, preferentemente resto aromático con 6 a 22 átomos de carbono.

5 Son monómeros no iónicos en particular preferentes buteno, isobuteno, penteno, 3-metilbuteno, 2-metilbuteno, ciclopenteno, hexeno, hexen-1,2-metilpenten-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, etilcilcohexina, 1-octeno, α -olefinas con 10 o más átomos de carbono tal como por ejemplo 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y C22- α -olefina, 2-estireno, α -metilestireno, 3-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 1-
10 vinilnaftalina, 2-vinilnaftalina, éster metílico del ácido acrílico, éster etílico del ácido acrílico, éster propílico del ácido acrílico, éster butílico del ácido acrílico, éster pentílico del ácido acrílico, éster hexílico del ácido acrílico, éster metílico del ácido metacrílico, N-(metil)acrilamida, éster 2-etilhexílico del ácido acrílico, éster 2-etilhexílico del ácido metacrílico, N-(2-etilhexil)acrilamida, éster octílico del ácido acrílico, éster octílico del ácido metacrílico, N-(octil)acrilamida, éster laurílico del ácido acrílico, éster laurílico del ácido metacrílico, N-(lauril)acrilamida, éster estearílico del ácido acrílico, éster estearílico del ácido metacrílico, N-(estearil)acrilamida, éster behenílico del ácido acrílico, éster behenílico del ácido metacrílico y N-(behenil)acrilamida o sus mezclas.

20 La distribución de monómeros de los copolímeros usados preferentemente de acuerdo con la invención, modificados hidrófobamente, asciende referido al monómero que contiene grupos del ácido sulfónico, el monómero hidrófobo y el monómero que contiene grupos del ácido carboxílico preferentemente en cada caso del 5 al 80 % en peso, de manera particularmente preferente asciende la proporción del monómero que contiene grupos del ácido sulfónico y del monómero hidrófobo en cada caso a del 5 al 30 % en peso y la proporción del monómero que contiene grupos del ácido carboxílico a del 60 al 80 % en peso, los monómeros están seleccionados en este caso preferentemente de los
25 mencionados anteriormente.

De acuerdo con una forma de realización preferente asciende el valor de pH del agente de limpieza diluido hasta el 10 % en peso en agua destilada a 22 °C, a de 6,5 a 8,5. de manera especialmente preferente asciende el valor de pH del agente de limpieza (10 % en peso en agua destilada) a 22 °C a entre 6,8 y 8,3, en particular a entre 7,0 y 8,2, por
30 ejemplo 8,0.

En general se puede ajustar al valor de pH del agente de limpieza mediante reguladores de pH habituales, seleccionándose el valor de pH dependiendo del fin de uso deseado. Como agentes de ajuste de pH sirven ácidos y/o álcalis, Son ácidos adecuados en particular ácidos orgánicos tales como el ácido acético, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido succínico, ácido adípico, ácido málico, ácido tartárico y ácido glucónico o incluso ácido amidosulfónico. Aparte se pueden emplear no obstante también los ácidos minerales, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido nítrico o sus mezclas. Siempre que se use ácido cítrico como agente regulador de pH, se considera éste en la
35 cantidad total de iones citrato tal como se ha indicado anteriormente.

40 Las bases adecuadas proceden del grupo de los hidróxidos y carbonatos de metal alcalino y alcalinotérreo, en particular de los hidróxidos de metal alcalino, de los cuales se prefiere hidróxido de potasio y sobre todo hidróxido de sodio. En aquellas formulaciones, que presentan solo cantidades mínimas de iones calcio o magnesio, se prefieren, cuando deba usarse hidróxidos, en particular hidróxidos de metal alcalino, en particular hidróxido de potasio e hidróxido de sodio.

45 No obstante se prefiere en particular el álcali volátil, por ejemplo en forma de amoniaco y/o alcanolaminas, que pueden contener hasta 9 átomos de C en la molécula. La alcanolamina está seleccionada en este caso preferentemente del grupo compuesto por mono-, di-, trietanol- y -propanolamina y sus mezclas. La alcanolamina está contenida en agentes de acuerdo con la invención preferentemente en una cantidad del 0,1 al 10 % en peso, en particular en una cantidad del 0,5 al 5 % en peso. De acuerdo con una forma de realización especialmente preferente contiene el agente de
50 limpieza de acuerdo con la invención del 0,5 al 5 % en peso de monoetanolamina.

Complementando las sustancias soporte mencionadas anteriormente, los agentes de limpieza pueden contener hidróxidos de metal alcalino. Estos portadores alcalinos se usan en los agentes de limpieza con preferencia solo en
55 pequeñas cantidades, preferentemente en cantidades por debajo del 10 % en peso, preferentemente por debajo del 6 % en peso, preferentemente por debajo del 5 % en peso, de manera especialmente preferente entre el 0,1 y el 5 % en peso y en particular entre el 0,5 y el 5 % en peso, en cada caso referido al peso total del agente de limpieza. Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención alternativos están libres de hidróxidos alcalinos metálicos.

60 Para el ajuste y/o la estabilización del valor de pH, el agente de acuerdo con la invención puede contener una o varias sustancias tampón (INCI *Buffering Agents*, agentes de tamponamiento), habitualmente en cantidades del 0,001 al 5 % en peso. Se prefieren sustancias de tampón que son al mismo tiempo complejantes o incluso formadores de quelato (quelantes, INCI *Chelating Agents*). Son sustancias de tampón particularmente preferentes el ácido cítrico o los citratos, en particular los citratos de sodio y potasio, por ejemplo citrato de trisodio-2H₂O y citrato de tripotasio H₂O o también los correspondientes anhidratos.

65

Los agentes de acuerdo con la invención contienen preferentemente al menos otro constituyente, seleccionado preferentemente del grupo compuesto por tensioactivos aniónicos, catiónicos y anfóteros, agentes de blanqueo, activadores de blanqueo, catalizadores de blanqueo, agentes mediadores de fases (por ejemplo sulfonato de cumeno), enzimas, espesantes, agentes secuestrantes, electrólitos, inhibidores de la corrosión, en particular agentes protectores de la plata, inhibidores de la corrosión de vidrio, inhibidores de espuma, colorantes, fragancias, sustancias amargas y principios activos antimicrobianos así como otros coadyuvantes.

Son tensioactivos aniónicos preferentes sulfatos de alcohol graso, sulfatos de éter de alcohol graso, sulfatos de éter de dialquilo, sulfatos de monoglicérido, sulfonatos de alquilbenceno, Sulfonatos de olefina, sulfonatos de alcano, sulfonatos de éter, sulfonatos de éter de n-alquilo, sulfonatos de éster y sulfonatos de lignina. Igualmente en el contexto de la presente invención pueden usarse cianamidas de ácidos grasos, sulfosuccinatos (ésteres de ácido sulfosuccínico), en particular éster mono- y di-alquílico C₈-C₁₈ de ácido sulfosuccínico, sulfosuccinamatos, sulfosuccinamidas, isetionatos de ácido graso, acilaminoalcanosulfonatos (tauridas de ácidos grasos), sarcosinatos de ácidos grasos, ácidos etercarboxílicos y (eter)fosfatos de alquilo así como sales de ácido α-sulfograso, acilglutamatos, disulfatos de monoglicérido y alquiléteres del disulfato de glicerina.

Los tensioactivos aniónicos se emplean preferentemente como sales de sodio, sin embargo pueden estar contenidas también como otras sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, por ejemplo sales de potasio o magnesio, así como en forma de sales de amonio o mono-, di-, tri- o tetraalquilamonio, en el caso de los sulfonatos también en forma de sus correspondientes ácidos, por ejemplo ácido dodecibencenosulfónico.

Los tensioactivos anfóteros adecuados son por ejemplo betaínas de fórmula (Rⁱⁱⁱ)(R^{iv})(R^v)N⁺CH₂COO⁻, en la que Rⁱⁱⁱ representa un resto alquilo dado el caso interrumpido por heteroátomos o grupos de heteroátomos con 8 a 25, preferentemente 10 a 21 átomos de carbono y R^{iv} así como R^v representan restos alquilo iguales o distintos con 1 a 3 átomos de carbono, en particular alquil-C₁₀-C₁₈-dimetilcarboximetilbetaína y alquil-C₁₁-C₁₇-amidopropil-dimetilcarboximetilbetaína.

Son tensioactivos catiónicos adecuados entre otros los compuestos de amonio cuaternario de fórmula (R^{vi})(R^{vii})(R^{viii})(R^{ix})N⁺X⁻, en la que R^{vi} a R^{ix} se refiere a cuatro restos alquilo iguales o distintos, en particular a dos de cadena larga y dos de cadena corta, y X⁻ a un anión, en particular un ion halogenuro, por ejemplo cloruro de didecildimetil-amonio, cloruro de alquil-bencil-didecil-amonio y sus mezclas. Otros tensioactivos catiónicos adecuados son los compuestos con actividad superficial cuaternarios, en particular con un grupo sulfonio, fosfonio, yodonio o arsonio, que se conocen también como principios activos antimicrobianos. Gracias al empleo de compuestos con actividad superficial cuaternarios con acción antimicrobiana, el agente se puede diseñar con una acción antimicrobiana o se puede mejorar su acción antimicrobiana ya existente dado el caso a causa de otros ingredientes.

Para el aumento de la potencia de aclarado pueden contener los agentes de acuerdo con la invención del 0,01 al 10 % en peso al menos de un polímero con una masa molar de 2000 gmol⁻¹ o superior a esto, que presenta al menos una carga positiva.

En el caso de los polímeros mencionados anteriormente con carga positiva puede tratarse en principio de polímeros catiónicos o anfóteros. Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención preferentes, en particular agentes para el lavado a máquina de la vajilla están caracterizados por que en el caso del polímero, que presenta unidades monoméricas catiónicas, se trata de un polímero catiónico y/o de un polímero anfótero.

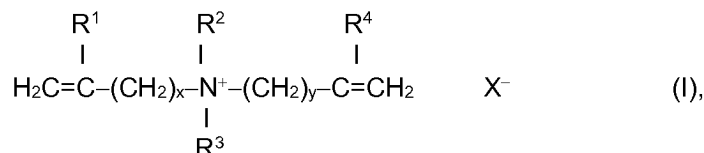
Los "polímeros catiónicos" en el sentido de la presente invención son polímeros que llevan una carga positiva en la molécula de polímero. Esta puede realizarse por ejemplo mediante agrupaciones de (alquil)amonio presentes en la cadena de polímero u otros grupos cargados positivamente. Los polímeros catiónicos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

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

Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención, en particular agente para el lavado a máquina de la vajilla, caracterizados por que contienen un polímero a), que presenta unidades monoméricas de fórmula R¹R²C=CR³R⁴, en la que cada resto R¹, R², R³, R⁴ independientemente entre sí está seleccionado de hidrógeno, grupo hidróxido derivatizado, grupos alquilo C₁ a C₃₀ lineales o ramificados, arilo, grupos alquilo C₁₋₃₀ lineales o ramificados sustituidos con arilo, grupos alquilo polialcoxilados, grupos orgánicos heteroatómicos con al menos una carga positiva sin nitrógeno cargado, al menos un átomo de N cuaternario o al menos un grupo amino con una carga positiva en el intervalo parcial del intervalo de pH de 2 a 11, o sales de esto, con la condición de que al menos un resto R¹, R², R³,

R⁴ es un grupo orgánico heteroatómico con al menos una carga positiva sin nitrógeno cargado, al menos un átomo de N cuaternario o al menos un grupo amino con una carga positiva, se prefieren especialmente en el contexto de la presente solicitud.

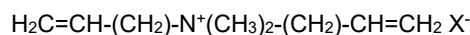
- 5 Los polímeros catiónicos o anfóteros especialmente preferentes en el contexto de la presente invención contienen como unidad monomérica un compuesto de la fórmula general (I)



- 10 en la que R¹ y R⁴ independientemente entre sí representan H o un resto hidrocarburo lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono; R² y R³ independientemente entre sí representan hidrógeno, grupo hidroxialquilo o aminoalquilo, en los que el resto alquilo es lineal o ramificado y presenta entre 1 y 6 átomos de carbono, tratándose preferentemente de un grupo metilo; x e y independientemente entre sí representan números totales entre 1 y 3. X⁻ representa un contraión, preferentemente un contraión del grupo de cloruro, bromuro, yoduro, sulfato, sulfato de hidrógeno, metosulfato, laurilsulfato, dodecilsulfonato, p-toluenosulfonato (tosilato), cumenosulfonato, xilenosulfonato, fosfato, citrato, formiato, acetato o sus mezclas.

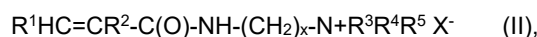
Los restos R¹ y R⁴ preferentes en la fórmula (VII) mencionada anteriormente se seleccionan de -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, y -(CH₂CH₂-O)_nH.

Se prefieren muy especialmente en el contexto de la presente solicitud polímeros que presentan una unidad monomérica catiónica de fórmula general (I), en la que R¹ y R⁴ representan H, R² y R³ representan metilo y x e y son en cada caso 1. Las correspondientes unidades monoméricas de la fórmula



se designan en el caso de X⁻ = cloruro también como DADMAC (cloruro de dialildimetilamonio).

- 30 Otros polímeros catiónicos o anfóteros especialmente preferentes en el contexto de la presente solicitud contienen una unidad monomérica de fórmula general (II)



- 35 en la que R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ independientemente entre sí representan un resto alquilo o hidroxialquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado con 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente representan un resto alquilo lineal o ramificado seleccionado de -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, y -(CH₂CH₂-O)_nH y x representa un número entero entre 1 y 6.

Se prefieren muy especialmente en el contexto de la presente solicitud polímeros que presentan una unidad monomérica catiónica de fórmula general (II), en la que R¹ representa H y R², R³, R⁴ y R⁵ representan metilo y x representa 3. Las correspondientes unidades monoméricas de la fórmula



Se designan en el caso de X⁻ = cloruro también como MAPTAC (cloruro de metilacrilamidopropil-trimetilamonio).

- 50 Los agentes para el lavado de la vajilla a máquina preferentes de acuerdo con la invención están caracterizados por que el polímero a) contiene como unidades monoméricas sales de dialildimetilamonio y/o sales de acrilamidopropiltrimetilamonio.

Los polímeros anfóteros mencionados anteriormente presentan no solo grupos catiónicos, sino también grupos aniónicos o bien unidades monoméricas. Las unidades monoméricas aniónicas de este tipo proceden por ejemplo del grupo de los carboxilatos lineales o ramificados, saturados o insaturados, de los fosfonatos lineales o ramificados, saturados o insaturados, de los sulfatos lineales o ramificados, saturados o insaturados o de los sulfonatos lineales o ramificados, saturados o insaturados. Las unidades monoméricas preferentes son el ácido acrílico, los ácidos (met)acrílicos, el ácido (dimetil)acrílico, el ácido (etil)acrílico, el ácido cianoacrílico, el ácido vinilacético, el ácido alilacético, el ácido crotonico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido cinámico y sus derivados, los ácidos alilsulfónicos, tal como por ejemplo ácido alloxibencenosulfónico y ácido metalilsulfónico o los ácidos alilfosfónicos.

- Los polímeros anfóteros que pueden usarse preferentes proceden del grupo de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metilmetacrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido acrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, de los copolímeros de alquilacrilamida/metacrilato de alquilo/aminoetilmetacrilato de alquilo/metacrilato de alquilo así como de los copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, ácidos carboxílicos insaturados derivatizados de manera catiónica y dado el caso otros monómeros iónicos o no ionógenos.
- Los polímeros zwitteriónicos que pueden usarse preferentemente proceden del grupo de los copolímeros de cloruro de acrilamidoalquiltrialquilamonio/ácido acrílico así como sus sales alcalinas y de amonio, de los copolímeros de cloruro de acrilamidoalquiltrialquilamonio/ácido metacrílico así como sus sales alcalinas y de amonio y de las copolímeros de metacroiletilbetaina/metacrilato.
- Se prefieren además polímeros anfóteros, que además de uno o varios monómeros aniónicos comprenden como monómeros catiónicos cloruro de metacrilamidoalquil-trialquilamonio y cloruro de dimetil(dialil)-amonio.
- Los polímeros anfóteros especialmente preferentes proceden del grupo de los copolímeros de cloruro de metacrilamidoalquiltrialquil-amonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido acrílico, de los copolímeros de cloruro de metacril-amidoalquil-trialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido metacrílico y de los copolímeros de cloruro de metacrilamidoalquiltrialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido alquil-(met)acrílico así como sus sales alcalinas y de amonio.
- En particular se prefieren polímeros anfóteros del grupo de los copolímeros de cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido acrílico, de los copolímeros de cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido acrílico y de los copolímeros de cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido alquil(met)acrílico así como sus sales alcalinas y de amonio.
- En una forma de realización especialmente preferente de la presente invención se encuentran los polímeros contenidos en los agentes de acuerdo con la invención con una masa molar de 2000 g mol^{-1} o superior a esto en forma previamente confeccionada. Para el confeccionamiento de los polímeros es adecuado a este respecto entre otras cosas
- la encapsulación de los polímeros por medio de agentes de revestimiento solubles en agua o que pueden dispersarse en agua, preferentemente por medio de polímeros solubles en agua o que pueden dispersarse en agua naturales o sintéticos;
 - la encapsulación de los polímeros por medio de agentes de revestimiento insolubles en agua, que pueden fundirse, preferentemente por medio de agentes de revestimiento insolubles en agua del grupo de las ceras o parafinas con un punto de fusión por encima de $30 \text{ }^\circ\text{C}$;
 - la cogranulación de los polímeros con materiales de soporte inertes, preferentemente con materiales de soporte del grupo de las sustancias de lavado o de limpieza activa, de manera especialmente preferente del grupo de los ayudantes (sustancias soporte) o coayudantes.
- Todos estos productos contienen como una primera parte constituyente esencial uno o varios polímeros con una masa molar de 2000 g mol^{-1} o superior a esto, que presenta(n) al menos una carga positiva. Los agentes de acuerdo con la invención presentan a este respecto una proporción en peso de estos polímeros entre el 0,01 y el 10 % en peso, en cada caso referido al peso total del agente de limpieza. Se prefieren en el contexto de la presente solicitud sin embargo aquellos agentes de limpieza, en los que la proporción en peso del polímero a) asciende a entre el 0,01 y el 8 % en peso, preferentemente entre el 0,01 y el 6 % en peso, preferentemente entre el 0,01 y el 4 % en peso, de manera especialmente preferente entre el 0,01 y el 2 % en peso y en particular entre el 0,01 y el 1 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la mezcla del agente de limpieza.
- A las enzimas pertenecen en particular proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas, perhidrolasas u oxidorreductasas, así como preferentemente sus mezclas. Estas enzimas son en principio de origen natural; partiendo de las moléculas naturales están disponibles para el uso en agentes de limpieza variantes mejoradas, que se usan correspondientemente con preferencia. Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención contienen enzimas preferentemente en cantidades totales de 1×10^{-6} al 5 % en peso con respecto a la proteína activa. La concentración de proteína puede determinarse con ayuda de métodos conocidos, por ejemplo el procedimiento BCA o el procedimiento Biuret.
- Entre las proteasas son preferentes las del tipo subtilisina. Son ejemplos de ello las subtilisinas BPN' y Carlsberg así como sus formas perfeccionadas, la proteasa PB92, la subtilisina 147 y 309, la proteasa alcalina de *Bacillus lentus*, subtilisina DY y las subtilasas, ya no, sin embargo, enzimas que pueden asociarse a las subtilisinas en el sentido más restringido termitasa, proteinasa K y las proteasas TW3 y TW7.

Son ejemplos para las amilasas que pueden usarse de acuerdo con la invención las α -amilasas de *Bacillus licheniformis*, de *B. amyloliquefaciens*, de *B. stearothermophilus*, de *Aspergillus niger* y *A. oryzae* así como los perfeccionamientos mejorados para el uso en agentes de limpieza de las amilasas mencionadas anteriormente. Además, deben destacarse para este fin la α -amilasa de *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) y la ciclodextrina glucanotransferasa (CGTasa) de *B. agaradherens* (DSM 9948). Por ejemplo son adecuadas las alfa-amilasas que pueden obtenerse comercialmente tal como Duramyl®, Termamyl® Stainzyme®, Stainzyme Plus® de Novozymes.

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

Además, pueden usarse enzimas, que se engloban en el término hemicelulasas. A estas pertenecen, por ejemplo, mananasas, pectiniasas (=pectinasas), pectinesterasas, pectatlasas, xiloglucanasas (=xilanasas), pululanasa y β -glucanasas.

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

Una proteína y/o enzima puede protegerse en particular durante el almacenamiento contra daños tales como, por ejemplo, inactivación, desnaturalización o descomposición por ejemplo debido a influencias físicas, oxidación o escisión proteolítica. Con la obtención microbiana de las proteínas y/o enzimas se prefiere en particular una inhibición de la proteólisis, en particular cuando también los agentes contienen proteasas. Los agentes de limpieza pueden contener para este fin estabilizantes; la facilitación de tales agentes representa una forma de realización preferente de la presente invención.

Las proteasas y amilasas de limpieza activa se facilitan por regla general no en forma de la proteína pura sino más bien en forma de preparaciones estabilizadas, con capacidad de almacenamiento y transporte. A estas preparaciones previamente confeccionadas pertenecen por ejemplo las preparaciones sólidas obtenidas mediante granulación, extrusión o liofilización o, en particular en caso de agentes líquidos o en forma de gel, soluciones de las enzimas, ventajosamente lo más concentradas posibles, pobres en agua y/o mezcladas con estabilizantes u otros coadyuvantes.

Siempre que las preparaciones de enzima usadas contengan en su forma concentrada estabilizadores (por ejemplo inhibidores reversibles), no se añaden al menos al agente de limpieza adicionalmente ningún otro estabilizador. Las cantidades introducidas en el agente de limpieza mediante los estabilizadores contenidos en las preparaciones de enzima tal como sales de calcio o de magnesio o disolventes orgánicos, en particular polioles líquidos a temperatura ambiente y presión normal, se han considerado ya en los límites mencionados anteriormente para las respectivas sustancias activas.

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

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

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

Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención contienen en cada caso con respecto a su peso total, del 0,1 al 12 % en peso, preferentemente del 0,2 al 10 % en peso y en particular del 0,5 al 8 % en peso de preparaciones de enzima. Como inhibidores de la corrosión de vidrio se usan preferentemente sales de cinc y/o bismuto o polietileniminas, tales como se pueden obtener por ejemplo con el nombre Lupasol® o Lupamin® de BASF, en particular acetato de cinc. Los inhibidores de la corrosión de vidrio están contenidos en agentes de acuerdo con la invención preferentemente en una cantidad del 0 al 5 % en peso, en particular en una cantidad del 0 al 2 % en peso.

De acuerdo con otra forma de realización especialmente preferente se añaden menos del 0,1 % en peso, en particular el 0,05 % en peso, de manera especialmente preferente menos del 0,01 % en peso de sal(es) de cinc. En particular no se usa (más allá de la cantidad de sal de cinc introducida habitual mediante impurificación de materias primas) ninguna sal de cinc, dado que sorprendentemente la formulación de limpieza es muy cuidadosa con respecto al material a lavar, en particular los vidrios, y así puede prescindirse de la protección frente a la corrosión de vidrio adicional.

Las formas de realización especialmente preferentes del agente de limpieza de acuerdo con la invención contienen las siguientes combinaciones de los componentes a) a d) así como de iones calcio y sales de cinc de acuerdo con la tabla 5 o bien la tabla 6 (indicaciones en % en peso de sustancia activa). Las formulaciones 1-6 en la tabla 5 y las formulaciones 1-7 en la tabla 6 son formulaciones de referencia. Además pueden estar contenidas aún otras sustancias activas y coadyuvantes (en particular aquéllos que se describen a continuación). Las combinaciones mencionadas en el presente documento son adecuadas en particular para agentes de limpieza en porciones de un solo uso, en particular porciones de un solo uso en bolsas de lámina que contiene poli(alcohol vinílico).

Tabla 5:

	1	2	3	4	5	6	7	8
a) GLDA o sal de GLDA	15-30	15-25	15-20	15-20	15-20	15-20	15-20	15-20
b) agua	50-60	50-60	51-55	51-55	51-55	51-55	51-55	51-55
c) poliol	< 7	< 7	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6
d) goma xantana	0,2-2	0,2-2	0,2-2	0,2-2	0,2-1,5	0,2-1,5	0,2-1,5	0,2-1,5
iones calcio	< 0,1	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,02	< 0,02
sal(es) de cinc	< 0,1	< 0,05	< 0,1	< 0,05	< 0,1	< 0,05	< 0,05	< 0,01

Tabla 6:

	1	2	3	4	5	6	7	8
a) MGDA o sal de MGDA	15-30	15-25	15-20	15-20	15-20	15-20	15-20	15-20
b) agua	50-60	50-60	51-55	51-55	51-55	51-55	51-55	51-55
c) poliol	< 7	< 7	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6	< 6
d) goma xantana	0,2-2	0,2-2	0,2-2	0,2-2	0,2-1,5	0,2-1,5	0,2-1,5	0,2-1,5
iones calcio	< 0,1	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,02	< 0,02
sal(es) de cinc	< 0,1	< 0,05	< 0,1	< 0,05	< 0,1	< 0,05	< 0,05	< 0,01

En particular en aquellas formas de realización, que contienen solo bajas cantidades de sales de cinc (en particular <0,05 % en peso de sal(es) de cinc, de manera muy especialmente preferente <0,01 % en peso de sal(es) de cinc), se usan inhibidores de la corrosión de vidrio alternativos, en particular al menos un polímero de amina, presentando el polímero de amina al menos en un 50 % de las unidades de repetición constitucionales del polímero un grupo amino, y estando contenidos uno o varios tensioactivos no iónicos en una cantidad de al menos el 1 % en peso, con respecto al peso total del agente para el lavado de la vajilla. Éstos presentan la ventaja de que actúan contra la corrosión de vidrio y al mismo tiempo no influyen negativamente ni en la viscosidad ni en la estabilidad de los agentes de limpieza o sus componentes, en particular en porciones de un solo uso, en particular porciones de un solo uso en bolsas de lámina que contiene poli(alcohol vinílico).

Preferentemente está contenido al menos un polímero de amino, de manera especialmente preferente polietilenimina y/o polivinilamina, en una cantidad en un intervalo del 0,001 al 10 % en peso, de manera especialmente preferente en un intervalo del 0,005 al 1 % en peso, de manera muy especialmente preferente en un intervalo del 0,01 al 0,2 % en peso, con respecto al peso total del agente.

Preferentemente es el polímero de amino una polietilenimina, que presenta también grupos amino primarios. De manera especialmente preferente es el polímero de amino una polietilenimina o polivinilamina, que no es ningún alcoxilato.

Preferentemente presenta el polímero de amino un peso molecular Mw en un intervalo de 3000 a 10000 g/mol.

- En distintas formas de realización, el agente de limpieza posee directamente después de la preparación una viscosidad por encima de 700 mPas (viscosímetro Brookfield DV-II+Pro, husillo 25, rotación ajustada de modo que se consigue un 40-60 % de momento de giro, es decir en el intervalo bajo en la mayoría de los casos 30 rpm, 20 °C), en particular entre 1000 y 10000 mPas (viscosímetro Brookfield DV-II+Pro, husillo 31, rotación ajustada de modo que se consigue un 40-60 % de momento de giro, en la mayoría de los casos 30 rpm, 20 °C). Después del almacenamiento, la viscosidad puede ser mayor, por ejemplo mayor de 1500 mPas tal como por ejemplo en el intervalo de 1500-50000 mPas, (viscosímetro Brookfield DV-II+Pro, husillo 31, rotación ajustada de modo que se consigue un 40-60 % de momento de giro, 20 °C). Se prefiere que el agente pueda fluir a temperatura ambiente.
- En otro aspecto se refiere la invención a los agentes de limpieza de este tipo, que pueden encontrarse en un envase insoluble en agua, soluble en agua o dispersable en agua, por ejemplo una lámina que contiene una porción de un solo uso.
- El agente de limpieza puede encontrarse en un envase insoluble en agua, soluble en agua o dispersable en agua. Por lo tanto, la invención se refiere también a kits que contienen el agente de limpieza junto con un envase de este tipo. El agente de limpieza puede estar confeccionado a este respecto de tal modo que las porciones individuales estén envasadas en cada caso por separado.
- Preferentemente, el agente de limpieza de acuerdo con la invención está contenido en un envase soluble en agua. El envase soluble en agua permite un porcionado del agente de limpieza. La cantidad de agente de limpieza en el envase para porciones asciende preferentemente a de 5 a 50 g, de manera particularmente preferente de 10 a 30 g, sobre todo de 13,5 a 25 g.
- La envoltura soluble en agua se forma preferentemente a partir de un material de lámina soluble en agua, que se selecciona de otro grupo polímeros o mezclas de polímeros. La envoltura puede formarse a partir de uno o de dos o más estratos del material de lámina soluble en agua. El material de lámina soluble en agua del primer estrato y de los otros estratos, en caso de estar presentes, puede ser igual o distinto. Se prefieren en particular láminas que se pueden adherir y/o sellar por ejemplo hasta dar envases, tales como tubos flexibles o almohadillas, después de que se hayan llenado con un agente.
- Se prefiere que la envoltura soluble en agua contenga alcohol polivinílico o un copolímero de alcohol polivinílico. Las envolturas solubles en agua que contienen alcohol polivinílico o un copolímero de alcohol polivinílico presentan una buena estabilidad con una solubilidad en agua suficientemente alta, en particular solubilidades de agua fría.
- Las láminas solubles en agua adecuadas para la producción de la envoltura soluble en agua se basan preferentemente en un alcohol polivinílico o un copolímero de alcohol polivinílico cuyo peso molecular se encuentra en el intervalo de 10 000 a 1 000 000 g mol⁻¹, preferentemente de 20.000 a 500.000 g mol⁻¹, de forma particularmente preferente de 30.000 a 100.000 g mol⁻¹ y en particular de 40.000 a 80.000 g mol⁻¹.
- La producción de alcohol polivinílico sucede habitualmente por hidrólisis de acetato de polivinilo, puesto que no es posible la vía de síntesis directa. Lo mismo se aplica a los copolímeros de alcohol polivinílico, que se preparan correspondientemente a partir de copolímeros de acetato de polivinilo. Resulta preferente si al menos un estrato de la envoltura soluble en agua comprende un alcohol polivinílico cuyo grado de hidrólisis asciende a del 70 al 100 % en moles, preferentemente a del 80 al 90 % en moles, más preferentemente del 81 al 89 % en moles y en particular del 82 al 88 % en moles.
- A un material de lámina que contiene alcohol polivinílico adecuado para la producción de la envoltura soluble en agua se puede haber añadido adicionalmente un polímero seleccionado del grupo que comprende (co)polímeros que contienen ácido (met)acrílico, poli(acrilamidas), polímeros de oxazolona, sulfonatos de poliestireno, poliuretanos, poliésteres, poliéteres, ácido poliláctico o mezclas de los polímeros anteriores. Un polímero adicional preferente son ácidos polilácticos.
- Los copolímeros de alcohol polivinílico preferentes comprenden, además de alcohol vinílico, ácidos dicarboxílicos como otros monómeros. Ácidos dicarboxílicos adecuados son ácido itacónico, ácido malónico, ácido succínico y mezclas de los mismos, siendo preferente ácido itacónico.
- Asimismo, copolímeros de alcohol polivinílico preferentes comprenden, además de alcohol vinílico, un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, su sal o su éster. De manera particularmente preferente, tales copolímeros de alcohol polivinílico contienen, además de alcohol vinílico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres del ácido acrílico, ésteres del ácido metacrílico o mezclas de los mismos.
- Puede ser preferente que el material de lámina contenga sustancias añadidas adicionales. El material de lámina puede contener, por ejemplo, plastificantes como dipropilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, glicerina, sorbitol, manitol o mezclas de los mismos. Otros aditivos comprenden, por ejemplo, ayudantes de liberación, cargas, reticulantes, tensioactivos, antioxidantes, absorbentes de UV, agentes antibloqueo, agentes antiadhesivos o mezclas

de los mismos.

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

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

15 Los agentes de limpieza de acuerdo con la invención se caracterizan porque son estables en el almacenamiento y no aparece ninguna fuga ni siquiera después de un periodo de tiempo prolongado. Además presentan adicionalmente también tras tiempo de almacenamiento prolongado una buena actividad enzimática.

20 Se prefieren especialmente agentes de limpieza, que se preparan de acuerdo con la siguiente formulación marco (tablas 7-10): Las combinaciones mencionadas en el presente documento son adecuadas en particular para agentes de limpieza en porciones de un solo uso, en particular porciones de un solo uso en bolsas de lámina que contiene poli(alcohol vinílico).

Tabla 7:

glicerina	0-5,0	0-5,0	0-5,0	0-5,0
goma xantana	0,2-2,5	0,50	0,50	0,40
poliacrilato	0,1-5,0	2,0-4,0	0,0	3,0
sulfopolímero	4-10,00	5,00-9,00	7,00-8,00	4,00-8,00
GLDA	15-30,00	16,00-25,00	16,00-25,00	16,00-25,00
ácido cítrico,	0,0-10,00	0,1-7,00	5,00	5,00
fosfonato	0,0-10,0	0,5-8	0,4-0,8	0,4-0,8
tensioactivo no iónico	de 1,00 a 5,00	2,00-4,00	3,00	3,00
monoetanolamina	de 0,0 a 7,00	3,00-7,00	3,00-5,00	3,00-5,00
polímero de aclarado catiónico	de 0,01 a 1,00	0,05-0,50	0,1-0,3	0,1-0,3
amilasa (% en peso de proteína activa)	de 0,001 a 1,00	de 0,005 a 0,50	de 0,01 a 0,3	de 0,01 a 0,3
proteasa (% en peso de proteína activa)	de 0,001 a 2,00	de 0,01 a 1,0	de 0,1 a 0,5	de 0,1 a 0,5
colorante, Bitrex, perfume, conservantes,	0,01-2,00	0,01-1,0	0,01-1,0	0,01-1,0
contenido en agua resultante de la formulación	40,00-65,00	50,00-57,00	55,00	55,00

25

Tabla 8:

glicerina	0-5,0	0-5,0	0-5,0	0-5,0
goma xantana	0,2-2,5	0,50	0,50	0,40
poliacrilato	0,1-5,0	2,0-4,0	0,0	3,0
sulfopolímero	4-10,00	5,00-9,00	7,00-8,00	4,00-8,00
GLDA	15-30,00	16,00-25,00	16,00-25,00	16,00-25,00
citrate de sodio dihidratado	0,0-10,00	0,1-9,00	7,00	7,00
monoetanolamina	de 0,0 a 5,00	0,10-4,00	0,10-3,00	1,00-3,00
fosfonato	0,0-1,0	0,2-0,8	0,4-0,6	0,4-0,6
tensioactivo no iónico	de 1,00 a 5,00	2,00-4,00	3,00	3,00
polímero de aclarado catiónico	de 0,01 a 1,00	0,05-0,50	0,1-0,3	0,1-0,3
amilasa (% en peso de proteína activa)	de 0,001 a 1,00	de 0,005 a 0,50	de 0,01 a 0,3	de 0,01 a 0,3
proteasa (% en peso de proteína activa)	de 0,001 a 2,00	de 0,01 a 1,0	de 0,1 a 0,5	de 0,1 a 0,5
colorante, Bitrex, perfume, conservantes,	0,01-2,00	0,01-1,0	0,01-1,0	0,01-1,0
contenido en agua resultante de la formulación	40,00-65,00	50,00-57,00	55,00	55,00

Tabla 9:

glicerina	0-5,0	0-5,0	0-5,0	0-5,0
goma xantana	0,2-2,5	0,50	0,50	0,40
poliacrilato	0,1 -5,0	2,0-4,0	0,0	3,0
sulfopolímero	4-10,00	5,00-9,00	7,00-8,00	4,00-8,00
MGDA,	15-30,00	16,00-25,00	16,00-25,00	16,00-25,00
ácido cítrico,	0,0-10,00	0,1-7,00	5,00	5,00
fosfonato	0,0-10,0	0,5-8	0,4-0,8	0,4-0,8
tensioactivo no iónico	de 1,00 a 5,00	2,00-4,00	3,00	3,00
monoetanolamina	de 0,0 a 7,00	3,00-7,00	3,00-5,00	3,00-5,00
polímero de aclarado catiónico	de 0,01 a 1,00	0,05-0,50	0,1-0,3	0,1-0,3
amilasa (% en peso de proteína activa)	de 0,001 a 1,00	de 0,005 a 0,50	de 0,01 a 0,3	de 0,01 a 0,3
proteasa (% en peso de proteína activa)	de 0,001 a 2,00	de 0,01 a 1,0	de 0,1 a 0,5	de 0,1 a 0,5
colorante, Bitrex, perfume, conservantes,	0,01-2,00	0,01-1,0	0,01-1,0	0,01-1,0
contenido en agua resultante de la formulación	40,00-65,00	50,00-57,00	55,00	55,00

Tabla 10:

glicerina	0-5,0	0-5,0	0-5,0	0-5,0
goma xantana	0,2-2,5	0,50	0,50	0,40
poliacrilato	0,1-5,0	2,0-4,0	0,0	3,0
sulfopolímero	4-10,00	5,00-9,00	7,00-8,00	4,00-8,00
MGDA,	15-30,00	16,00-25,00	16,00-25,00	16,00-25,00
citrate de sodio dihidratado	0,0-10,00	0,1-9,00	7,00	7,00
monoetanolamina	de 0,0 a 5,00	0,10-4,00	0,10-3,00	1,00-3,00
fosfonato	0,0-1,0	0,2-0,8	0,4-0,6	0,4-0,6
tensioactivo no iónico	de 1,00 a 5,00	2,00-4,00	3,00	3,00
polímero de aclarado catiónico	de 0,01 a 1,00	0,05-0,50	0,1-0,3	0,1-0,3
amilasa (% en peso de proteína activa)	de 0,001 a 1,00	de 0,005 a 0,50	de 0,01 a 0,3	de 0,01 a 0,3
proteasa (% en peso de proteína activa)	de 0,001 a 2,00	de 0,01 a 1,0	de 0,1 a 0,5	de 0,1 a 0,5
colorante, Bitrex, perfume, conservantes,	0,01-2,00	0,01-1,0	0,01-1,0	0,01-1,0
contenido en agua resultante de la formulación	40,00-65,00	50,00-57,00	55,00	55,00

- 5 Otro objeto de la presente solicitud es un procedimiento de lavado de la vajilla a máquina, en el que se usa un agente de limpieza de acuerdo con la invención. En el procedimiento para la limpieza de la vajilla en una máquina de lavado de la vajilla usando el agente para el lavado de la vajilla se dosifica o bien se introduce el agente de lavado de la vajilla preferentemente durante el desarrollo de un programa de lavado de la vajilla, antes del inicio del ciclo de lavado principal o en el transcurso del ciclo de lavado principal en el espacio interno de una máquina de lavado de la vajilla.
- 10 La dosificación o bien la introducción del agente para el lavado de la vajilla en el espacio interno de la máquina de lavado de la vajilla puede realizarse de manera manual, preferentemente se dosifica el agente para el lavado de la vajilla sin embargo por medio de la cámara de dosificación de la máquina de lavado de la vajilla en el espacio interno de la máquina de lavado de la vajilla. En el transcurso del proceso de limpieza no se dosifica preferentemente ningún agente endurecedor de agua adicional y ningún abrillantador adicional en el espacio interno de la máquina de lavado de la vajilla.
- 15 El procedimiento de lavado de la vajilla se realiza por motivos económicos y ecológicos preferentemente a una temperatura del baño por debajo de 60 °C, preferentemente no por encima de 50 °C, preferentemente a de 35 a 45 °C. En una forma de realización preferente dura el procedimiento de lavado de la vajilla de 5 a 90 minutos, en particular de 10 a 75 minutos, de manera especialmente preferente de 20 a 60 minutos, En formas de realización especialmente preferentes como alternativa dura el procedimiento de lavado de la vajilla como máximo 50, 40 o 30 minutos.
- 20

25 Otro objeto de la presente invención es el uso de un agente de limpieza de acuerdo con la invención en un procedimiento de lavado de la vajilla a máquina, en particular para la limpieza de la vajilla, aparatos de cocina así como cubertería. Además se limpia durante la aplicación también el interior de la máquina de lavado de la vajilla.

25 Todos los hechos, objetos y formas de realización que se han descrito para agentes de limpieza de acuerdo con la invención, pueden aplicarse también al procedimiento de limpieza de acuerdo con la invención así como a los usos de acuerdo con la invención y a la inversa. Por tanto se remite en este punto de manera expresa a la divulgación del correspondiente punto con la indicación de que la divulgación en el contexto de los agentes de limpieza de acuerdo

con la invención se aplica también para el uso de acuerdo con la invención mencionado anteriormente así como todos los procedimientos descritos.

Ejemplo:

5 Un agente de limpieza líquido de acuerdo con la invención se prepara de acuerdo con la fórmula indicada en la tabla 11. El agente de limpieza de acuerdo con la invención de acuerdo con la tabla 11 presenta (con una dilución del 10 % en peso de agente de limpieza en agua destilada, medida a 22 °C) un valor de pH de 8,0.

10 Tabla 11 (indicaciones: cantidad de sustancia activa en % en peso, con respecto a todo el agente de limpieza):

glicerina	2,50
goma xantana	0,50
sulfopolímero	7,5
GLDA, sal de tetrasodio	18,00
ácido cítrico,	5,00
fosfonato	0,6
tensioactivo no iónico	3,00
monoetanolamina	4,00
polímero de aclarado catiónico	0,2
amilasa (% en peso de enzima activa)	0,0125
proteasa (% en peso de enzima activa)	0,2
colorante, Bitrex, perfume, conservantes,	0,5
contenido en agua resultante de la formulación	55,00

Se envasaron 20 g de este agente de limpieza en una bolsa de una sola cámara de lámina que contiene poli(alcohol vinílico) de embutición profunda (M8630, grosor: 76 µm de MONOSOL).

15 Estabilidad en almacenamiento:

Las bolsas de una sola cámara así fabricadas se almacenaron a temperaturas de 0 °C, temperatura ambiente (20-25 °C), 30, 40 y 50 °C durante 4 semanas. A este respecto estaban envasadas las bolsas de una sola cámara en una bolsa sellada que estaba constituida por PE, revestida con PET.

20 Las porciones de un solo uso no mostraron fugas tras un almacenamiento (sin intercambio de aire) de 4 semanas a todas las temperaturas. Los agentes de limpieza líquidos no mostraron además ninguna separación de fases.

Estabilidad enzimática:

25 La estabilidad de las enzimas se sometió a ensayo a través de la potencia de limpieza del agente de limpieza dosificado previamente en una máquina de lavado de la vajilla (tipo Miele GSL) a 45 °C (8 min de tiempo de parada) directamente y tras tiempos de almacenamiento de 4, 8 y 12 semanas a 0 °C (tabla 12), temperatura ambiente (tabla 13) y 30 °C y 80 % de humedad del aire relativa (tabla 14). La determinación se realizó gravimétricamente tras IKW. Modificaciones de 1,0 unidades pueden observarse como significativas.

35 De manera sorprendente se determinaron a pesar de la falta de estabilización adicional de las enzimas (por ejemplo mediante sales de calcio o magnesio, inhibidores de la proteasa reversibles) durante el almacenamiento solo pequeñas modificaciones en la potencia de limpieza en suciedades relevantes de la proteasa o bien amilasa (yema de huevo y almidón).

Tabla 12: Almacenamiento a 0 °C

Producto	yema de huevo, 1 g	almidón
Directamente	3,0	8,4
Tiempo de almacenamiento de 4 semanas, 0 °C	3,0	8,2
Tiempo de almacenamiento de 8 semanas, 0 °C	2,5	8,2
Tiempo de almacenamiento de 12 semanas, 0 °C	2,7	8,2

Tabla 13: Almacenamiento a temperatura ambiente

Producto	yema de huevo, 1 g	almidón
Directamente	3,0	8,4
Tiempo de almacenamiento de 4 semanas, temperatura ambiente	2,4	8,5
Tiempo de almacenamiento de 8 semanas, temperatura ambiente	2,9	7,8
Tiempo de almacenamiento de 12 semanas, temperatura ambiente	2,6	7,9

Tabla 14: Almacenamiento a 30 °C

Producto	yema de huevo, 1 g	almidón
Directamente	3,0	8,4
4 semanas 30 °C / 80 % de humedad relativa	2,4	8,2
8 semanas 30 °C / 80 % de humedad relativa	2,5	6,8
12 semanas 30 °C / 80 % de humedad relativa	2,2	6,9

REIVINDICACIONES

- 5 1. Agente de limpieza en particular un agente para el lavado de la vajilla, preferentemente agente para el lavado de la vajilla a máquina previamente dividido en porciones, que contiene
- a. del 15 al 30 % en peso al menos de un ácido aminocarboxílico seleccionado de ácido glutamin-N,N-diacético (GLDA) y/o ácido metilglicindiacético (MGDA) y/o sus sales,
 - b. del 40 al 65 % en peso de agua,
 - c. menos del 10 % en peso de poliol y
 - 10 d. del 0,2 al 2,5 % en peso de goma xantana,
- caracterizado por que contiene menos del 0,02 % en peso de iones calcio, y, con respecto a su peso total, del 0,1 al 12 % en peso, preferentemente del 0,2 al 10 % en peso y en particular del 0,5 al 8 % en peso de preparaciones de enzima.
- 15 2. Agente de limpieza de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que contiene del 50 al 60 % en peso, preferentemente del 51 al 55 % en peso de agua.
- 20 3. Agente de limpieza de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que contiene del 0,25 al 2,5 % en peso de goma xantana, preferentemente del 0,25 al 1 % en peso de goma xantana.
4. Agente de limpieza de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que contiene menos del 7 % en peso, preferentemente menos del 6 % en peso de poliol.
- 25 5. Agente de limpieza de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que contiene entre el 0 y el 5 % en peso de glicerina.
6. Agente de limpieza de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que contiene del 15-25 % en peso, del 15-20 % en peso de MGDA y/o GLDA, de manera especialmente preferente de GLDA.
- 30 7. Agente de limpieza de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se encuentra en un envase insoluble en agua, soluble en agua o dispersable en agua, en particular en una envoltura soluble en agua que contiene poli(alcohol vinílico) o copolímeros de poli(alcohol vinílico).
- 35 8. Agente de limpieza de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que contiene del 0,1 al 10 % en peso, en particular del 1 al 7 % en peso, preferentemente entre el 3 y el 6 % en peso de iones citrato.
9. Uso de un agente de limpieza según una de las reivindicaciones 1 a 8 en un procedimiento de lavado de la vajilla a máquina.
- 40 10. Procedimiento de lavado de la vajilla a máquina, caracterizado por que se usa un agente de limpieza según una de las reivindicaciones 1 a 8.