

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 994 512**

(51) Int. Cl.:

**C11D 1/44** (2006.01)  
**C11D 3/20** (2006.01)  
**C11D 3/37** (2006.01)  
**C11D 3/43** (2006.01)  
**C11D 17/04** (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.03.2022 E 22164900 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2024 EP 4067464**

---

(54) Título: **Agente de limpieza**

(30) Prioridad:

**30.03.2021 DE 102021203174**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**24.01.2025**

(73) Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.00%)  
Henkelstraße 67  
40589 Düsseldorf, DE**

(72) Inventor/es:

**GEBERT-SCHWARZWAELDER, ANTJE;  
KREIS, MICHAEL y  
FREY, TILL**

(74) Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 994 512 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 "Composición detergente" En el documento EP3617297A1 se describe una composición detergente para ropa que comprende una amina polialcoxilada con un peso molecular medio entre 600–10.000 g/mol. En el documento US2020024548A1 se describe una composición lavavajillas que comprende un gel con PVOH y disolventes orgánicos.
- 10 La invención se refiere a composiciones lavavajillas, en particular composiciones lavavajillas automáticas, que comprenden un gel, preferentemente un gel que es sólido a temperatura ambiente (20 °C), que comprende, en cada caso en base al peso total del gel
- a. del 4 al 40 % en peso, preferentemente del 6 al 30 % en peso, más preferentemente del 7 al 24 % en peso, más preferentemente del 8 al 22 % en peso, con máxima preferencia, del 12 al 20 % en peso de PVOH y/o derivados del mismo;
- b. del 20 al 80 % en peso de al menos un disolvente orgánico, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, trietylenglicol, polialquilenglicoles y/o alcanotirrioles, preferentemente glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano, y mezclas de los mismos;
- c. al menos una amina polialcoxilada con un peso molecular medio en peso  $M_w$  comprendido entre 600 g/mol y 10.000 g/mol, que se obtiene haciendo reaccionar amoníaco o alquil- o hidroxialquilaminas primarias, que tienen un peso molecular inferior a 200 g/mol, con óxidos de alquíleno, preferentemente en una cantidad del 0,1 al 30 % en peso, preferentemente en una cantidad del 1 al 15 % en peso, en cada caso en base al peso total del gel.
- 15 Los detergentes lavavajillas, especialmente los automáticos, suelen estar disponibles en forma sólida (por ejemplo, en pastillas) o líquida (o como gel fluido). Los detergentes líquidos, en particular, son cada vez más populares entre los consumidores. Las formas predosificadas son populares entre los consumidores porque son más fáciles de dosificar. Sin embargo, los geles fluidos predosificados suelen ser problemáticos porque tienden a gotear, por ejemplo, cuando se envasan en bolsas de una o varias cámaras. Al mismo tiempo, es necesario que dichos geles tengan un buen rendimiento de limpieza y aclarado.
- 20
- 25
- 30 El objeto de la presente invención es proporcionar agentes limpiadores, preferentemente agentes lavavajillas, en particular agentes lavavajillas automáticos, que puedan producirse de forma sencilla y rentable, tengan una buena estabilidad de almacenamiento y, además, tengan un buen rendimiento de limpieza y/o aclarado.
- 35 Un primer objeto de la presente invención se refiere a composiciones lavavajillas, en particular composiciones lavavajillas automáticas, que comprenden un gel, que comprenden preferentemente un gel que es sólido a temperatura ambiente (20 °C), en cada caso en base al peso total del gel:
- 40 a. del 4 al 40 % en peso, preferentemente del 6 al 30 % en peso, en particular del 7 al 24 % en peso, de especial preferencia, del 8 al 22 % en peso, más preferentemente del 12 al 20 % en peso de PVOH y/o sus derivados;
- b. del 20 al 80 % en peso de al menos un disolvente orgánico, seleccionado preferentemente del grupo que consiste en 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, trietylenglicol, polialquilenglicoles y/o alcanotirrioles, preferentemente glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano, y mezclas de los mismos
- 45 c. al menos una amina polialcoxilada con un peso molecular medio en peso  $M_w$  comprendido entre 600 g/mol y 10.000 g/mol, que se obtiene haciendo reaccionar amoníaco o alquil- o hidroxialquilaminas primarias con un peso molecular inferior a 200 g/mol con óxidos de alquíleno, preferentemente en una cantidad comprendida entre el 0,1 y el 30 % en peso, preferentemente en una cantidad comprendida entre el 1 y el 15 % en peso, en cada caso en base al peso total del gel.
- 50 De acuerdo con la invención, un gel o una fase de gelatinosa, en lo sucesivo también denominada fase de gelatinosa, debe entenderse como una composición (o fase) que tiene una red internamente estructurante. Esta red (espacial) de estructuración interna está formada por la dispersión de una sustancia sólida pero dispersa con partículas largas o muy ramificadas y/o agentes gelificantes, en este caso alcohol polivinílico y/o sus derivados, en al menos un líquido (el al menos un líquido es líquido a 20 °C). Tales fases de gel se comportan de forma termorreversible.
- 55 Los detergentes lavavajillas, en particular los detergentes lavavajillas automáticos, pueden tener uno, dos, tres, cuatro o más geles o fases de gel. Los geles o fases de gel pueden ser iguales o diferentes. En el caso de varios geles o fases de gel, estos pueden distinguirse preferentemente desde el punto de vista espacial, óptico o de sus ingredientes. Si los geles/fases de gel son diferentes, pueden tener diferentes colorantes y diferentes adiciones de sustancias activas.
- 60
- 65 El gel es dimensionalmente estable. Durante la producción, el alcohol polivinílico y/o sus derivados se ponen en contacto con la glicerina. Esto produce una mezcla fluida que puede moldearse con la forma deseada. Al cabo de cierto tiempo, se obtiene un gel / fase de gel que mantiene la forma especificada, es decir, es dimensionalmente estable. Este período, el tiempo de solidificación, es preferentemente de 15 minutos o menos, preferentemente de 10 minutos o menos, con particular preferencia, de 5 minutos o menos. En este caso, el gel cede a la presión, pero no

se deforma por ello, sino que vuelve a su estado original una vez que se elimina la presión. El gel es preferentemente elástico, en particular lineal-elástico.

5 El gel es preferentemente un cuerpo moldeado. Un cuerpo moldeado es un cuerpo único que se estabiliza en su forma impresa. Este cuerpo dimensionalmente estable se forma a partir de una masa de moldeo (por ejemplo, una composición) moldeando específicamente esta masa de moldeo en una forma predeterminada, por ejemplo, vertiendo una composición líquida en un molde y luego curando la composición líquida, por ejemplo, como parte de un proceso de sol-gel.

10 10 Se imponen ciertos requisitos mínimos a las formulaciones de la al menos una fase de gel. Por ejemplo, como ya se ha mencionado, el gel debe solidificarse en el menor tiempo posible. Los tiempos de solidificación largos conducirían a un tiempo de producción largo y, por lo tanto, a costes elevados. De acuerdo con la invención, por tiempo de solidificación se entiende el período de tiempo en donde el gel pasa de un estado fluido a un estado no fluido, dimensionalmente estable, a temperatura ambiente durante la producción. Por temperatura ambiente se entiende una temperatura de 20 °C.

15 El gel es una fase de gel sólida. Es preferentemente resistente al corte. Por ejemplo, se puede cortar con un cuchillo después de la solidificación sin que se destruya más, excepto en el punto donde se hizo el corte.

20 20 Una fase en el sentido de la presente invención es un área espacial en donde los parámetros físicos y la composición química son homogéneos. Una fase se diferencia de otra por diversas características, por ejemplo, ingredientes, propiedades físicas, aspecto externo, etc. Preferentemente, las distintas fases pueden distinguirse ópticamente.

25 25 De este modo, el consumidor puede distinguir claramente la al menos una fase de gel de otras fases sólidas. Si el producto de limpieza según la invención, preferentemente detergente lavavajillas, en particular detergente lavavajillas automático, tiene más de una fase de gel, estas también pueden distinguirse entre sí a simple vista, por ejemplo, porque difieren entre sí en el color. Lo mismo ocurre si hay dos o más fases de gel. También en este caso es posible distinguir las fases ópticamente, por ejemplo, por una diferencia de color o de transparencia. Las fases en 30 30 el sentido de la presente invención son, por lo tanto, áreas autónomas que el consumidor puede distinguir ópticamente a simple vista. Las fases individuales pueden tener propiedades diferentes durante el uso, como la velocidad a la que la fase se disuelve en agua y, por lo tanto, la velocidad y secuencia de liberación de los ingredientes contenidos en la fase respectiva.

35 35 También es preferible que el gel sea translúcido o transparente, lo que da lugar a una buena impresión óptica. Preferentemente, la transmisión de la fase de gel (sin colorante) se sitúa en un intervalo comprendido entre el 100 % y el 20 %, entre el 100 % y el 30 %, en particular entre el 100 % y el 40 %. Para medir la transmitancia luminosa (transmisión), se determinó la transmitancia en % a 600 nm frente al agua como referencia a 20 °C. La masa se vertió en las cubetas redondas de 11 mm suministradas y se midió tras 12 h de almacenamiento a temperatura ambiente en un sistema de medición del color LICO 300 según Lange.

40 40 Las composiciones lavavajillas según la invención, en particular las composiciones lavavajillas automáticas, contienen alcohol polivinílico y/o derivados del mismo en una cantidad del 4 al 40 %, en particular del 6 al 30 % en peso, de especial preferencia, en una cantidad del 8 al 18 % en peso, más preferentemente del 12 al 20 % en peso, 45 45 en cada caso en base al peso total del gel.

50 50 Los alcoholes polivinílicos son termoplásticos que se producen como un polvo de color blanco a amarillento, normalmente por hidrólisis del acetato de polivinilo. El alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado, que todavía tiene cantidades de hasta 30 % en moles de grupos acetilo no hidrolizados, debe entenderse como alcohol polivinílico en el sentido de la invención. El alcohol polivinílico (PVOH) es resistente a casi todos los disolventes orgánicos anhidros. Se prefieren los alcoholes polivinílicos con un peso molecular de 30.000 a 60.000 g/mol.

55 55 De acuerdo con una forma de realización preferida, el gel comprende PVOH (alcohol polivinílico). Estos geles o fases de gel producidos de este modo son especialmente fundentes, dimensionalmente estables (incluso a 40 °C) y no cambian de forma, o solo de modo insignificante, durante el almacenamiento. En particular, también son menos reactivos con respecto a una interacción negativa directa con componentes de una mezcla granular, especialmente una fase de polvo adicional. El PVOH también puede producir fases de gel con poca agua o anhidras. Cuando se utiliza PVOH como polímero para el gel, se producen masas fundidas de baja viscosidad a 110–120 °C que, por lo tanto, pueden procesarse con especial facilidad; en particular, la fase de gel puede llenarse en el recubrimiento soluble en agua de forma rápida y precisa, sin que se pegue o se produzca una dosificación imprecisa. Además, estas fases de gel se adhieren especialmente bien al recubrimiento soluble en agua, sobre todo si este también está hecho de PVOH. Esto también supone una ventaja óptica. La rápida solidificación de la al menos una fase de gel con PVOH significa que las fases de gel se pueden seguir procesando con especial rapidez. Además, la buena solubilidad de las fases de gel producidas es especialmente favorable para la solubilidad global del agente de limpieza. Además, las fases de gel con tiempos de solidificación tan cortos son ventajosas en el caso de que un sólido, preferentemente granulado, que comprenda mezclas granulares, en particular polvos, dosificados en él no se hunda en el gel aún no completamente solidificado o demasiado blando. Esto da lugar a porciones de detergente 60 60 65 65

visualmente poco atractivas.

Se prefieren especialmente los alcoholes polivinílicos en forma de polvos o gránulos blanco–amarillentos con grados de polimerización en el intervalo de 100 a 2500 aproximadamente (masas molares de 4000 a 100.000 g/mol aproximadamente) y grados de hidrólisis del 80 al 99 % en moles, preferentemente del 85 al 90 % en moles, en particular del 87 al 89 % en moles, por ejemplo, del 88 % en moles que, por consiguiente, contienen todavía un contenido residual de grupos acetilo.

Los polvos de PVOH con las propiedades mencionadas, que son adecuados para su uso en la al menos una fase de gel, se comercializan, por ejemplo, con el nombre de Mowiol® o Poval® de Kuraray. También es adecuado, por ejemplo, Exceval® AQ4104 de Kuraray. Particularmente adecuados son Mowiol C30, las calidades Poval®, en particular las calidades 3–83, 3–88, 6–88, 4–85, y de especial preferencia, 4–88, más preferentemente Poval 4–88 S2 y Mowiol® 4–88 de Kuraray.

Para los fines de la invención, los derivados preferidos de PVOH son copolímeros de alcohol polivinílico con otros monómeros, en particular copolímeros con monómeros aniónicos. Los monómeros aniónicos preferentemente adecuados son ácido vinilacético, acrilatos de alquilo, ácido maleico y sus derivados, en particular maleatos de monoalquilo (en particular el maleato de monometilo), maleatos de dialquilo (en particular maleato de dimetilo), anhídrido maleico, ácido fumárico y sus derivados, en particular fumarato de monoalquilo (en particular fumarato de monometilo), fumarato de dialquilo (en particular fumarato de dimetilo), anhídrido fumárico, ácido itacónico y sus derivados, en particular monometilitaconato, dialquilitaconato, dimetilitaconato, anhídrido itacónico, ácido citracónico (ácido metilmaleico) y sus derivados, ácido monoalquilcitracónico (en particular metilcitraconato), ácido dialquilcitracónico (citraconato de dimetilo), anhídrido citracónico, ácido mesacónico (ácido metifumárico) y sus derivados, mesaconato de monoalquilo, mesaconato de dialquilo, anhídrido mesacónico, ácido glutacónico y sus derivados, glutaconato de monoalquilo, glutaconato de dialquilo, anhídrido glutacónico, ácido vinylsulfónico, ácido alquilsulfónico, ácido etilsulfónico, ácido 2-acrilamido–1-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamido–2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metilacrilamido–2-metilpropanosulfónico, acrilato de 2-sulfoetilo y combinaciones de los mismos, así como las sales de metales alcalinos o los ésteres de los monómeros mencionados.

Se prefieren especialmente como derivados del PVOH los copolímeros de alcohol polivinílico con un monómero seleccionado en particular del grupo de los maleatos monoalquílicos (en particular el maleato de monometilo), los maleatos dialquílicos (en particular el maleato de dimetilo), el anhídrido maleico y sus combinaciones, así como las sales de metales alcalinos o los ésteres de los monómeros mencionados. Los valores indicados para los alcoholes polivinílicos propiamente dichos se aplican a los pesos moleculares adecuados. En el contexto de la presente invención, se prefiere que el gel comprenda un alcohol polivinílico y/o derivados del mismo, preferentemente alcohol polivinílico, cuyo

El grado de hidrólisis es preferentemente del 70 al 100 % en moles, en particular del 80 al 90 % en moles, de especial preferencia, del 81 al 89 % en moles y sobre todo del 82 al 88 % en moles.

La solubilidad en agua del alcohol polivinílico puede modificarse mediante un tratamiento posterior con aldehídos (acetilación) o cetonas (cetalización). Estos también deben entenderse como derivados del alcohol polivinílico. Los alcoholes polivinílicos que se acetalizan o cetalizan con los grupos aldehído o ceto de sacáridos o polisacáridos o mezclas de los mismos han demostrado ser particularmente preferidos y especialmente ventajosos debido a su extremadamente buena solubilidad en agua fría. Los productos de reacción del alcohol polivinílico y el almidón son extremadamente ventajosos. Además, la solubilidad en agua puede modificarse mediante complejación con sales de Ni o Cu o mediante tratamiento con dicromatos, ácido bórico o bórax y, de este modo, ajustarse específicamente a los valores deseados.

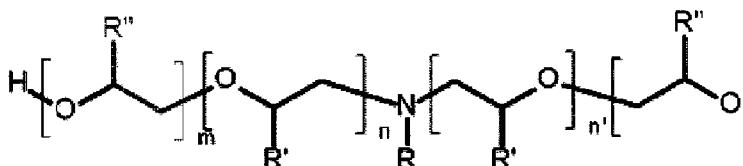
El detergente lavavajillas, en particular los detergentes lavavajillas automáticos, contiene al menos una amina polialcoxilada con un peso molecular medio en peso  $M_w$  comprendido entre 600 g/mol y 10.000 g/mol, que se obtiene haciendo reaccionar amoníaco o alquil o hidroxialquilaminas primarias, que tienen un peso molecular inferior a 200 g/mol, con óxidos de alquíleno.

Las aminas polialcoxiladas preferidas tienen un peso molecular medio  $M_w$  comprendido entre 1300 g/mol y 6000 g/mol, en particular entre 1400 g/mol y 4500 g/mol. (Los pesos moleculares medios indicados aquí y más adelante para otros polímeros son pesos moleculares medios en peso  $M_w$ , que en principio pueden determinarse mediante cromatografía de permeación en gel con la ayuda de un detector RI, en donde la medición se realiza convenientemente frente a un patrón externo). Para su preparación se puede utilizar amoníaco, una monoalquilamina, una monoalquil–monoalcanolamina o una monoalquil–dialcanolamina o una mono-, di- o trialcanolamina, por ejemplo, trietanolamina, metil–, etil–, propil– e isopropil–diétilamina, metil–, etil–, propil– e isopropil–diiso– propanolamina, de manera conocida, tripropanolamina, triisopropanolamina, N,N-di–(2-hidroxietil)ciclohexilamina, N,N-di–(2-hidroxipropil)ciclohexilamina, n–butilamina, n–hexilamina, n–octilamina, isopropilamina, sec–butilamina, ter–butilamina, ciclohexilamina, 2–etilhexilamina, 2–feniletilamina y sus mezclas, que se hace reaccionar con un óxido de alquíleno, en particular seleccionado del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y sus mezclas, en particular con una mezcla que comprende óxido de propileno y preferentemente óxido de etileno, con particular preferencia, con óxido de propileno. Las aminas polialcoxiladas así

obtenidas pueden ser estructuras en bloque o aleatorias. Entre otras, se prefiere especialmente una amina polialcoxilada obtenible por propoxilación de trietanolamina, preferentemente con una longitud de los tres brazos laterales de 15 unidades de óxido de propileno cada uno. También se prefiere una amina polialcoxilada, obtenible por propoxilación de triisopropanolamina, preferentemente con una longitud de los tres brazos laterales de 15 unidades de óxido de propileno cada uno. También son adecuadas las monoalquilaminas polialcoxiladas con un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico, en las que la alcoxilación se lleva a cabo con un óxido de alquieno seleccionado del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y mezclas de los mismos, preferentemente con una mezcla que contenga óxido de propileno, con particular preferencia, con óxido de propileno. También se prefiere una amina polialcoxilada obtenible por propoxilación de ter-butilamina, preferentemente con una longitud de los dos brazos laterales de 12 unidades de óxido de propileno cada uno.

Preferentemente, la(s) amina(s) al menos o polialcoxilada(s) de la presente invención está(n) presente(s) en una cantidad de 0,1 a 30 % en peso, preferentemente en una cantidad de 1 a 15 % en peso, en cada caso en base al peso total del gel.

Las aminas polialcoxiladas preferidas responden a la fórmula general (I),



en donde R representa un grupo alquilo lineal, opcionalmente ramificado u opcionalmente cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo— $(\text{CH}_2\text{CHR}'\text{O})_n$ — $(\text{CH}_2\text{CHR}''\text{O})_{m''}$ —H,

R' y R'' independientemente entre sí representan H, CH<sub>3</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,

n, n' y n'' independientemente entre sí representan números de 0 a 30, preferentemente de 0 a 10 y en particular de 0 a 5, y

m, m' y m'' representan independientemente entre sí números del 0 al 30, preferentemente del 5 al 20 y en particular del 12 al 16,

con la condición de que la suma n + n' + n'' + m + m' + m'' sea al menos 14, preferentemente en el intervalo de 18 a 100 y en particular en el intervalo de 20 a 70. Preferentemente, en los compuestos de la fórmula I al menos uno de los radicales R' y R'' es un grupo CH<sub>3</sub>.

Sorprendentemente, se descubrió que los geles con una amina polialcoxilada como la descrita con anterioridad funcionan especialmente bien en depósitos persistentes en superficies duras, especialmente en la vajilla. Se consigue un rendimiento de limpieza especialmente positivo con residuos grasos o que contienen proteínas grasas, así como con residuos de alimentos quemados y/o horneados. También se obtiene un rendimiento de aclarado sorprendentemente bueno.

El gel o la fase de gel contiene del 20 al 80 % en peso de al menos un disolvente orgánico. Los disolventes orgánicos se seleccionan preferentemente del grupo formado por 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, trietylenglicol, polialquilenglicos y/o alcanotrioles, preferentemente glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano, así como mezclas de los disolventes mencionados.

De acuerdo con una forma de realización particularmente preferida, las composiciones limpiadoras según la invención, preferentemente composiciones lavavajillas, en particular composiciones lavavajillas automáticas, contienen el al menos un disolvente orgánico en la fase de gel en cantidades del 30 al 75 % en peso, en particular del 40 al 70 % en peso, con particular preferencia, del 50 al 65 % en peso, en base al peso total del gel.

La al menos una fase de gel comprende preferentemente al menos un alcohol polihídrico. Además de la producción de fases de gel fluidas, el al menos un alcohol polihídrico también permite la producción de una fase de gel no fluida dimensionalmente estable en un tiempo de solidificación corto, que es de 15 minutos o menos, en particular 10 minutos o menos. Los alcoholes polihídricos en el sentido de la presente invención son hidrocarburos en donde dos, tres o más átomos de hidrógeno se sustituyen por grupos OH. Los grupos OH están unidos a diferentes átomos de carbono en cada caso. Un átomo de carbono no tiene dos grupos OH. Esto contrasta con los alcoholes (simples), en donde solo un átomo de hidrógeno se sustituye por un grupo OH en los hidrocarburos. Los alcoholes polihídricos con dos grupos OH se denominan alkanodioles, y los alcoholes polihídricos con tres grupos OH, alcanotrioles. Así pues, un alcohol polihídrico corresponde a la fórmula general [KW](OH)<sub>x</sub>, en donde KW representa un hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, sustituido o no sustituido. La sustitución puede realizarse, por ejemplo, con grupos —SH o —NH—. Preferentemente, KW es un hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, no sustituido. KW comprende al menos dos átomos de carbono. El alcohol polihídrico comprende 2, 3 o más grupos OH (x = 2, 3, 4 ...), por lo que solo un grupo OH está unido a cada átomo de carbono del hidrocarburo. De manera particularmente preferida, el hidrocarburo comprende de 2 a 10, es decir, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 átomos de carbono. En particular, pueden utilizarse alcoholes polihídricos con x = 2, 3 o 4 (por ejemplo, pentaeritritol con x = 4). Se prefiere x = 2 (alcanodiol) y/o x = 3 (alcanotriol).

- De particular preferencia, la al menos una fase de gel comprende al menos un alcano-triol y/o al menos un alcano-diol, en particular al menos un alcano-triol C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub> y/o al menos un alcano-diol C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub>, preferentemente al menos un alcano-triol C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub> y/o al menos un alcano-diol C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub>, particularmente al menos un alcano-triol C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub> y/o al menos un alcano-diol C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> como alcohol polihídrico. Preferentemente, comprende un alcanotriol y un alkanodiol como al menos un alcohol polihídrico. En una forma de realización preferida, la fase al menos gel comprende por lo tanto al menos un polímero, en particular PVOH o PVOH con gelatina, así como al menos un alkanodiol y al menos un alcanotriol, en particular un alcanotriol y un alkanodiol. Igualmente preferida es una fase de gel que comprende al menos un polímero, PVOH o PVOH con gelatina, así como un alkanodiol C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub> y un alcanotriol C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub>. Se prefiere además una fase de gel que comprende al menos un polímero, en particular PVOH o PVOH con gelatina, así como un alkanodiol C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> y un alcanotriol C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub>. De acuerdo con la invención, los alcoholes polihídricos no comprenden ningún derivado, como éteres, ésteres, etc. de los mismos.
- Sorprendentemente, se ha demostrado que se pueden conseguir tiempos de solidificación especialmente cortos combinando un triol correspondiente (alcanotriol) con un diol correspondiente (alkanodiol). Las fases de gel resultantes también son transparentes y tienen una superficie brillante, lo que proporciona una impresión visual atractiva del agente de limpieza según la invención. Los términos diol y alkanodiol se utilizan como sinónimos en el presente caso. Lo mismo se aplica a triol y alcanotriol.
- La cantidad de alcohol polihídrico o alcoholes polihídricos utilizados en las fases de gel según la invención es preferentemente de al menos 45 % en peso, en particular 55 % en peso o más. Los intervalos de cantidad preferidos en este caso son del 45 % en peso l 85 % en peso, en particular del 50 % en peso al 80 % en peso, en base al peso total de la fase de gel.
- Preferentemente, el alcanotriol C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub> es glicerol y/o 2-etyl-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol (también conocido como 1,1,1-trimetilolpropano) y/o 2-amino-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol (TRIS, trisidroximetilaminoetano) y/o 1,3,5-pantanotriol.
- El alcanotriol C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub> es particularmente preferible glicerol y/o 2-etyl-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol (también conocido como 1,1,1-trimetilolpropano). El alkanodiol C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> es, por ejemplo, 1,5-pantanodiol, 3-metil-1,5-pantanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-propanodiol y/o 1,2-propanodiol, preferentemente 1,3-propanodiol y/o 1,2-propanodiol. Sorprendentemente, se ha demostrado que la longitud de la cadena del diol y, en particular, la posición de los grupos OH influyen en la transparencia de la fase de gel. Por ello, es preferible que los grupos OH del diol no estén dispuestos en átomos de carbono directamente vecinos. En particular, hay tres o cuatro átomos de carbono, especialmente tres átomos de carbono, entre los dos grupos OH del diol. El diol es preferentemente 1,3-propanodiol. Sorprendentemente, se ha demostrado que se obtienen resultados especialmente buenos con mezclas que comprenden glicerol y 1,3-propanodiol y/o 1,2-propanodiol.
- De acuerdo con una forma de realización particularmente preferida, la proporción de 1,3-propanodiol o 1,2-propanodiol, basada en el peso total del gel, es preferentemente de 5 % en peso a 70 % en peso, en particular de 10 % en peso a 65 % en peso, especialmente de 20 % en peso a 45 % en peso. Si el 1,3-propanodiol está presente en la fase de gel, la proporción de 1,3-propanodiol, basada en el peso total del gel, es en particular de 5 % en peso a 50 % en peso, especialmente de 20 % en peso a 40 % en peso. En particular, es preferible una proporción del 25 al 35 % en peso en base al peso total del gel.
- Si la fase de gel comprende, además de al menos una amina polialcoxilada en una cantidad del 1 al 15 % en peso en base al peso total de la fase de gel, al menos una sal de zinc soluble en agua, en particular sulfato de zinc y/o acetato de zinc, en particular acetato de zinc (preferentemente en cantidades del 0,1 al 2,4 % en peso, con particular preferencia, del 0,2 al 1,0 % en peso), un alcanotriol, en particular glicerol o 1,1,1-trimetilolpropano, la proporción de alcanotriol, en particular glicerol o 1,1,1-trimetilolpropano, es del % en peso) un alcanotriol, en particular glicerol o 1,1,1-trimetilolpropano, la proporción de alcanotriol, en particular glicerol o 1,1,1-trimetilolpropano, en relación con el peso total de la fase de gel está comprendida entre el 3 y el 75 % en peso, preferentemente entre el 5 % en peso y el 70 % en peso, en particular entre el 10 % en peso y el 65 % en peso, especialmente entre el 20 % y el 40 % en peso.
- Si la fase de gel comprende varios alcanotriol(es), la proporción total de alcanotriol(es), en relación con el peso total de la fase de gel, está comprendida entre el 3 % y el 75 % en peso, preferentemente entre el 5 % y el 70 % en peso, en particular entre el 10 % y el 65 % en peso, especialmente entre el 20 % y el 40 % en peso.
- Si el glicerol está presente como alcanotriol en la fase de gel, la proporción de glicerol en relación con el peso total de la fase de gel es preferentemente del 5 al 50 % en peso, en particular del 10 al 45 % en peso, preferentemente del 20 al 40 % en peso, con particular preferencia, del 20 al 35 % en peso de glicerol, en relación con el peso total del gel.
- Si el 1,1,1-trimetilolpropano está presente en la fase de gel, la proporción de 1,1,1-trimetilolpropano con respecto al peso total de la fase de gel es preferentemente del 5 % en peso al 70 % en peso, en particular del 10 % en peso al 65 % en peso, más preferentemente del 18 % en peso al 45 % en peso, de particular preferencia, del 20 % en peso

al 40 % en peso.

Si en la fase de gel está presente 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol, la proporción de 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol, en base al peso total de la fase de gel, es preferentemente del 5 % en peso al 70 % en peso, en particular del 10 % en peso al 65 % en peso, especialmente del 20 % en peso al 40 % en peso.

Si la fase de gel contiene varios alcanodioles, la proporción de alcanodioles, en base al peso total de la fase de gel, es preferentemente del 5 % en peso al 70 % en peso, en particular del 7 % en peso al 65 % en peso, especialmente del 10 % en peso al 40 % en peso.

Si la fase de gel comprende, además de al menos una amina polialcoxilada en una cantidad del 1 al 15 % en peso en base al peso total de la fase de gel, al menos una sal de zinc soluble en agua, en particular sulfato de zinc y/o acetato de zinc, en particular acetato de zinc (preferentemente en cantidades del 0,1 al 2,4 % en peso, de particular preferencia, del 0,2 al 1,0 % en peso) de al menos un alcanodiol, en particular 1,3-propanodiol o 1,2-propanodiol, la proporción de alcanodiol, en particular 1,3-propanodiol o 1,2-propanodiol, en relación con el peso total de la fase de gel es preferentemente del 5 % al 70 % en peso, en particular del 10 % al 65 % en peso, en particular del 20 % al 45 % en peso. Si el 1,3-propanodiol está presente en la fase de gel, la proporción de 1,3-propanodiol, en relación con el peso total de la fase de gel, es del 5 % al 50 % en peso, preferentemente del 20 % al 45 % en peso, particularmente del 25 % al 35 % en peso.

Se prefiere una fase de gel que, además de al menos una amina polialcoxilada en una cantidad del 1 al 15 % en peso en base al peso total de la fase de gel, contenga al menos una sal de zinc soluble en agua, en particular sulfato de zinc y/o acetato de zinc, en particular acetato de zinc (preferentemente en cantidades del 0,1 al 2,4 % en peso, con particular preferencia, del 0,2 al 1,0 % en peso), del 20 al 45 % en peso de 1,3-propanodiol y/o 1,2-propanodiol y del 10 al 65 % en peso de % en peso, de particular preferencia, del 0,2 al 1,0 % en peso) contiene del 20 al 45 % en peso de 1,3-propanodiol y/o 1,2-propanodiol y del 10 al 65 % en peso de 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol, en cada caso en base al peso total de la fase de gel. También se prefiere una fase de gel que contenga del 20 al 45 % en peso de 1,3-propanodiol y/o 1,2-propanodiol y del 10 % en peso al 65 % en peso de 1,1,1-trimetilolpropano, en cada caso en base al peso total de la fase de gel. Se prefiere particularmente una fase de gel que contenga del 20 al 45 % en peso de 1,3-propanodiol y/o 1,2-propanodiol y del 10 al 65 % en peso de glicerol, en cada caso en base al peso total de la fase de gel. Se ha demostrado que la solidificación rápida a 20 °C de una fase de gel es posible en estos intervalos, y que las fases resultantes son estables al almacenamiento y transparentes. En particular, la proporción de glicerina influye en el tiempo de endurecimiento.

De acuerdo con la invención, la fase de gel contiene preferentemente al menos un polialquilenglicol. De acuerdo con la invención, los copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno no deben incluirse entre los polialquilenglicoles. polietilenglicol y/o al menos un polipropilenglicol, así como mezclas de los mismos.

De acuerdo con una forma de realización particularmente preferida, están presentes del 1 al 40 % en peso de polialquilenglicol, preferentemente del 5 al 35 % en peso de polialquilenglicol, preferentemente polietilenglicol.

Son especialmente adecuados los polietilenglicoles con un peso molecular medio comprendido entre 100 y 8000 aproximadamente. De manera particularmente preferida, los polietilenglicoles mencionados se utilizan en cantidades del 1 al 40 % en peso, preferentemente del 5 al 35 % en peso, en particular del 10 al 30 % en peso, por ejemplo, del 12 al 25, preferentemente en cada caso en base al peso total de la fase de gel o del gel; de manera muy particularmente preferida, están presentes en el gel del 12 al 18,5 % en peso de polialquilenglicol, en particular del 13,5 al 16,5 % en peso de polialquilenglicol, preferentemente polietilenglicol.

Preferentemente, los polialquilenglicoles utilizados son líquidos a 20 °C, 1 bar. De acuerdo con la invención, se utilizan preferentemente polietilenglicol(es) con un peso molecular medio de 200 a 600 g/mol en la al menos una fase o fases de gel. En combinación con alcohol polivinílico, se utilizan polietilenglicoles con un peso molecular medio de entre aproximadamente 200 y aproximadamente 600 g/mol, preferentemente entre 300 y 500 g/mol, con particular preferencia, entre 350 y 450 g/mol, por ejemplo, alrededor de 400 g/mol INCI: PEG400). Las composiciones lavavajillas según la invención, en particular las composiciones lavavajillas automáticas, se caracterizan así porque tienen polietilenglicol(es) con un peso molecular medio de 300 a 500 g/mol, en particular de 350 a 450 g/mol.

Sorprendentemente, se ha demostrado que la adición de polietilenglicoles, en particular aquellos con pesos moleculares medios de 200 a 600 g/mol a la al menos una fase de gel, en particular en el caso de fases de gel que comprenden alcohol polivinílico, conduce a una aceleración del tiempo de solidificación de las fases de gel. Pueden alcanzarse valores de algunos minutos e incluso inferiores a un minuto. Esto es especialmente ventajoso para los procesos de producción, ya que el procesamiento posterior de las fases de gel en estado solidificado es mucho más rápido y, por lo tanto, generalmente más rentable. Sorprendentemente, se descubrió que la presencia de polietilenglicol(es) con un peso molecular medio de 200 a 600 g/mol en combinación con alcohol polivinílico y/o sus derivados contribuye decisivamente a reducir los tiempos de solidificación. Sin que la teoría sea vinculante, se supone que tales polietilenglicoles, especialmente los que tienen una masa molar de 350 a 450 g/mol, en particular en torno a 400 g/mol, aumentan la temperatura sol-gel.

En una forma de realización particularmente preferida, la cantidad de polietilenglicol(es) con un peso molecular medio de 350 a 450 g/mol, por ejemplo, alrededor de 400 g/mol, es del 10 al 22 % en peso en base al peso total del gel.

5 De acuerdo con otra forma de realización, además de los polietilenglicoles mencionados con un peso molecular medio de 200 a 600 g/mol, pueden estar presentes en la al menos una fase de gel otros polialquilenglicoles, en particular otros polietilenglicoles, con un peso molecular medio de entre aproximadamente 800 y aproximadamente 10 8000. De manera particularmente preferida, los polietilenglicoles mencionados se utilizan en cantidades del 1 al 40 % en peso, preferentemente del 5 al 35 % en peso, en particular del 10 al 30 % en peso, por ejemplo, del 15 al 25, preferentemente en cada caso en base al peso total del gel.

15 De acuerdo con una forma de realización particularmente preferida, el contenido de agua del gel es inferior al 30 % en peso, inferior al 20 % en peso, preferentemente inferior al 15 % en peso, en particular inferior al 10 % en peso, con particular preferencia, inferior al 5 % en peso, más preferentemente inferior al 1 % en peso, en base al peso total del gel.

20 De acuerdo con una forma de realización preferida, el gel está esencialmente exento de agua. Esto significa que, preferentemente, el gel está esencialmente exento de agua. "Esencialmente libre" significa aquí que pueden estar presentes pequeñas cantidades de agua en la fase de gel. Esta agua puede, por ejemplo, ser introducida en la fase por un disolvente o como agua de cristalización o como resultado de reacciones entre componentes de la fase. Sin embargo, preferentemente solo se utilizan pequeñas cantidades, en particular nada de agua, como disolvente para producir la fase de gel. En esta forma de realización, la proporción de agua en la fase de gel es 4,9 % en peso o menos, 4 % en peso o menos, preferentemente 2 % en peso o menos, en particular 1 % en peso o menos, especialmente 0,5 % en peso o menos, en particular 0,1 % en peso o 0,05 % en peso o menos. Las cifras en % en peso se refieren al peso total del gel.

30 Estos y otros aspectos, características y ventajas de la invención resultarán evidentes para el experto en la técnica a partir del estudio de la siguiente descripción detallada y de las reivindicaciones. Cualquier característica de un aspecto de la invención puede utilizarse en cualquier otro aspecto de la invención. Además, se entiende que los ejemplos aquí contenidos pretenden describir e ilustrar la invención, pero no son limitativos de la misma y, en particular, la invención no se limita a estos ejemplos. Todos los porcentajes son % en peso a menos que se indique lo contrario. Los intervalos numéricos dados en el formato "de x a y" incluyen los valores indicados. Cuando se dan múltiples intervalos numéricos preferidos en este formato, se entiende que también se incluyen todos los intervalos resultantes de la combinación de los diversos puntos finales.

40 "Al menos uno", tal como se utiliza en la presente, significa 1 o más, es decir, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o más. Con respecto a un ingrediente, la memoria descriptiva se refiere al tipo de ingrediente y no al número absoluto de moléculas. Por "al menos un catalizador blanqueante" se entiende, por ejemplo, al menos un tipo de catalizador blanqueante, es decir, que puede tratarse de un tipo de catalizador blanqueante o de una mezcla de varios catalizadores blanqueantes diferentes. Junto con las indicaciones en peso, la indicación se refiere a todos los compuestos del tipo indicado contenidos en la composición/mezcla, es decir, que la composición no contiene más compuestos de este tipo además de la cantidad indicada de los compuestos correspondientes.

45 Cuando se hace referencia a masas molares, esta información se refiere siempre a la masa molar media en número  $M_n$ , a menos que se indique explícitamente lo contrario. El peso molecular medio en número puede determinarse, por ejemplo, mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) según la norma DIN 55672-1:2007-08 con THF como eluyente. El peso molecular medio en peso  $M_w$  también puede determinarse mediante GPC, como se ha descrito para el  $M_n$ .

50 A menos que se indique explícitamente lo contrario, todos los porcentajes indicados en relación con las composiciones aquí descritas se refieren al % en peso, en cada caso en relación con la mezcla o fase respectiva.

55 Además, el gel debe ser almacenable en condiciones normales. La fase de gel según la invención es un componente de un detergente, preferentemente un detergente lavavajillas, en particular un detergente lavavajillas automáticos. Dichos detergentes suelen almacenarse en un hogar durante cierto período de tiempo. El almacenamiento suele tener lugar cerca de la lavadora o el lavavajillas. El gel debe ser estable para dicho almacenamiento. Esto significa que el gel debe ser estable incluso después de un período de almacenamiento de, por ejemplo, 4 a 12 semanas, en particular 10 a 12 semanas o más a una temperatura de hasta 40 °C, especialmente a 30 °C, en particular a 25 °C o a 20 °C, y no debe deformarse o cambiar de consistencia durante este tiempo.

60 Si el gel y un sólido, en particular una fase en polvo, están en contacto directo, el gel penetra preferentemente un máximo de 1 mm en los intersticios de la fase en polvo directamente subyacente durante el período de almacenamiento de 4 semanas a 25 °C.

65 Una desventaja sería un cambio de volumen o encogimiento durante el almacenamiento, ya que esto minimizaría la aceptación del producto por parte del consumidor. Tampoco son deseables las fugas de líquido o la exudación de

componentes de la fase de gel. La impresión visual también es importante en este caso. La fuga de líquidos, como disolventes, puede afectar a la estabilidad de la fase de gel, de modo que los ingredientes dejen de ser estables, y el efecto de lavado o limpieza también puede verse afectado.

- 5 De acuerdo con una forma de realización particularmente preferida, los agentes limpiadores en donde al menos un ingrediente adicional del gel se selecciona de entre colorantes, inhibidores de la corrosión del vidrio, polímeros aniónicos, tensioactivos no iónicos y otros auxiliares de proceso, en particular perfume, ajustadores del pH.
- 10 Los detergentes lavavajillas particularmente preferidos, en especial los detergentes lavavajillas automáticos, contienen al menos una sal de zinc soluble en agua, en especial sulfato de zinc y/o acetato de zinc, en especial acetato de zinc, en una cantidad del 0,05 al 5 % en peso, en especial del 0,1 al 2,0 % en peso, más preferentemente del 0,2 al 1,0 % en peso, en base al peso total del gel.
- 15 De acuerdo con otra forma de realización preferida de la presente invención, los detergentes para lavavajillas, en particular los detergentes para lavavajillas automáticos, que están envasados como porción de detergente, preferentemente porción de detergente para lavavajillas, en particular porción de detergente para lavavajillas automático, que contienen preferentemente las sustancias activas necesarias para un ciclo de limpieza, contienen, como cantidad total de las sales de zinc solubles en agua, en particular sulfato de zinc y/o acetato de zinc, en particular acetato de zinc, en la porción de detergente, preferentemente porción de detergente para lavavajillas,
- 20 como cantidad total de las sales de zinc solubles en agua, en particular sulfato de zinc y/o acetato de zinc, en particular acetato de zinc, en la porción de detergente, preferentemente porción de detergente lavavajillas, en particular porción de detergente lavavajillas automático, preferentemente de 0,0004 a 0,5 g, preferentemente de 0,001 a 0,2 g, en particular de 0,02 a 0,06 g.
- 25 Esto significa que la porción individual de detergente lavavajillas, en particular una porción de detergente lavavajillas automático, que se utiliza para realizar un único ciclo de limpieza, en particular se añade a un ciclo de limpieza de un lavavajillas automático, contiene de 0,0005 a 1 g, preferentemente de 0,01 a 0,5 g, en particular de 0,02 a 0,06 g de sales de zinc solubles en agua, en particular sulfato de zinc y/o acetato de zinc, en particular acetato de zinc.
- 30 De manera particularmente preferida, una única porción de detergente lavavajillas según la invención, en particular una porción de detergente lavavajillas automático, que se añade en particular a un ciclo de limpieza de un lavavajillas automático, contiene de 0,001 a 0,5 g, en particular de 0,02 a 0,05 g de sales de zinc solubles en agua, en particular sulfato de zinc y/o acetato de zinc, en particular acetato de zinc, en relación con la cantidad total de detergente, preferentemente detergente lavavajillas, en particular detergente lavavajillas automático.
- 35 Formas de realización particularmente preferidas de la presente invención comprenden como al menos una fase de gel o gel, en cada caso en base al peso total del gel, además de la amina polialcoxilada, preferentemente en una cantidad del 1 al 15 % en peso, al menos una sal de zinc soluble en agua, en particular sulfato de zinc y/o acetato de zinc, en particular acetato de zinc (preferentemente en cantidades del 0,2 al 1,0 % en peso), del 8 al 22 % en peso de PVOH, del 17 al 55 % en peso de glicerol, del 5 al 15 % en peso de copolímero de poliacrilato que contiene grupos de ácido sulfónico, y del 8 al 22 % en peso de PVOH, % en peso), del 8 al 22 % en peso de PVOH, del 17 al 55 % en peso de glicerol, del 5 al 15 % en peso de copolímero de poliacrilato que contenga grupos de ácido sulfónico, y del 8 al 22 % en peso, en particular del 5 al 57 % en peso, de polietilenglicol con un peso molecular medio de 200–600 g/mol, en cada caso en base al peso total del gel.
- 40 Los detergentes para lavavajillas, en particular los detergentes para lavavajillas automáticos, preferentemente los detergentes para lavavajillas, en particular los detergentes para lavavajillas automáticos, no son películas. Se trata más bien de cuerpos moldeados cuyo espesor no es similar al de una película. Por lo tanto, tienen un espesor de capa de al menos 0,3 mm, preferentemente de al menos 0,7 mm, en particular de al menos 1,0 mm, más preferentemente de al menos 1,2 mm. El espesor de la capa se mide en el plano de menor dilatación.
- 45 El gel también comprende preferentemente otro polímero aniónico, en particular policarboxilatos. Estos pueden actuar como constructores y/o como polímeros espesantes. De acuerdo con la invención, el gel puede comprender además polímeros o copolímeros aniónicos con propiedades de andamiaje. Preferentemente, se trata de un policarboxilato. El policarboxilato utilizado preferentemente es un poliacrilato copolimérico, preferentemente un sulfopolímero, preferentemente un polisulfonato copolimérico, preferentemente un polisulfonato copolimérico modificado hidrofóbicamente. Los copolímeros pueden tener dos, tres, cuatro o más unidades monoméricas diferentes. Además del monómero o monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico, los polisulfonatos copoliméricos preferidos contienen al menos un monómero del grupo de los ácidos carboxílicos insaturados.
- 50 De acuerdo con una forma de realización particularmente preferida, la fase de gel contiene un polímero que comprende al menos un monómero que contiene un grupo ácido sulfónico.
- 55 Ácido(s) carboxílico(s) insaturado(s) de la fórmula  $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ , en donde  $R^1$  a  $R^3$  representan independientemente –H, –CH<sub>3</sub>, un radical alquilo saturado ramificado o de cadena lineal que tenga de 2 a 12 átomos de carbono, un radical alquenilo monoinsaturado o poliinsaturado, ramificado o de cadena lineal, con 2 a 12 átomos de carbono, radicales alquilo o alquenilo sustituidos por –NH<sub>2</sub>, –OH o –COOH según se ha definido con anterioridad

o  $-COOH$  o  $-COOR^4$ , en donde  $R^4$  es un radical hidrocarbonado saturado o insaturado, ramificado o de cadena lineal, con 1 a 12 átomos de carbono.

- 5 Los ácidos carboxílicos insaturados especialmente preferidos son el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido etacrílico, el ácido  $\alpha$ -cloroacrílico, el ácido  $\alpha$ -cianoacrílico, el ácido crotónico, el ácido  $\alpha$ -fenilacrílico, el ácido maleico, el anhídrido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, el ácido citracónico, el ácido metilenmalónico, el ácido sórbico, el ácido cinámico o sus mezclas. Por supuesto, también pueden utilizarse ácidos dicarboxílicos insaturados.
- 10 Los monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico preferidos son los de fórmula  $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$ , en donde  $R^5$  a  $R^7$  representan independientemente entre sí  $-H$ ,  $-CH_3$ , un radical alquilo saturado ramificado o de cadena lineal con 2 a 12 átomos de carbono, un radical alquenilo monoinsaturado o poliinsaturado ramificado o de cadena lineal con 2 a 12 átomos de carbono, radicales alquilo o alquenilo sustituidos por  $-NH_2$ ,  $-OH$  o radicales alquilo o alquenilo sustituidos por  $-COOH$  o  $-COOR^4$ , en donde  $R^4$  es un radical hidrocarbonado saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada, que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y  $X$  representa un grupo espaciador opcionalmente presente que se selecciona entre  $-(CH_2)_n-$ , en donde  $n = 0$  a 4,  $-COO-(CH_2)_k-$ , en donde  $k = 1$  a 6,  $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ ,  $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-CH_2-$  y  $-C(O)-NH-CH(CH_3)-CH_2-$ .
- 15 Entre estos monómeros se prefieren los de las fórmulas  $H_2C=CH-X-SO_3H$ ,  $H_2C=C(CH_3)-X-SO_3H$  o  $HO_3S-X-(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$ , en donde  $R^6$  y  $R^7$  se seleccionan independientemente de  $-H$ ,  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$  –  $CH_2CH_2CH_3$  y  $-CH(CH_3)_2$  y  $X$  representa un grupo espaciador opcionalmente presente que se selecciona de  $-(CH_2)_n-$ , en donde  $n = 0$  a 4,  $-COO-(CH_2)_k-$ , en donde  $k = 1$  a 6,  $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ ,  $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-CH_2-$  y  $-C(O)-NH-CH(CH_3)-CH_2-$ .
- 20 25 De acuerdo con una forma de realización particularmente preferida, la fase de gel/gel contiene un polímero que comprende ácidos acrilamidopropanosulfónicos, ácidos metacrilamidometilpropanosulfónicos o ácido acrilamidometilpropanosulfónico como monómero que contiene grupos de ácido sulfónico.
- 30 Los monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico especialmente preferidos son ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metaloilsulfónico, ácido alioxibencenosulfónico, ácido metaloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propenilsulfónico, ácido estrenosulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometacrilamida, sulfometilmacrilamida y mezclas de los ácidos mencionados o de sus sales hidrosolubles. En los polímeros, los grupos de ácido sulfónico pueden estar presentes total o parcialmente en forma neutralizada, es decir, el átomo de hidrógeno ácido del grupo de ácido sulfónico en algunos o todos los grupos de ácido sulfónico puede intercambiarse por iones metálicos, preferentemente iones de metales alcalinos y, en particular, iones de sodio. De acuerdo con la invención, se prefiere el uso de copolímeros parcial o totalmente neutralizados que contengan grupos de ácido sulfónico.
- 35 40 45 50 55 60 65
- 40 La distribución de monómeros de los copolímeros utilizados preferentemente según la invención es preferentemente del 5 al 95 % en peso cada uno para copolímeros que contienen solo monómeros que contienen grupos de ácido carboxílico y monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico, de particular preferencia, la proporción del monómero que contiene grupos de ácido sulfónico es del 50 al 90 % en peso y la proporción del monómero que contiene grupos de ácido carboxílico es del 10 al 50 % en peso, los monómeros se seleccionan preferentemente entre los mencionados con anterioridad. La masa molar de los copolímeros sulfo preferentemente utilizados según la invención puede variarse para adaptar las propiedades de los polímeros a la aplicación deseada. Los agentes de limpieza preferidos, preferentemente agentes lavavajillas, en particular agentes lavavajillas automáticos, se caracterizan porque los copolímeros tienen masas molares de 2000 a 200.000 g·mol<sup>-1</sup>, preferentemente de 4000 a 25.000 g·mol<sup>-1</sup> y en particular de 5000 a 15.000 g·mol<sup>-1</sup>.
- En una forma de realización preferida adicional, los copolímeros comprenden además al menos un monómero no iónico, preferentemente hidrófobo, además del monómero que contiene el grupo carboxilo y el monómero que contiene el grupo ácido sulfónico. Mediante el uso de estos polímeros modificados hidrofóbicamente, puede mejorarse en particular el rendimiento de aclarado de los detergentes lavavajillas según la invención.
- De particular preferencia, el gel comprende además un copolímero aniónico, en donde como copolímero aniónico se usa un copolímero que comprende
- i) monómeros que contienen grupos de ácido carboxílico,
  - ii) monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico
  - iii) monómeros no iónicos, en particular monómeros hidrófobos.
- Como monómeros no iónicos se utilizan preferentemente monómeros de la fórmula general  $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$ , en donde  $R^1$  a  $R^3$  representan independientemente entre sí  $-H$ ,  $-CH_3$  o  $-C_2H_5$ ,  $X$  representa un grupo espaciador opcionalmente presente, que se selecciona entre  $-CH_2-$ ,  $-C(O)O-$  y  $-C(O)-NH-$ , y  $R^4$  representa un radical alquilo saturado ramificado o de cadena lineal que tiene de 2 a 22 átomos de carbono o un radical insaturado, preferentemente aromático, que tiene de 6 a 22 átomos de carbono.

Los monómeros no iónicos particularmente preferidos son buteno, isobuteno, penteno, 3-metilbuteno, 2-metilbuteno, ciclopenteno, hexeno, hexeno-1,2-metilpenteno-1,3-metilpenteno-1, ciclohexeno, metilciclopenteno, ciclohepteno, metilciclohexeno, 2,4,4-trimetilpenteno-1, 2,4,4-trimetilpenteno-2,2,3-dimetilhexeno-1, 2,4-diímetilhexeno-1, 2,5-dimetilhexeno-1,3,5-dimetilhexeno-1, 4,4-dimetilhexano-1, etilciclohexino, 1-octeno,  $\alpha$ -olefinas con 10 o más átomos de carbono como 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y C<sub>22</sub>- $\alpha$ -olefina, 2-estreno,  $\alpha$ -metilestireno, 3-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, acrilato de metilo, acrilato de etilo, 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-ethylhexílico del ácido metacrílico, N-(2-ethylhexil)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-(estearílico)acrilamida, éster behenílico del ácido acrílico, éster behenílico del ácido metacrílico y N-(behenil)acrilamida o sus mezclas, en particular ácido acrílico, acrilato de etilo, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS) y sus mezclas.

Sorprendentemente, se ha demostrado que el PVOH y/o sus derivados junto con polímeros o copolímeros aniónicos, en particular copolímeros que contienen grupos de ácido sulfónico, también conducen a la formación de fases de gel con superficies no sensibles. Tales superficies pueden ser tocadas por el usuario final sin que el material se pegue a sus manos. Tampoco se produce erosión del material en el envase. Preferentemente, el gel comprende PVOH, polietilenglicol(es) con un peso molecular medio de 200 a 600 g/mol, glicerol y un copolímero/polímero aniónico. La proporción de polímero aniónico es preferentemente del 0,1 % al 35 % en peso, en particular del 3 % al 30 % en peso, especialmente del 4 % al 25 % en peso, preferentemente del 5 % al 20 % en peso, por ejemplo, el 10 % en peso en base al peso total del gel. Los sulfopolímeros, en particular los copolímeros polisulfonatos preferidos, que además de monómero(s) que contienen grupo(s) ácido(s) sulfónico(s) contienen al menos un monómero del grupo de los ácidos carboxílicos insaturados, en particular ácido acrílico, garantizan también un excelente brillo de la superficie. Además, no se retienen las huellas dactilares.

Por lo tanto, la proporción de sulfopolímeros, en particular los polisulfonatos copolímeros preferidos, que, además de monómero(s) que contiene(n) grupo(s) ácido(s) sulfónico(s), contiene(n) al menos un monómero del grupo de los ácidos carboxílicos insaturados, en particular ácido acrílico, en particular en los sulfopolímeros mencionados con anterioridad con AMPS como monómero que contiene(n) grupo(s) ácido(s) sulfónico(s), por ejemplo, Acusol 590, Acusol 588 o Sokalan CP50, es preferentemente del 1 % en peso al 25 % en peso, en particular del 3 % al 18 % en peso, especialmente del 4 % al 15 % en peso, preferentemente del 5 % al 12 % en peso, en base al peso de la fase de gel. En una forma de realización particularmente preferida, el gel comprende por lo tanto PVOH y un sulfopolímero, en particular los copolímeros polisulfonatos preferidos que, además de monómero(s) que contienen grupo(s) ácido(s) sulfónico(s), contienen al menos un monómero del grupo de los ácidos carboxílicos insaturados, en particular ácido acrílico, y al menos un alcohol polihidrónico.

La sal de zinc preferida según la invención es soluble en agua, es decir, tiene una solubilidad en agua superior a 100 mg/l, preferentemente superior a 500 mg/l, de particular preferencia, superior a 1 g/l y especialmente superior a 5 g/l (todas las solubilidades a 20 °C de temperatura del agua). La sal de zinc inorgánica se selecciona preferentemente del grupo formado por bromuro de zinc, cloruro de zinc, yoduro de zinc, nitrato de zinc y sulfato de zinc. La sal de zinc orgánico se selecciona preferentemente del grupo que consiste en sales de zinc de ácidos orgánicos monoméricos o poliméricos, en particular del grupo que consiste en acetato de zinc, acetilacetonato de zinc, PCA de zinc (5-oxopirrolidin-2-carboxilato de cinc), benzoato de zinc, cloruro de zinc, formiato de zinc, lactato de zinc, gluconato de zinc, ricinoleato de zinc, abietato de zinc, valerato de zinc y p-toluenosulfonato de zinc.

En una forma de realización particularmente preferida según la invención, se utiliza cloruro de zinc, acetato de zinc o sulfato de zinc, en particular sal de zinc anhidra (anhidrato), de particular preferencia, acetato de zinc (anhidrato), como sal de zinc soluble en agua.

La sal de zinc está contenida en la fase de gel preferentemente en una cantidad del 0,05 % en peso al 3 % en peso, con particular preferencia, en una cantidad del 0,1 % en peso al 2,4 % en peso, especialmente en una cantidad del 0,2 % en peso al 1,0 % en peso, en base al peso total de la fase de gel.

Además, las sales de zinc también pueden estar contenidas en cualquier fase sólida presente. En este caso, la sal de zinc en los agentes según la invención está presente preferentemente en una cantidad del 0,01 % al 5 % en peso, con particular preferencia, en una cantidad del 0,05 % al 3 % en peso, en particular en una cantidad del 0,1 % al 2 % en peso, en base al peso total del detergente lavavajillas, en particular del detergente lavavajillas automático.

Además del efecto de dichas sales de zinc como inhibidores de la corrosión del vidrio, se descubrió sorprendentemente que la presencia de sales de zinc en la fase de gel ayuda a estabilizar el gel y a mejorar su procesabilidad. Resulta especialmente desventajoso que el gel no pueda procesarse en poco tiempo tras su producción. Si el gel se vuelve demasiado viscoso poco después de su producción, ya no puede dispensarse de la forma habitual. Además, a menudo se observa un amarilleamiento del gel, lo que resulta visualmente desagradable para el consumidor final y hace que el producto se perciba como "ya no fresco" o "ya no utilizable". Para el proceso

de producción, esto significa que solo es necesario preparar el gel fresco en pequeñas cantidades y a intervalos de tiempo cortos para garantizar que el gel pueda seguir rellenándose en el producto. En particular, la ventana de tiempo en donde el gel puede procesarse (tiempo de reposo) se amplía significativamente con la adición de la sal de zinc.

- 5 Otro objeto de la presente invención se refiere a una porción de detergente que comprende al menos un gel, como se ha descrito con anterioridad, en un recubrimiento soluble en agua. De acuerdo con otra forma de realización particularmente preferida, el detergente para lavavajillas, en particular el detergente lavavajillas automático, es una porción de detergente para lavavajillas, en particular la porción de detergente lavavajillas automático, en una envoltura soluble en agua que comprende una o más cámaras/compartimentos.
- 10 El detergente para lavavajillas, en particular el detergente para lavavajillas automático, se envasa preferentemente como una única porción de detergente, de modo que se utiliza para llevar a cabo un ciclo de la máquina lavavajillas y se consume (en gran parte) esencial o totalmente en el proceso.
- 15 15 La envoltura soluble en agua se forma preferentemente a partir de un material de película soluble en agua seleccionado del grupo que consiste en polímeros o mezclas de polímeros. La envoltura puede estar formada por una o dos o más capas del material de película soluble en agua. El material de película soluble en agua de la primera capa y de las capas posteriores, si las hay, puede ser el mismo o diferente.
- 20 20 Se prefiere que el recubrimiento soluble en agua contenga alcohol polivinílico o un copolímero de alcohol polivinílico. Los recubrimientos 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 solubilidad en agua fría.
- 25 25 Las películas hidrosolubles adecuadas para producir el recubrimiento hidrosoluble 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<sup>-1</sup>, preferentemente de 20.000 a 500.000 g·mol<sup>-1</sup>, con particular preferencia, de 30.000 a 100.000 g·mol<sup>-1</sup> y especialmente de 40.000 a 80.000 g·mol<sup>-1</sup>.
- 30 30 El alcohol polivinílico suele producirse por hidrólisis del acetato de polivinilo, ya que la ruta de síntesis directa no es posible. Lo mismo ocurre con los copolímeros de alcohol polivinílico, que se producen a partir de copolímeros de acetato de polivinilo. Es preferible que al menos una capa del revestimiento hidrosoluble comprenda un alcohol polivinílico cuyo grado de hidrólisis sea del 70 al 100 % en moles, preferentemente del 80 al 90 % en moles, más preferentemente del 81 al 89 % en moles y en particular del 82 al 88 % en moles.
- 35 35 En una forma de realización preferida, el envase hidrosoluble comprende al menos un 20 % en peso, de particular preferencia, al menos un 40 % en peso, de muy particular preferencia, al menos un 60 % en peso y en particular al menos un 80 % en peso de un alcohol polivinílico, cuyo grado de hidrólisis es del 70 al 100 % en moles, preferido del 80 al 90 % en moles, de particular preferencia del 81 al 89 % en moles y en particular del 82 al 88 % en moles.
- 40 40 Un material de película que contenga alcohol polivinílico adecuado para producir la envoltura soluble en agua puede contener además un polímero seleccionado del grupo que comprende (co)polímeros que contengan ácido (met)acrílico, poliacrilamidas, polímeros de oxazolina, sulfonatos de poliestireno, poliuretanos, poliésteres, poliéteres, ácido poliláctico o mezclas de los polímeros anteriores. Los ácidos polilácticos son un polímero adicional preferido.
- 45 45 Los copolímeros de alcohol polivinílico preferidos comprenden alcohol vinílico y ácidos dicarboxílicos como monómeros adicionales. Los ácidos dicarboxílicos adecuados son el ácido itacónico, el ácido malónico, el ácido succínico y sus mezclas, siendo preferible el ácido itacónico. Los copolímeros de alcohol polivinílico también preferidos comprenden, además de alcohol vinílico, un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, su sal o su éster. De manera particularmente preferida, dichos copolímeros de alcohol polivinílico contienen, además de alcohol vinílico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico o mezclas de los mismos.
- 50 50 55 Puede ser preferible que el material de la película contenga otros aditivos. Por ejemplo, el material de la película puede contener plastificantes como dipropilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, glicerol, sorbitol, manitol o mezclas de los mismos. Otros aditivos incluyen, por ejemplo, agentes desmoldantes, cargas, agentes reticulantes, tensioactivos, antioxidantes, absorbentes de UV, agentes antibloqueo, agentes antiadherentes o mezclas de los mismos.
- 60 60 65 Las películas hidrosolubles adecuadas para su uso en las envolturas hidrosolubles del envase hidrosoluble según la invención son las comercializadas por MonoSol LLC, por ejemplo, bajo la designación M8720, M8630, M8312, M8440, M7062, C8400 o M8900. Otras películas adecuadas son las comercializadas por Nippon Gohsei bajo la denominación SH2601, SH2504, SH2707 o SH2701. Otras películas adecuadas son las denominadas Solublon® PT, Solublon® GA, Solublon® KC o Solublon® KL de Aicello Chemical Europe GmbH o las películas VF-HP de Kuraray.

El recubrimiento soluble en agua contiene preferentemente, al menos en parte, un agente amargante con un valor de amargor comprendido entre 1.000 y 200.000, en particular los seleccionados entre sulfato de quinina (valor de amargor = 10.000), naringina (valor de amargor = 10.000), octaacetato de sacarosa (valor de amargor = 100.000), clorhidrato de quinina y mezclas de los mismos. En particular, la superficie exterior del recubrimiento soluble en agua está recubierta, al menos parcialmente, con un agente amargante con un valor de amargor comprendido entre y 200.000. En este contexto, es particularmente preferible que al menos el 50 %, preferentemente al menos el 75 % y más preferentemente al menos el 90 % del recubrimiento soluble en agua esté recubierto con la sustancia amarga con un valor de amargor de entre 1.000 y 200.000. El agente amargante con un valor de amargor entre 1.000 y 200.000 puede aplicarse, por ejemplo, mediante impresión, pulverización o recubrimiento.

De acuerdo con la invención, la envoltura soluble en agua tiene preferentemente al menos una costura de sellado circunferencial continua que se encuentra esencialmente en un plano. Esto es favorable desde el punto de vista de la tecnología de procesos, ya que solo es necesario un único paso de sellado, posiblemente utilizando una única herramienta de sellado, para una costura de sellado circunferencial que se encuentra esencialmente en un plano. La costura de sellado circunferencial continua da como resultado un mejor sellado en comparación con las envolturas con varias costuras de sellado y una excelente estanqueidad de la costura de sellado y, por lo tanto, de la propia envoltura. La fuga de producto de la envoltura, por ejemplo, sobre la superficie de la porción, sería perjudicial, ya que el consumidor entraría entonces en contacto con el producto. Sin embargo, esto es precisamente lo que debe evitarse en la medida de lo posible con una porción de detergente, preferentemente una porción de detergente lavavajillas, en particular una porción de detergente lavavajillas automático, con un recubrimiento soluble en agua.

La envoltura soluble en agua puede estar hecha preferentemente de al menos 2 partes de envoltura. Preferentemente, las al menos dos partes de envoltura son solubles en agua, de modo que no queden partes de envoltura en el lavavajillas, lo que puede dar lugar a problemas en el lavavajillas. No es necesario que las dos partes del envase sean diferentes. Preferentemente pueden estar hechas del mismo material y de la misma manera. En una forma de realización preferida, se trata de dos partes de una película hidrosoluble, en particular dos partes de una película hidrosoluble de la misma composición.

En otra forma de realización, las dos partes del envase pueden estar hechas de materiales diferentes, por ejemplo, de películas diferentes o de materiales con dos propiedades diferentes (por ejemplo, película soluble en agua fría y caliente). En esta forma de realización, se prefiere combinar una película soluble en agua y otra parte del envase producida por moldeo por inyección.

De acuerdo con una forma de realización particularmente preferida de la presente invención, el revestimiento hidrosoluble comprende al menos una película deformada plásticamente, al menos parcialmente. En particular, esta deformación plástica de la película puede producirse por métodos conocidos por el experto, como el termoformado (con y sin aplicación de vacío), el moldeo por soplado o el moldeo por estampación. En particular, el recubrimiento hidrosoluble comprende al menos una película deformada plásticamente, al menos parcialmente, producida por termoformado.

De acuerdo con una forma de realización particularmente preferida, el recubrimiento hidrosoluble tiene un espesor de capa de 30 a 100 µm, en particular de 40 a 800 µm.

La al menos una fase sólida, preferentemente una fase sólida granular, y el gel pueden disponerse en cualquier combinación dentro del recubrimiento hidrosoluble. Así, una fase sólida, preferentemente granular, puede disponerse sobre o junto a una fase de gel. En esta forma de realización, el detergente según la invención, preferentemente detergente lavavajillas, en particular detergente lavavajillas automático, tiene una fase sólida, preferentemente granular y una fase de gel o gel. También es concebible que una fase sólida, preferentemente granular, esté rodeada por fases de gel. La incrustación de una fase en otra también está incluida según la invención. En una disposición adicional, particularmente preferida, el gel está presente en forma moldeada, por ejemplo, en forma de un núcleo de gel rodeado por una fase sólida. También puede haber 2 o más cavidades separadas que se llenan con al menos una fase de gel. En esta forma de realización, el detergente lavavajillas, en particular detergente lavavajillas automático, comprende dos fases de gel, en las que las dos fases de gel pueden tener composiciones diferentes.

De acuerdo con una forma de realización preferida, hay 3, 4, 5 o 6 o más cavidades separadas que se llenan con una o más de las fases de gel. Preferentemente, tales composiciones lavavajillas, en particular composiciones lavavajillas automáticas, comprenden 3, 4, 5 o 6 o más fases de gel, en las que estas fases de gel pueden tener la misma o diferentes composiciones.

Un objeto preferido de la presente invención es una composición lavavajillas, en particular una composición lavavajillas automática, que, además de la al menos una fase de gel, comprende al menos un sólido, en particular una fase particulada y opcionalmente al menos otra fase líquida/gel o sólida, preferentemente granular.

“Sólido” en este contexto significa que la composición está en forma sólida en condiciones estándar (temperatura 25 °C, presión 1013 mbar). Son fases sólidas adecuadas, preferentemente granulares, por una parte, mezclas granulares de una composición sólida, como polvos y/o gránulos, en particular fases pulverulentas. También son

adecuadas según la invención composiciones/fases sólidas que tienen una estabilidad dimensional aumentada en comparación con el polvo suelto, por ejemplo, preparaciones en polvo o granuladas que han sido compactadas por compresión antes o después de ser encerradas en la película, por ejemplo, por fuerzas de restauración de la película después del termoformado o también composiciones comprimidas directamente, como compresas o comprimidos.

- 5 Esta al menos una fase sólida, preferentemente granular, puede estar en contacto directo con la fase de gel. También según la invención son porciones de detergente, preferentemente porciones de detergente lavavajillas, en particular porciones de detergente lavavajillas automáticos, en particular bolsas multicámaras, en las que el sólido y el gel / la fase de gel están presentes en estrecha proximidad pero separados entre sí. Las dos cámaras pueden estar separadas, por ejemplo, por una película, en particular una película soluble en agua, o también por una costura sellada (preferentemente una costura sellada de 3 mm o menos). De acuerdo con la invención, las cámaras de una bolsa multicámaras pueden estar dispuestas una encima de la otra o una al lado de la otra. Además, también son conformes a la invención las mezclas de bolsas unicamerales o multicamerales que comprenden una fase de gelatina según la invención y, separada de la misma, al menos una fase sólida, preferentemente granular, que entran en contacto por disposición, por ejemplo, plegando y fijando una bolsa, o por almacenamiento a una distancia inferior a 3 mm, por ejemplo, en una bolsa de envasado o en un dispositivo para dosificación en porciones.

Una fase pulverulenta en el sentido de la presente invención debe entenderse como una mezcla granular que está formada por una pluralidad de partículas sólidas sueltas que a su vez comprenden los denominados granos. De acuerdo con la invención, el término fase pulverulenta comprende polvos y/o gránulos de acuerdo con la siguiente definición.

Un grano es un término para los componentes particulados de polvos (los granos son las partículas sueltas y sólidas), polvos (los granos son las partículas sueltas y sólidas), gránulos (las partículas sueltas y sólidas son aglomerados de varios granos) y otras mezclas granulares. Una forma de realización preferida de la mezcla granular de la composición de la fase sólida es el polvo y/o los gránulos; cuando se menciona "polvo" o "gránulos", se incluye también que estos son también mezclas de diferentes polvos o diferentes gránulos. Por consiguiente, polvo y gránulos también se refieren a mezclas de diferentes polvos con diferentes gránulos. A su vez, dichas partículas sólidas de la mezcla granular tienen preferentemente un diámetro de partícula  $X_{50.3}$  (volumen medio) de 10 a 1500  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 200  $\mu\text{m}$  a 1200  $\mu\text{m}$ , con particular preferencia, de 600  $\mu\text{m}$  a 1100  $\mu\text{m}$ . Estos tamaños de partícula pueden determinarse mediante tamizado o utilizando un analizador granulométrico Camsizer de Retsch. La mezcla granular de la composición sólida de la presente invención, que sirve como fase sólida, preferentemente granular, se presenta preferentemente en forma de flujo libre (con particular preferencia, como polvo de flujo libre y/o gránulos de flujo libre). Así pues, el agente de la porción según la invención comprende al menos una fase sólida, preferentemente granular, de una mezcla granular de composición sólida de flujo libre, en particular un polvo, así como al menos una fase de gel tal como se ha definido con anterioridad.

Un objeto particularmente preferido de la presente invención son los detergentes lavavajillas, en particular los detergentes lavavajillas automáticos, en particular una porción de detergente, preferentemente porción de detergente lavavajillas, en particular porción de detergente lavavajillas automático, en donde el gel / la fase de gel está contenida en contacto directo, por ejemplo, en una cámara, con la al menos una fase sólida.

Además, se prefiere que la al menos una fase sólida, preferentemente granular, y el gel estén en contacto directo entre sí. En este caso, no debe haber ninguna interacción negativa entre la fase sólida y la fase de gel. Por ausencia de interacción negativa se entiende, por ejemplo, que no pasen ingredientes o disolventes de una fase a la otra o que la estabilidad, en particular la estabilidad de almacenamiento, preferentemente a 4 semanas y 30 °C de temperatura de almacenamiento, y/o la estética del producto se vean perjudicadas de algún modo, por ejemplo, por un cambio de color, la formación de bordes de acción húmeda, un límite borroso entre las dos fases o similares.

Sorprendentemente, se ha demostrado que este objetivo puede alcanzarse formulando una fase de gel, preferentemente una fase de gel dimensionalmente estable, que comprende al menos una amina polialcoxilada, preferentemente en una cantidad del 1 al 15 % en peso, que se combina con una mezcla granular de una composición sólida, en particular una fase pulverulenta. Es especialmente conveniente que la mezcla granular de una composición sólida, en particular la fase pulverulenta, fluya libremente, ya que, como resultado del proceso, puede conseguirse un llenado más específico del revestimiento soluble en agua, en particular cuando se rellena una cavidad producida por termoformado. Además, el aspecto visual de la mezcla granular de una composición sólida, en particular el polvo, puede modificarse mejor en comparación con una pastilla comprimida, en particular las diferencias de textura, como partículas gruesas y finas, así como partículas o zonas con diferentes colores, en conjunto o como motas coloreadas, pueden así utilizarse para mejorar un aspecto visualmente atractivo. La mezcla granular de la composición sólida, en particular el polvo, también ofrece una solubilidad mejorada en comparación con los comprimidos, incluso sin la adición de agentes desintegrantes.

Especialmente en las porciones monofásicas multifásicas según la invención con al menos una fase sólida, es importante que el gel sea dimensionalmente estable para que se produzcan el menor número posible de interacciones entre las fases sólida y de gel.

La al menos una fase sólida, preferentemente granular, de la presente invención comprende una mezcla granular de una composición sólida, en particular está presente en forma pulverulenta y de flujo libre. La composición lavavajillas

según la invención, en particular la composición lavavajillas automática, comprende así al menos una fase sólida en polvo y de flujo libre, y al menos una fase de gel que comprende al menos una sal de zinc soluble en agua, en particular sulfato de zinc y/o acetato de zinc, en particular acetato de zinc, y al menos un alcohol polivinílico, al menos PVOH y/o derivados del mismo, de particular preferencia, al menos PVOH, y glicerol como agente gelificante.

5 La fluidez de una mezcla granular, en particular de un sólido pulverulento, de la fase pulverulenta, preferentemente el polvo y/o los gránulos, se refiere a su capacidad para fluir libremente bajo su propio peso. La fluidez se determina midiendo el tiempo de flujo de 1000 ml de detergente para lavavajillas, en particular de detergente lavavajillas automático en polvo, a partir de un embudo de prueba de flujo normalizado con una salida de 16,5 mm de diámetro, que se cierra inicialmente en su dirección de salida, midiendo el tiempo para el flujo completo de la mezcla granular, en particular de la fase pulverulenta, preferentemente del polvo y/o de los gránulos, por ejemplo, del polvo después de abrir la salida y comparándolo con la velocidad de salida (en segundos) de una arena de prueba estándar cuya velocidad de salida se define como 100 %. La mezcla de arena definida para calibrar el aparato de goteo es arena de mar seca. Se utiliza arena de mar con un diámetro de partículas de 0,4 a 0,8 mm, disponible por ejemplo, en Carl Roth, Alemania Nº CAS [14808–60–7]. Para el secado, la arena de mar se seca durante 24 horas a 60 °C en un armario de secado sobre una placa a una altura máxima de capa de 2 cm antes de la medición.

10 20 Las formas de realización preferidas de las fases sólidas según la invención tienen un ángulo de reposo/ángulo de caída de 26 a 35, de 27 a 34, de 28 a 33, en las que el ángulo de caída se determina según el método mencionado a continuación después de 24 h tras la producción de la mezcla granular de la composición sólida, en particular la fase sólida pulverulenta, preferentemente el polvo y/o los gránulos y el almacenamiento a 20 °C. Tales ángulos de reposo tienen la ventaja de que el llenado de las cavidades con la al menos una fase sólida puede llevarse a cabo de forma comparativamente rápida y precisa.

25 30 35 Para determinar el ángulo de reposo de al menos una fase sólida, preferentemente granular, se suspende en línea recta en un soporte una tolva de polvo con una capacidad de 400 ml y una salida de 25 mm de diámetro. La tolva se mueve hacia arriba a una velocidad de 80 mm/min mediante una rueda moleteada accionada manualmente, de modo que la mezcla granular, en particular la fase pulverulenta, preferentemente el polvo y/o los gránulos, por ejemplo, el polvo, gotea hacia fuera. Se forma así el llamado cono de vertido. La altura y el diámetro del cono se determinan para cada una de las fases sólidas. El ángulo de reposo se calcula a partir del cociente de la altura del cono de reposo y el diámetro del cono de reposo \* 100.

40 45 50 Son particularmente adecuadas tales mezclas granulares de una composición sólida, en particular tales fases pulverulentas, preferentemente los polvos y/o gránulos, por ejemplo, los polvos que tienen una fluidez en % con respecto al material de prueba estándar antes mencionado superior al 40 %, preferentemente superior al 50 %, en particular superior al 55 %, con particular preferencia, superior al 60 %, de particular preferencia, entre el 63 % y el 80 %, por ejemplo, entre el 65 % y el 75 %. Son particularmente adecuadas las mezclas granulares de composición sólida, en particular los polvos y/o gránulos, que tienen una fluidez en % con respecto al material de prueba estándar antes mencionado superior al 40 %, preferentemente superior al 45 %, en particular superior al 50 %, de especial preferencia, superior al 55 %, de particular preferencia, superior al 60 %, realizándose la medición de la fluidez 24 h después de la producción del polvo y el almacenamiento a 20 °C.

55 60 65 Valores inferiores para la fluidez son más bien inadecuados, ya que desde el punto de vista de la ingeniería de procesos es necesaria una dosificación exacta de la mezcla granular, en particular de la fase pulverulenta, preferentemente del polvo y/o de los gránulos, por ejemplo, del polvo. En particular, los valores superiores al 50 %, especialmente superiores al 55 %, preferentemente superiores al 60 % (en donde la medición de la dosificabilidad se realiza 24 h después de la producción del polvo y el almacenamiento a 20 °C) han demostrado ser ventajosos, ya que la buena capacidad de dosificación de las mezclas granulares, especialmente de las fases pulverulentas, preferentemente del polvo y/o los gránulos, por ejemplo, del polvo, da lugar a solo ligeras fluctuaciones en la cantidad dosificada o la composición. La dosificación más precisa conduce a una salida constante del producto, evitando así pérdidas económicas debidas a la sobredosificación. Además, es ventajoso que las mezclas granulares, en particular la fase pulverulenta, preferentemente el polvo y/o los gránulos, por ejemplo, el polvo, puedan dosificarse fácilmente, con lo que se consigue un proceso de dosificación más rápido. Además, esta buena fluidez facilita evitar que la mezcla granular, en particular la fase pulverulenta, preferentemente el polvo y/o los gránulos, por ejemplo, el polvo, penetre en la parte del revestimiento hidrosoluble destinada a producir la costura sellada y, por lo tanto, debe permanecer lo más libre posible de gránulos, en particular libre de polvo.

70 La mezcla granular de la composición sólida de la presente invención, que sirve como fase sólida, preferentemente granular, se presenta preferentemente en forma de flujo libre (con particular preferencia, como polvo de flujo libre y/o gránulos de flujo libre). El agente de la porción según la invención comprende así al menos una fase sólida, preferentemente granular, de una mezcla granular de composición sólida de flujo libre, en particular un polvo, y al menos una fase de gel previamente definida.

75 80 85 El detergente lavavajillas según la invención, en particular el detergente lavavajillas automático, comprende preferentemente al menos un tensioactivo. Este tensioactivo se selecciona del grupo de los tensioactivos aniónicos, no iónicos y catiónicos. El detergente lavavajillas según la invención, en particular el detergente lavavajillas automático, también puede comprender mezclas de varios tensioactivos seleccionados del mismo grupo. De

acuerdo con la invención, la al menos una fase sólida, preferentemente granular y/o el gel comprenden al menos un tensioactivo. Es posible que solo la al menos una fase sólida, preferentemente granular, o solo el gel comprenda al menos un tensioactivo. Si ambas fases comprenden un tensioactivo, se trata preferentemente de tensioactivos diferentes. Sin embargo, también es posible que las fases sólida y de gel comprendan el mismo tensioactivo o los

5 mismos tensioactivos. Al menos una fase sólida y/o gel según la invención contiene preferentemente al menos un tensioactivo no iónico. Todos los tensioactivos no iónicos conocidos por el experto pueden utilizarse como tensioactivos no iónicos. Preferentemente, se utilizan tensioactivos no iónicos poco espumantes, en particular tensioactivos no iónicos alcoxilados, en particular etoxilados, poco espumantes, como glicósidos de alquilo, ésteres de alquilo de ácidos grasos alcoxilados, preferentemente etoxilados o etoxilados y propoxilados, amidas de polihidroxíacidos grasos u óxidos de amina. Los tensioactivos no iónicos especialmente preferidos se especifican con más detalle a continuación.

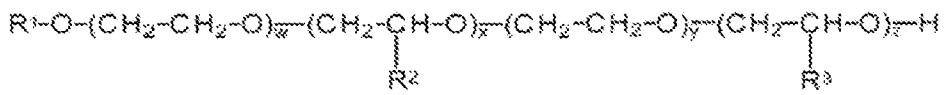
10 Los etoxilatos de alcohol preferidos tienen una distribución de homólogos reducida (etoxilatos de intervalo reducido, NRE). Además de estos tensioactivos no iónicos, también pueden utilizarse alcoholes grasos con más de 12 OE.

15 Ejemplos de ello son los alcoholes grasos de sebo con 14 OE, 25 OE, 30 OE o 40 OE.

20 Con especial preferencia, se utilizan niotensioactivos etoxilados obtenidos a partir de monohidroxialcanoles C<sub>6-20</sub> o alquilfenoles C<sub>6-20</sub> o alcoholes grasos C<sub>16-20</sub> y más de 12 moles, preferentemente más de 15 moles y, en particular, más de 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Un niotensioactivo particularmente preferido se obtiene a partir de un alcohol graso de cadena lineal con 16 a 20 átomos de carbono (alcohol C<sub>16-20</sub>), preferentemente un alcohol cis y al menos 12 moles, preferentemente al menos 15 moles y en particular al menos 20 moles de óxido de etileno. Entre ellos, se prefieren especialmente los denominados "etoxilatos de intervalo estrecho".

25 Los tensioactivos que se utilizan preferentemente proceden de los grupos de los niotensioactivos alcoxilados, en particular los alcoholes primarios etoxilados y las mezclas de estos tensioactivos con tensioactivos estructuralmente más complejos, como los tensioactivos de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno ((PO/EO/PO)). Estos tensioactivos (PO/EO/PO) también se caracterizan por un buen control de la espuma.

30 En el contexto de la presente invención, los tensioactivos de baja formación de espuma que tienen unidades alternas de óxido de etileno y óxido de alquieno han demostrado ser tensioactivos especialmente preferidos. Entre estos, se prefieren de nuevo los tensioactivos con bloques OE–OP–OE–OP, en donde de uno a diez grupos OE o OP están unidos entre sí antes de que les siga un bloque de los otros grupos respectivos. Aquí se prefieren tensioactivos no iónicos de la fórmula general



35 en donde R<sup>1</sup> es un radical alquilo o alquenilo C<sub>6-24</sub> de cadena lineal o ramificada, saturado o insaturado o poliinsaturado; cada grupo R<sup>2</sup> o R<sup>3</sup> se selecciona independientemente entre –CH<sub>3</sub>, –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, –CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>, –CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y los índices w, x, y, z son independientemente números enteros de 1 a 6.

40 Los tensioactivos nitrogenados preferidos de la fórmula anterior pueden prepararse por métodos conocidos a partir de los correspondientes alcoholes R<sup>1</sup>–OH y óxido de etileno u óxido de alquieno. El residuo R<sup>1</sup> de la fórmula anterior puede variar en función del origen del alcohol. Si se utilizan fuentes nativas, el residuo R<sup>1</sup> tiene un número par de átomos de carbono y suele ser no ramificado, por lo que se prefieren los residuos lineales de alcoholes de origen nativo con 12 a 18 átomos de carbono, por ejemplo, de coco, palma, grasa de sebo o alcohol olefílico. Los alcoholes accesibles a partir de fuentes sintéticas son, por ejemplo, los alcoholes de Guerbet o los radicales ramificados de metilo o lineales y ramificados de metilo en la posición 2, ya que suelen estar presentes en los radicales de oxoalcohol. Independientemente del tipo de alcohol utilizado para producir los niotensioactivos contenidos en los agentes, se prefieren los niotensioactivos en donde R<sup>1</sup> en la fórmula anterior representa un radical alquilo con 6 a 24, preferentemente 8 a 20, con particular preferencia, 9 a 15 y especialmente 9 a 11 átomos de carbono.

55 Además del óxido de propileno, el óxido de butileno es particularmente adecuado como unidad de óxido de alquieno, que está contenida alternativamente con la unidad de óxido de etileno en los niotensioactivos preferidos. Sin embargo, también son adecuados otros óxidos de alquieno en donde R<sup>2</sup> o R<sup>3</sup> se seleccionan independientemente entre –CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub> o –CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Preferentemente, se utilizan niotensioactivos de la fórmula anterior en donde R<sup>2</sup> o R<sup>3</sup> es un radical –CH<sub>3</sub>, w y x independientemente entre sí son valores de 3 o 4 e y z independientemente entre sí son valores de 1 o 2.

60 Otros tensioactivos no iónicos de la fase sólida utilizados preferentemente son tensioactivos no iónicos de la fórmula general R<sup>1</sup>O(AlkO)<sub>x</sub>M(OAlk)<sub>y</sub>OR<sup>2</sup>, en donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente entre sí un radical alquilo ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, opcionalmente hidroxilado, que tiene de 4 a 22 átomos de carbono; Alk representa un radical alquilo ramificado o no ramificado que tiene de 2 a 4 átomos de carbono; x e y representan independientemente entre sí valores comprendidos entre 1 y 70; y M representa un radical alquilo del grupo formado por CH<sub>2</sub>, CHR<sup>3</sup>, CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, CH<sub>2</sub>CHR<sup>3</sup> y CHR<sup>3</sup>CHR<sup>4</sup>, en donde R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan independientemente

entre sí un radical alquilo ramificado o no ramificado, saturado o insaturado que tiene de 1 a 18 átomos de carbono.

Se prefieren aquí los tensioactivos no iónicos de la fórmula general  $R^1-CH(OH)CH_2-O(CH_2CH_2O)_xCH_2CHR(OCH_2CH_2)_y-CH_2CH(OH)-R^2$ , en donde  $R$ ,  $R^1$  y  $R^2$  representan independientemente entre sí un radical alquilo o un radical alquenilo que tiene de 6 a 22 átomos de carbono;  $x$  e  $y$  representan independientemente entre sí valores comprendidos entre 1 y 40.

Se prefieren en particular los compuestos de la fórmula general  $R^1-CH(OH)CH_2-O(CH_2CH_2O)_xCH_2CHR(OCH_2CH_2)_y-O-CH_2CH(OH)-R^2$ , en donde  $R$  es un radical alquilo lineal saturado que tiene de 8 a 16 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 14 átomos de carbono, y  $n$  y  $m$ , independientemente entre sí, tienen valores de 20 a 30. Los compuestos correspondientes pueden obtenerse, por ejemplo, haciendo reaccionar díoles de alquilo  $HO-CHR-CH_2-OH$  con óxido de etileno, seguido de reacción con un epóxido de alquilo para cerrar las funciones OH libres y formar un éter dihidroxi.

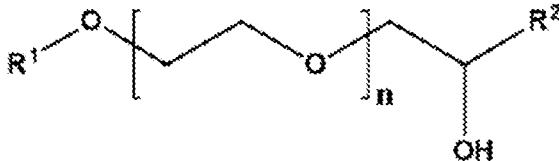
Los tensioactivos no iónicos preferidos son los de fórmula general  $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(AO)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$ , en donde

- $R^1$  es un radical de cadena lineal o ramificada, saturado o alquilo o alquenilo  $C_{6-24}$  mono- o poliinsaturado;
- $R^2$  es hidrógeno o un radical hidrocarbonado lineal o ramificado que contiene de 2 a 26 átomos de carbono;
- $A$ ,  $A'$ ,  $A''$  y  $A'''$  representan independientemente entre sí un radical del grupo formado por  $-CH_2CH_2$ ,  $-CH_2CH_2-CH_2$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)$ ,
- $w$ ,  $x$ ,  $y$  y  $z$  representan valores comprendidos entre 0,5 y 120, pudiendo  $x$ ,  $y$  o  $z$  ser también 0,
- $w$ ,  $x$ ,  $y$  y  $z$  representan valores entre 0,5 y 120, por lo que  $x$ ,  $y$  o  $z$  también pueden ser 0.

La adición de los citados tensioactivos no iónicos de la fórmula general  $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(AO)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$ , en lo sucesivo también denominado "éter mixto hidroxilado", el rendimiento de limpieza de los preparados según la invención puede mejorarse sorprendentemente de forma significativa, tanto en comparación con los sistemas sin tensioactivos como en comparación con los sistemas que contienen tensioactivos no iónicos alternativos, por ejemplo, del grupo de los alcoholes grasos polialcoxilados.

Mediante el uso de estos tensioactivos no iónicos con uno o más grupos hidroxilo libres en uno o ambos radicales alquilo terminales, puede mejorarse significativamente la estabilidad de las enzimas contenidas en los detergentes según la invención, preferentemente detergentes lavavajillas, en particular detergentes lavavajillas automáticos.

Se prefieren, en particular, los niotensioactivos poli(oxialquilados) con capuchón terminal que, según la fórmula siguiente



además de un radical  $R^1$ , que representa radicales hidrocarbonados lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos que tienen de 2 a 30 átomos de carbono, preferentemente que tienen de 4 a 22 átomos de carbono, tienen además un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático  $R^2$  que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, en donde  $n$  representa valores comprendidos entre 1 y 90, preferentemente valores comprendidos entre 10 y 80 y en particular valores comprendidos entre 20 y 60. Se prefieren especialmente los tensioactivos de la fórmula anterior en donde  $R^1$  es  $C_7$  a  $C_{13}$ ,  $n$  es un número entero comprendido entre 16 y 28 y  $R^2$  es  $C_8$  a  $C_{12}$ .

Se prefieren especialmente los tensioactivos de la fórmula  $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$ , en donde  $R^1$  representa un radical hidrocarbonado alifático lineal o ramificado que tiene de 4 a 18 átomos de carbono o mezclas de los mismos,  $R^2$  representa un radical hidrocarbonado lineal o ramificado que tiene de 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y  $x$  representa valores comprendidos entre 0,5 y 1,5 e  $y$  un valor de al menos 15.

El grupo de estos tensioactivos no iónicos incluye, por ejemplo, los éteres de alcoholes grasos  $C_{2-26}(PO)_1-(OE)_{15-40}-2$ -hidroxialquilos, en particular también los éteres de alcoholes grasos  $C_{8-10}(PO)_1-(OE)_{22-2}$ -hidroxidecílicos.

Particularmente preferidos son también los poli(oxialquilados) niotensioactivos de la fórmula  $R^1O[CH_2CH_2O]_x[CH_2CH(R^3)O]_yCH_2CH(OH)R^2$ , en donde  $R^1$  y  $R^2$ , independientemente entre sí, representan un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado, con 2 a 26 átomos de carbono,  $R^3$ , independientemente entre sí, se selecciona entre  $-CH_3$  es un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado que tiene de 2 a 26 átomos de carbono,  $R^3$  se selecciona independientemente entre  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH_2-CH_3$ ,  $-CH(CH_3)_2$ , pero preferentemente es  $-CH_3$ , y  $x$  y  $y$  son independientemente valores comprendidos entre 1 y 32, siendo particularmente preferidos los niotensioactivos con  $R^3 = -CH_3$  y valores para  $x$  de 15 a 32 y para  $y$  de 0,5 y 1,5.

Otros niotensioactivos preferentemente utilizables son los niotensioactivos poli(oxialquilados) con capuchón terminal de la fórmula  $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]OR^2$  en donde  $R^1$  y  $R^2$  representan lineales o ramificados, saturados o insaturados radicales hidrocarbonados alifáticos o aromáticos que tengan de 1 a 30 átomos de carbono,  $R^3$  representa H o un radical metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x representa

5 valores comprendidos entre 1 y 30, k y j representan valores comprendidos entre 1 y 12, preferentemente entre 1 y 5. Si el valor x > 2, cada  $R^3$  de la fórmula anterior  $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]OR^2$  puede ser diferente.  $R^1$  y  $R^2$  son preferentemente radicales de hidrocarburos lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, que tienen de 6 a 22 átomos de carbono, siendo especialmente preferibles los radicales que tienen de 8 a 18 átomos de carbono. H,  $-CH_3$  o  $-CH_2CH_3$  son particularmente preferidos para el radical  $R^3$ . Los valores

10 particularmente preferidos para x están en el intervalo de 1 a 20, especialmente de 6 a 15.

Como se ha descrito con anterioridad, cada  $R^3$  en la fórmula anterior puede ser diferente si x > 2. Esto permite variar la fracción de óxido de alquíleno entre corchetes. Esto permite variar la fracción de óxido de alquíleno en el corchete.

15 Por ejemplo, si x es 3, el residuo  $R^3$  puede seleccionarse para formar unidades de óxido de etileno ( $R^3=H$ ) u óxido de propileno ( $R^3=CH_3$ ), que pueden unirse en cualquier orden, por ejemplo, (OE)(PO)(OE), (OE)(OE)(PO), (OE)(OE)(OE), (PO)(OE)(PO), (PO)(PO)(PO)(OE) y (PO)(PO)(PO). El valor 3 para x se ha seleccionado aquí como ejemplo y puede ser ciertamente mayor, por lo que la gama de variación aumenta con el incremento de los valores de x e incluye, por ejemplo, un gran número de grupos (OE) combinados con un pequeño número de grupos (PO), o viceversa.

20 Particularmente preferidos son los alcoholes poli(oxialquilados) de tapón terminal de la fórmula anterior que tienen valores de k = 1 y j = 1, de modo que la fórmula anterior se simplifica a  $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$ . En esta última fórmula,  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son como se han definido con anterioridad y x representa números de 1 a 30, preferentemente de 1 a 20 y, en particular, de 6 a 18. Se prefieren especialmente los tensioactivos en donde los radicales  $R^1$  y  $R^2$  tienen de 9 a 14 átomos de carbono,  $R^3$  representa H y x asume valores de 6 a 15. Por último, han resultado especialmente eficaces los tensioactivos no iónicos de la fórmula general  $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$ , en donde

25 -  $R^1$  representa un radical alquilo o alquenilo de cadena lineal o ramificada, saturado o mono o poliinsaturado de C 6-24;

30 -  $R^2$  representa un radical hidrocarbonado lineal o ramificado que tiene de 2 a 26 átomos de carbono;

- A representa un radical del grupo formado por  $CH_2CH_2$ ,  $CH_2CH_2CH_2$ ,  $CH_2CH(CH_3)$ , preferentemente  $CH_2CH_2$ , y - w representa valores comprendidos entre 1 y 120, preferentemente entre 10 y 80, en particular entre 20 y 40.

35 El grupo de estos tensioactivos no iónicos incluye, por ejemplo, los éteres de alcoholes grasos  $C_{4-22}(OE)_{10-80}-2$ -hidroxialquilos, en particular también los éteres de alcoholes grasos  $C_{8-12}(OE)_{22-2}$ -hidroxidecílicos y los éteres de alcoholes grasos  $C_{4-22}(OE)_{40-80}-2$ -hidroxialquilos.

40 Preferentemente, el al menos un sólido y/o el gel contiene al menos un tensioactivo no iónico, preferentemente un tensioactivo no iónico del grupo de los éteres mixtos hidroxilados, en donde la proporción en peso del tensioactivo no iónico en el peso total del gel es preferentemente del 0,5 % al 30 % en peso, preferentemente del 5 % al 25 % en peso y en particular del 10 % al 20 % en peso.

45 En otra forma de realización preferida, el tensioactivo no iónico de la fase sólida y/o de gel se selecciona entre tensioactivos no iónicos de la fórmula general  $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$ , en donde  $R^1$  y  $R^2$  representan independientemente un radical alquilo o un radical alquenilo que tiene de 4 a 22 átomos de carbono;  $R^3$  y  $R^4$  representan independientemente H o un radical alquilo o un radical alquenilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono; y x e y representan independientemente valores comprendidos entre 1 y 40.

50 Se prefieren en particular los compuestos de la fórmula general  $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$ , en donde  $R^3$  y  $R^4$  representan H y los índices x e y asumen valores de 1 a 40, preferentemente de 1 a 15, independientemente el uno del otro.

55 Son particularmente preferidos los compuestos de la fórmula general  $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$ , en donde los radicales  $R^1$  y  $R^2$  representan independientemente unos de otros radicales alquilo saturados que tienen de 4 a 14 átomos de carbono y los índices x e y asumen independientemente unos de otros valores de 1 a 15 y en particular de 1 a 12.

60 Se prefieren además los compuestos de fórmula general  $R^1-O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO-R^2$ , en donde uno de los radicales  $R^1$  y  $R^2$  es ramificado.

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

Las longitudes de la cadena C y los grados de etoxilación o alcoxilación de los tensioactivos indicados representan 65 valores medios estadísticos, que pueden ser un número entero o fraccionario para un producto específico. Debido a los procesos de fabricación, los productos comerciales de las fórmulas mencionadas no suelen consistir en un representante individual, sino en mezclas, lo que puede dar lugar a valores medios y, en consecuencia, a números

fraccionarios tanto para las longitudes de la cadena C como para los grados de etoxilación o alcoxilación.

Por supuesto, los tensioactivos no iónicos antes mencionados (tensioactivos no iónicos) pueden utilizarse no solo como sustancias individuales, sino también como mezclas tensioactivas de dos, tres, cuatro o más tensioactivos.

5 Se prefieren especialmente en la fase al menos sólida, preferentemente granular, los tensioactivos no iónicos que tengan un punto de fusión superior a la temperatura ambiente. Son especialmente preferidos los tensioactivos no iónicos con un punto de fusión superior a 20 °C, preferentemente superior a 25 °C, particularmente preferente entre 25 y 60 °C y especialmente entre 26,6 y 43,3 °C.

10 Los tensioactivos no iónicos adecuados que tienen puntos de fusión o ablandamiento en el intervalo de temperaturas mencionado son, por ejemplo, tensioactivos no iónicos poco espumantes que pueden ser sólidos o muy viscosos a temperatura ambiente. Si se utilizan no tensioactivos que sean muy viscosos a temperatura ambiente, es preferible que tengan una viscosidad superior a 20 Pa·s, preferentemente superior a 35 Pa·s y, en particular, superior a 40 Pa·s. También se prefieren los ni tensioactivos que tengan una consistencia cerosa a temperatura ambiente.

15 El tensioactivo no iónico, que es sólido a temperatura ambiente, tiene preferentemente unidades de óxido de propileno (PO) en la molécula. Preferentemente, dichas unidades PO representan hasta el 25 % en peso, con particular preferencia, hasta el 20 % en peso y especialmente hasta el 15 % en peso de la masa molar total del tensioactivo no iónico. Los tensioactivos no iónicos especialmente preferidos son los monohidroxialcanoles o alquilfenoles etoxilados que contienen además unidades de copolímero en bloque de polioxietileno-polioxipropileno. La parte de alcohol o alquilfenol de dichas moléculas tensioactivas representa preferentemente más del 30 % en peso, especialmente más del 50 % en peso y sobre todo más del 70 % en peso del peso molecular total de dichos tensioactivos. Los agentes preferidos se caracterizan por contener tensioactivos no iónicos etoxilados y propoxilados en donde las unidades de óxido de propileno de la molécula representan hasta un 25 % en peso, preferentemente hasta un 20 % en peso y, en particular, hasta un 15 % en peso del peso molecular total del tensioactivo no iónico.

20 Otros niotensioactivos en fase sólida particularmente preferidos con puntos de fusión por encima de la temperatura ambiente contienen 40 al 70 % de una mezcla de polímeros en bloque de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno que comprende 75 % en peso de un copolímero en bloque inverso de polioxietileno y polioxipropileno con 17 moles de óxido de etileno y 44 moles de óxido de propileno y 25 % en peso de un copolímero en bloque de polioxietileno y polioxipropileno iniciado con trimetilolpropano y que contenga 24 moles de óxido de etileno y 99 moles de óxido de propileno por mol de trimetilolpropano.

25 35 En una forma de realización preferida, la proporción en peso del tensioactivo no iónico en el peso total de la fase sólida, preferentemente granular, es del 0,1 al 20 % en peso, particularmente preferible del 0,5 al 15 % en peso, especialmente del 2,5 al 10 % en peso.

40 Todos los tensioactivos aniónicos son adecuados como tensioactivos aniónicos en los agentes.

45 50 Se caracterizan por un grupo aniónico soluble en agua, como un grupo carboxilato, sulfato o sulfonato, y un grupo alquilo lipofílico con unos 8 a 30 átomos de C. Además, la molécula puede contener grupos glicol o poliglicol éter, grupos éster, éter y amida, así como grupos hidroxilo. Los tensioactivos aniónicos adecuados se presentan preferentemente en forma de sales de sodio, potasio y amonio, así como de sales de mono-, di- y trialcanolamonio con 2 a 4 átomos de C en el grupo alcanol, pero también pueden servir como contraiones el zinc, el manganeso (II), el magnesio, el calcio o sus mezclas. Los tensioactivos aniónicos preferidos son los sulfatos de alquilo, los sulfatos de poliglicol éter de alquilo y los ácidos carboxílicos de éter con 10 a 18 átomos de C en el grupo alquilo y hasta 12 grupos éster de glicol en la molécula.

55 60 También pueden utilizarse tensioactivos catiónicos y/o anfóteros, como betáinas o compuestos de amonio cuaternario, en lugar de los tensioactivos mencionados o en combinación con ellos. Sin embargo, se prefiere no utilizar tensioactivos catiónicos y/o anfóteros.

65 De acuerdo con una forma de realización especialmente preferida, el gel contiene al menos otro tensioactivo no iónico, preferentemente en una cantidad del 0,1 al 7,5 % en peso.

70 Se prefieren especialmente los tensioactivos no iónicos mencionados con anterioridad. Los alcoxilatos de alcoholes grasos son especialmente adecuados. Se comercializan, por ejemplo, con los nombres comerciales Genapol 250, Lutensol AT 25, Brij 56 o Dehydol LS 6.

75 80 Las composiciones lavavajillas preferidas según la invención, en particular las composiciones lavavajillas automáticas, se caracterizan además porque no contienen en la al menos una fase sólida y/o en la al menos una fase de gel, en particular en la fase sólida, menos del 1,0 % en peso y en particular menos del 0,1 % en peso, preferentemente ningún tensioactivo aniónico.

85 De acuerdo con una forma de realización particularmente preferida, los detergentes lavavajillas según la invención, en particular los detergentes lavavajillas automáticos, se caracterizan porque el gel comprende menos del 1 % en

peso, en particular menos del 0,5 % en peso, en particular menos del 0,1 % en peso de tensioactivo aniónico, en cada caso en base al peso total del gel. Preferentemente, el gel está esencialmente exento de tensioactivos aniónicos. Esencialmente libre significa que el gel contiene menos del 0,05 % en peso de tensioactivo aniónico, en cada caso en base al peso total del gel.

5 En este contexto, se ha demostrado que la presencia de un 1 % en peso de tensioactivo aniónico en al menos una fase de gel provoca un peor comportamiento espumante y un peor comportamiento de aclarado de la composición global. Además, cantidades más elevadas de tensioactivos aniónicos tienen un efecto negativo sobre el curado. De acuerdo con una forma de realización particularmente preferida, el gel contiene menos del 1 % en peso, preferentemente menos del 0,5 % en peso, en particular menos del 0,05 % en peso de sales de ácidos grasos o jabones.

10 15 De acuerdo con una forma de realización particularmente preferida, la al menos una fase adicional comprende al menos uno, preferentemente varios, ingredientes que se seleccionan del grupo formado por formadores (preferentemente carbonatos, citrato, aminopolícarboxilatos, preferentemente iminodisuccinato (IDS o IDHA), MGDA y/o GLDA o sus sales, y/o agentes blanqueadores (en particular percarbonato), y/o activadores de blanqueo y/o catalizadores de blanqueo, y/o agentes protectores de la plata, y/o enzimas (preferentemente proteasa(s) y/o amilasa(s)), y/o tensioactivos no iónicos y/u otros coadyuvantes tecnológicos.

20 Puede ser ventajoso el uso de sustancias constructoras (constructores) como silicatos, silicatos de aluminio (en particular zeolitas), sales de ácidos orgánicos di- y policarboxílicos, así como mezclas de estas sustancias, preferentemente sustancias constructoras solubles en agua.

25 En una forma de realización particularmente preferida según la invención, se prescinde en gran medida o por completo del uso de fosfatos (incluidos los polifosfatos). En esta forma de realización, el agente preferentemente contiene menos de 5 % por peso, con particular preferencia, menos de 3 % por peso, especialmente menos de 1 % por peso de fosfato(s). Particularmente preferible, el agente en esta forma de realización está completamente libre de fosfato, es decir, los agentes contienen menos del 0,1 % en peso de fosfato(s).

30 Los formadores incluyen en particular carbonatos, citratos, fosfonatos, formadores orgánicos y silicatos. La proporción en peso de los formadores totales en el peso total de las composiciones según la invención es preferentemente del 15 al 80 % en peso y, en particular, del 20 al 70 % en peso.

35 Los formadores orgánicos adecuados según la invención son, por ejemplo, los ácidos policarboxílicos (policarboxilatos) que pueden utilizarse en forma de sus sales de sodio, entendiéndose por ácidos policarboxílicos aquellos ácidos carboxílicos que llevan más de una, en particular de dos a ocho funciones ácidas, preferentemente de dos a seis, en particular dos, tres, cuatro o cinco funciones ácidas en toda la molécula. Los ácidos policarboxílicos preferidos son, por lo tanto, los ácidos dicarboxílicos, los ácidos tricarboxílicos, los ácidos tetracarboxílicos y los ácidos pentacarboxílicos, en particular los ácidos di-, tri- y tetracarboxílicos. Los ácidos policarboxílicos también 40 pueden tener otros grupos funcionales, como grupos hidroxilo o amino. Se trata, por ejemplo, del ácido cítrico, el ácido adípico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido mágico, el ácido tartárico, el ácido maleico, el ácido fumárico, los ácidos azucarados (preferentemente los ácidos aldáricos, por ejemplo, el ácido galactárico y el ácido glucárico), los ácidos iminocarboxílicos, los ácidos aminocarboxílicos, en particular los ácidos aminodicarboxílicos, los ácidos aminotricarboxílicos, los ácidos aminotetra carboxílicos como el ácido nitrilotriacético (NTA), el ácido 45 glutámico-N,N-diacético (también conocido como ácido N,N-bis(carboximetil)-L-glutámico o GLDA), el ácido metilglicinediacético (MGDA) y sus derivados, así como sus mezclas. Las sales preferidas son las sales de ácidos policarboxílicos como el ácido cítrico, el ácido adípico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido tartárico, el GLDA, el MGDA y sus mezclas.

50 También son adecuados como formadores orgánicos los policarboxilatos poliméricos (polímeros orgánicos con un gran número (en particular más de diez) de funciones carboxilato en la macromolécula), los poliaspartatos, los poliacetales y las dextrinas.

55 Además de su efecto constructor, los ácidos libres suelen tener también la propiedad de un componente acidificante. En particular, cabe mencionar aquí el ácido cítrico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido glucónico y cualquier mezcla de los mismos.

60 Las composiciones lavavajillas particularmente preferidas según la invención, en particular las composiciones lavavajillas automáticas, contienen una o más sales de ácido cítrico, es decir, citratos, como uno de sus constituyentes esenciales. Estos están presentes preferentemente en una proporción del 2 al 40 % en peso, en particular del 5 al 30 % en peso, especialmente del 7 al 28 % en peso, con particular preferencia, del 10 al 25 % en peso, más preferentemente del 15 al 20 % en peso, en cada caso en base al peso total de la composición.

65 También es particularmente preferible el uso de carbonato(s) y/o carbonato(s) de hidrógeno, preferentemente carbonato(s) de metales alcalinos, con particular preferencia, carbonato sódico (sosa), en cantidades del 2 al 50 % en peso, preferentemente del 4 al 40 % en peso y, en particular, del 10 al 30 % en peso, más preferentemente del 10 al 24 % en peso, en cada caso en base al peso del agente.

Las composiciones lavavajillas particularmente preferidas según la invención, en particular las composiciones lavavajillas automáticas, se caracterizan porque contienen al menos dos formadores del grupo de los silicatos, fosfonatos, carbonatos, ácidos aminocarboxílicos y citratos, siendo la proporción en peso de estos formadores, basada en el peso total de la composición lavavajillas según la invención, en particular la composición lavavajillas automática, preferentemente del 5 al 70 % en peso, preferentemente del 15 al 60 % en peso y en particular del 20 al 50 % en peso. La combinación de dos o más formadores del grupo con anterioridad mencionado ha demostrado ser ventajosa para el rendimiento de limpieza y aclarado de las composiciones de lavado de vajilla según la invención, en particular las composiciones de lavado de vajilla automático. Además de los formadores aquí mencionados, también pueden estar presentes uno o más formadores.

Los detergentes lavavajillas preferidos, en particular los detergentes lavavajillas automáticos, se caracterizan por una combinación constructora de citrato y carbonato y/o carbonato de hidrógeno. En una forma de realización particularmente preferida según la invención, se utiliza una mezcla de carbonato y citrato, en donde la cantidad de carbonato es preferentemente del 5 al 40 % en peso, en particular del 10 al 35 % en peso, más preferentemente del 15 al 30 % en peso, y la cantidad de citrato es preferentemente del 5 al 35 % en peso, en particular del 10 al 25 % en peso, en particular del 10 al 25 % en peso, muy preferentemente del 15 al 20 % en peso, en cada caso sobre la base de la cantidad total del detergente lavavajillas, en particular del detergente lavavajillas automático, siendo la cantidad total de estos dos constituyentes preferentemente del 20 al 65 % en peso, en particular del 25 al 60 % en peso, preferentemente del 30 al 50 % en peso. Además, también pueden estar presentes uno o varios formadores adicionales.

Los detergentes lavavajillas según la invención, en particular los detergentes lavavajillas automáticos, pueden contener fosfonatos, en particular como formador adicional, cuando lo permita la normativa. Como compuesto fosfonato se utiliza preferentemente un fosfonato hidroxialcano y/o aminoalcano. Entre los fosfonatos de hidroxialcano, es especialmente importante el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP). Los fosfonatos de aminoalcano adecuados son preferentemente el fosfonato de etilendiaminotetrametileno (EDTMP), el fosfonato de dietilentriamina-pentametileno (DTPMP) y sus homólogos superiores. Los fosfonatos están presentes preferentemente en las composiciones según la invención, cuando lo permite la reglamentación, en cantidades del 0,1 al 10 % en peso, en particular en cantidades del 0,5 al 8 % en peso, más preferentemente del 2,5 al 7,5 % en peso, en cada caso en base al peso total de la composición.

El uso combinado de citrato, (hidrógeno) carbonato y fosfonato es particularmente favorecido.

Pueden utilizarse en las cantidades mencionadas. En particular, en esta combinación se utilizan cantidades del 10 al 25 % en peso de citrato, del 10 al 30 % en peso de carbonato (o carbonato de hidrógeno) y del 2,5 al 7,5 % en peso de fosfonato, cada una de ellas basada en el peso total del agente.

Otros detergentes lavavajillas especialmente preferidos, en particular los detergentes lavavajillas automáticos, se caracterizan porque, además de citrato y carbonato (de hidrógeno) y eventualmente fosfonato, contienen al menos otro formador sin fósforo. En particular, este se selecciona de entre los ácidos aminocarboxílicos, y el otro formador sin fósforo se selecciona preferentemente de entre el ácido metilglicina diacético (MGDA), el diacetato de ácido glutámico (GLDA), el diacetato de ácido aspártico (ASDA), el hidroxietilimino diacetato (HEIDA), el iminodisuccinato (IDS) y el etilendiamino disuccinato (EDDS), especialmente de entre el MGDA y el GLDA. Una combinación particularmente preferida es, por ejemplo, citrato, (hidrógeno) carbonato y MGDA y posiblemente fosfonato.

El porcentaje en peso del otro formador sin fósforo, en particular el MGDA y/o el GLDA, es preferentemente del 0 al 40 % en peso, en particular del 5 al 30 % en peso, especialmente del 7 al 25 % en peso. Se prefiere especialmente el uso de MGDA o GLDA, en particular MGDA, en forma de gránulos. Son ventajosos los gránulos de MGDA que contengan la menor cantidad de agua posible y/o tengan una higroscopidad (absorción de agua a 25 °C, presión normal) inferior a la del polvo no granulado. Se ha comprobado que la combinación de al menos tres, en particular de al menos cuatro, formadores del grupo antes mencionado es ventajosa para la eficacia de limpieza y aclarado de los detergentes para lavavajillas según la invención, en particular los detergentes para lavavajillas automáticos. También pueden incluirse otros formadores.

Los policarboxilatos poliméricos también son adecuados como materiales de andamiaje orgánico, son por ejemplo, las sales de metales alcalinos del ácido poliacrílico o del ácido polimetacrílico, por ejemplo, aquellos con una masa molecular relativa de 500 a 70.000 g/mol. Los polímeros adecuados son, en particular, los poliacrilatos, que tienen preferentemente una masa molecular de 1000 a 20.000 g/mol. Debido a su solubilidad superior, los poliacrilatos de cadena corta de este grupo, que tienen masas moleculares de 1100 a 10000 g/mol, y con particular preferencia, de 1200 a 5000 g/mol, pueden ser favorecidos de nuevo.

El contenido de policarboxilatos (homo)poliméricos en los agentes limpiadores según la invención, preferentemente detergentes lavavajillas, en particular detergentes lavavajillas automáticos, es preferentemente del 0,5 al 20 % en peso, preferentemente del 2 al 15 % en peso y en particular del 4 al 10 % en peso.

Las composiciones lavavajillas según la invención, en particular las composiciones lavavajillas automáticas, pueden

contener además silicatos estratificados cristalinos de la fórmula general  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , en donde M representa sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 22, preferentemente de 1,9 a 4, siendo valores particularmente preferidos para x 2, 3 o 4, e y es un número de 0 a 33, preferentemente de 0 a 20. También pueden utilizarse silicatos de sodio amorfos con un módulo  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  de 1:2 a 1:3,3, preferentemente de 1:2 a 1:2,8 y en particular de 1:2 a 1:2,6, que preferentemente se retardan en solución y tienen propiedades de lavado secundarias.

Además de los materiales formadores mencionados con anterioridad, los detergentes lavavajillas, en particular los detergentes lavavajillas automáticos, pueden contener también hidróxidos de metales alcalinos. Estos portadores alcalinos se utilizan preferentemente solo en pequeñas cantidades en los detergentes lavavajillas, en particular en los detergentes lavavajillas automáticos, y en particular en la al menos una fase de gel, preferentemente en cantidades inferiores al 10 % en peso, preferentemente inferiores al 6 % en peso, preferentemente inferiores al 5 % en peso, con particular preferencia, entre el 0,1 y el 5 % en peso y en particular entre el 0,5 y el 5 % en peso, en cada caso en base al peso total del detergente lavavajillas, en particular del detergente lavavajillas automático. Los detergentes alternativos según la invención, preferentemente los detergentes lavavajillas, en particular los detergentes lavavajillas automáticos, no contienen hidróxidos de metales alcalinos.

Como componente adicional, los detergentes lavavajillas según la invención, en particular los detergentes lavavajillas automáticos, contienen preferentemente enzima(s) en la al menos una fase sólida y/o en la al menos una fase de gel. Se trata en particular de proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas, perhidrolasas u oxidoreductasas, y preferentemente mezclas de las mismas. En principio, estas enzimas son de origen natural; a partir de las moléculas naturales, a partir de las siguientes enzimas para su uso en detergentes lavavajillas, en particular detergentes lavavajillas automáticos, se dispone de variantes mejoradas, que se utilizan preferentemente en consecuencia. Las composiciones lavavajillas según la invención, en particular las composiciones lavavajillas automáticas, contienen preferentemente enzimas en cantidades totales de  $1 \times 10^{-6}$  % en peso a 5 % en peso en base a proteína activa. La concentración de proteína puede determinarse mediante métodos conocidos, por ejemplo, el método BCA o el método Biuret.

Entre las proteasas, se prefieren las de tipo subtilisina. Ejemplos de ellas son las subtilisinas BPN' y Carlsberg, así como sus formas avanzadas, la proteasa PB92, las subtilisinas 147 y 309, la proteasa alcalina de *Bacillus latus*, la subtilisina DY y las enzimas termitasa, proteinasa K y las proteasas TW3 y TW7, que se clasifican como subtilisinas pero ya no como subtilisinas en sentido estricto.

Ejemplos de amilasas que pueden utilizarse según la invención son las  $\alpha$ -amilasas de *Bacillus licheniformis*, de *B. amyloliquefaciens*, de *B. stearothermophilus*, de *Aspergillus niger* y *A. oryzae*, así como los desarrollos posteriores de las amilasas mencionadas que se han mejorado para su uso en detergentes lavavajillas, en particular detergentes lavavajillas automáticos. Además, cabe destacar a estos efectos la  $\alpha$ -amilasa de *Bacillus sp. A 7-7* (DSM 12368) y la ciclodextrina glucanotransferasa (CGTasa) de *B. agaradherens* (DSM 9948).

También pueden utilizarse lipasas o cutinasas según la invención, en particular debido a sus actividades de limpieza de triglicéridos, pero también para producir perácidos in situ a partir de precursores adecuados. Estos incluyen, por ejemplo, las lipasas originalmente obtenibles de *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) o lipasas más desarrolladas, en particular aquellas con el intercambio de aminoácidos en las posiciones D96LT213R y/o N233R, con particular preferencia, todos los intercambios D96L, T213R y N233R.

También pueden utilizarse enzimas que se resumen bajo el término hemicelulasas. Se trata, por ejemplo, de mananasas, xantano liasas, pectina liasas (= pectinasas), pectina esterasas, pectato liasas, xiloglucanasas (= xilananas), pululananasas y  $\beta$ -glucanasas.

De acuerdo con la invención, pueden utilizarse oxidoreductasas, por ejemplo, oxidasas, oxigenasas, catalasas, peroxidásas, como halo-, cloro-, bromo-, lignina-, glucosa- o manganeso-peroxidásas, dioxygenasas o lacasas (fenoloxidásas, polifenoloxidásas) para aumentar el efecto blanqueador. Ventajosamente, también se añaden preferentemente compuestos orgánicos, de particular preferencia, aromáticos, que interactúan con las enzimas para aumentar la actividad de las oxidoreductasas en cuestión (potenciadores) o para garantizar el flujo de electrones (mediadores) en caso de potenciales redox muy diferentes entre las enzimas oxidantes y la suciedad. Una proteína y/o enzima puede protegerse contra daños como la inactivación, la desnaturización o la descomposición, por ejemplo, mediante influencias físicas, oxidación o escisión proteolítica, en particular durante el almacenamiento. Si las proteínas y/o enzimas se obtienen por vía microbiana, es particularmente preferible la inhibición de la proteólisis, especialmente si los agentes también contienen proteasas. Detergentes para lavavajillas, en particular detergentes lavavajillas automáticos pueden contener estabilizadores para este fin; la provisión de tales agentes representa una forma de realización preferida de la presente invención.

Por lo general, las proteasas y amilasas activas para la purificación no se suministran en forma de proteína pura, sino en forma de preparados estabilizados, almacenables y transportables. Estas preparaciones prefabricadas incluyen, por ejemplo, las preparaciones sólidas obtenidas por granulación, extrusión o liofilización o, particularmente en el caso de agentes líquidos o gelatinosos, soluciones de las enzimas, preferentemente lo más concentradas posible, bajas en agua y/o mezcladas con estabilizantes u otros agentes auxiliares.

Alternativamente, las enzimas para el al menos un sólido y/o el gel pueden encapsularse, 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 como en un gel solidificado o en las del tipo núcleo-cápsula, en las que un núcleo que contiene enzimas está recubierto con una capa protectora impermeable al agua, al aire y/o a los productos químicos. También pueden aplicarse ingredientes activos adicionales, como estabilizantes, emulsionantes, pigmentos, agentes blanqueadores o colorantes, en capas superpuestas. Tales cápsulas se aplican utilizando métodos conocidos per se, por ejemplo, mediante granulación por agitación o laminación o en procesos de lecho fluido. Ventajosamente, tales granulados, por ejemplo, mediante la aplicación de formadores de película poliméricos, son poco polvorrientos y estables en el almacenamiento debido al recubrimiento.

También es posible ensamblar dos o más enzimas para que un solo gránulo tenga varias actividades enzimáticas.

Como se desprende de lo anterior, la proteína enzimática constituye solo una fracción del peso total de los preparados enzimáticos convencionales. Los preparados de proteasa y amilasa utilizados según la invención contienen entre 1 y 40 % en peso, preferentemente entre 2 y 30 % en peso, con particular preferencia, entre 3 y 25 % en peso de la proteína enzimática. Se da preferencia en particular a tales detergentes para lavavajillas, especialmente los detergentes lavavajillas automáticos.

Detergentes lavavajillas que, basándose en su peso total, contienen del 0,1 al 12 % en peso, preferentemente del 0,2 al 10 % en peso y, en particular, del 0,5 al 8 % en peso de los respectivos preparados enzimáticos.

Además de los ingredientes enumerados hasta ahora, el al menos un sólido y/o el gel del detergente lavavajillas según la invención, en particular el detergente lavavajillas automático, puede contener otros ingredientes. Estos incluyen, por ejemplo, tensioactivos aniónicos, catiónicos y/o anfóteros, agentes blanqueadores, activadores de blanqueo, catalizadores de blanqueo, otros disolventes, espesantes, agentes secuestrantes, electrolitos, inhibidores de la corrosión, en particular inhibidores de la plata, inhibidores de la corrosión del vidrio, inhibidores de la espuma, colorantes, fragancias (especialmente en al menos una fase sólida), aditivos para mejorar el drenaje y el secado, para ajustar la viscosidad, para la estabilización, estabilizadores UV, conservantes, agentes antimicrobianos (desinfectantes), ajustadores del pH en cantidades que normalmente no superen el 5 % en peso.

Como disolvente adicional, los agentes según la invención contienen preferentemente al menos una alcanolamina. La alcanolamina se selecciona preferentemente del grupo que consiste en mono-, di-, trietanol- y -propanolamina y mezclas de los mismos. La alcanolamina está presente preferentemente en las composiciones según la invención en una cantidad del 0,5 al 10 % en peso, en particular en una cantidad del 1 al 6 % en peso. En detergentes lavavajillas preferidos, en particular detergentes lavavajillas automáticos, el gel está sustancialmente libre de alcanolamina, es decir, el gel contiene menos del 1 % en peso, en particular menos del 0,5 % en peso, preferentemente menos del 0,1 % en peso, más preferentemente menos del 0,05 % en peso de alcanolamina y la alcanolamina solo está presente en la al menos una fase sólida.

Además de las sales de zinc mencionadas, las polietileniminas, como las disponibles bajo el nombre Lupasol® (BASF), pueden utilizarse preferentemente como inhibidores de la corrosión del vidrio en una cantidad del 0 al 5 % en peso, en particular del 0,01 al 2 % en peso.

Los polímeros adecuados como aditivos son, en particular, la sal Na de copolímero de ácido maleico y ácido acrílico (por ejemplo, Sokalan® CP 5 de BASF, Ludwigshafen (Alemania)), la sal Na de ácido poliacrílico modificado (por ejemplo, Sokalan® CP 10 de BASF, Ludwigshafen (Alemania)), sal Na de policarboxilato modificado (por ejemplo, Sokalan® HP 25 de BASF, Ludwigshafen (Alemania)), óxido de polialquíleno, heptametiltrisiloxano modificado (por ejemplo, Silwet® L-77 de BASF, Ludwigshafen (Alemania)), óxido de polialquíleno, heptametiltrisiloxano modificado (por ejemplo, Silwet® L-7608 de BASF, Ludwigshafen (Alemania)) y poliéster siloxanos (copolímeros de polimetilsiloxanos con segmentos de óxido de etileno/óxido de propileno (bloques de poliéster)), preferentemente poliéster siloxanos lineales solubles en agua con bloques de poliéster terminales como Tegopren® 5840, Tegopren® 5843, Tegopren® 5847, Tegopren® 5851, Tegopren® 5863 o Tegopren® 5878 de Evonik, Essen (Alemania). Son sustancias formadoras adecuadas, en particular, la sal Na del ácido poliaspártico, la cocosalquilacetamida de triacetato de etilendiamina (por ejemplo, Rewopol® CHT 12 de Evonik, Essen (Alemania)), la sal tri-Na del ácido metilglicindiacético y el ácido acetofosfónico. Las mezclas con aditivos tensioactivos o poliméricos muestran sinergismos en el caso de Tegopren® 5843 y Tegopren® 5863. Sin embargo, el uso de los grados 5843 y 5863 de Tegopren es menos preferible cuando se aplican a superficies de vidrio duro, en particular vajillas de vidrio, ya que pueden atraer los tensioactivos de silicona al vidrio. En una forma de realización particular de la invención, no se utilizan los aditivos mencionados.

Un detergente para lavavajillas preferido, en particular un detergente lavavajillas automático, comprende preferentemente además un agente blanqueador, en particular un agente blanqueador de oxígeno, y opcionalmente un activador del blanqueo y/o un catalizador del blanqueo. Si están presentes, se encuentran exclusivamente en la fase sólida.

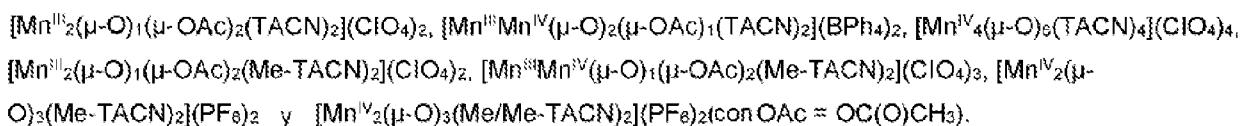
Como agente blanqueador preferido, los detergentes lavavajillas según la invención, en particular los detergentes

lavavajillas automáticos, contienen un agente blanqueador de oxígeno del grupo que comprende percarbonato sódico, perborato sódico tetrahidratado y perborato sódico monohidratado. Otros agentes blanqueadores útiles son los peroxyiprofósforatos, los perhidratos de citrato y las sales perácidas o perácidos que aportan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, como los perbenzoatos, los peroxyoftalatos, el ácido diperazelaico, el ácido ftaloiminoiminoico o el ácido diperdodecanodioico.

5 También pueden utilizarse agentes blanqueadores del grupo de los agentes blanqueadores orgánicos. Los agentes blanqueadores orgánicos típicos son los peróxidos de diacilo, como el peróxido de dibenzoilo. Otros agentes blanqueadores orgánicos típicos son los peroxyácidos, entre los que se citan como ejemplos los alquil peroxyácidos y los aril peroxyácidos. El percarbonato sódico es particularmente favorecido por su buen rendimiento blanqueador. Un agente blanqueador de oxígeno particularmente favorecido es el percarbonato sódico.

10 Los compuestos que, en condiciones de perhidrólisis, dan lugar a ácidos peroxycarboxílicos alifáticos con preferentemente de 1 a 10 átomos de C, en particular de 2 a 4 átomos de C, y/o ácido perbenzoico opcionalmente sustituido pueden utilizarse como activadores de blanqueo. Las sustancias adecuadas son las que llevan grupos O- y/o N-acilo del número indicado de átomos de carbono y/o grupos benzólicos opcionalmente sustituidos. Se da preferencia a las alquilendiaminas poliaciladas, siendo especialmente adecuada la tetraacetiletendiamina (TAED).

15 Los catalizadores de blanqueo son sales de metales de transición que potencian el blanqueo o complejos de metales de transición como complejos de saleno o complejos de carbonilo de Mn, Fe, Co, Ru o Mo. También pueden utilizarse como catalizadores de blanqueo complejos de Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V y Cu con ligandos trípodes que 20 contengan N, así como complejos amínicos de Co, Fe, Cu y Ru. Se utilizan con especial preferencia complejos de manganeso en estado de oxidación II, III, IV o V, que contengan preferentemente uno o varios ligandos macrocíclicos con las funciones donadoras N, NR, PR, O y/o S. Preferentemente, se utilizan ligandos que tienen funciones donadoras de nitrógeno. Es particularmente preferido usar catalizador(es) de blanqueo en los agentes según la invención que contienen como ligandos macromoleculares 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me-TACN), 1,4,7-triazaciclononano (TACN), 1,5,9-trimetil-1,5,9-triazaciclododecano (Me-TACD), 2-metil-1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclonano (Me/Me-TACN) y/o 2-metil-1,4,7-triazaciclononano (Me/TACN). Los complejos de manganeso adecuados son, por ejemplo,



30 De acuerdo con una forma de realización preferida, la porción de agente detergente comprende, además de al menos un gel o fase de gelatina, al menos una o más fase(s) adicional(es) que se selecciona(n) entre una fase líquida, una fase de gelatina y/o una fase sólida, preferentemente granular, en particular particulada, preferentemente de flujo libre.

35 El detergente lavavajillas según la invención, en particular el detergente lavavajillas automático, comprende preferentemente al menos una fase de gel o gel y al menos una fase sólida, preferentemente granular. El detergente lavavajillas, en particular el detergente lavavajillas automático, puede tener una, dos, tres o más fases sólidas, preferentemente granulares, diferentes entre sí; también puede tener una, dos, tres, cuatro o más fases de gel 40 diferentes entre sí. Preferentemente, el detergente lavavajillas según la invención, en particular el detergente lavavajillas automático, comprende una fase sólida, preferentemente granular, y una fase de gel. De manera particularmente preferida, el detergente lavavajillas, en particular el detergente lavavajillas automático, comprende dos fases sólidas, preferentemente granulares, y una fase de gel. Preferentemente, comprende dos fases sólidas, preferentemente granulares, y dos fases de gel. Se prefiere además una forma de realización en donde el detergente lavavajillas, en particular el detergente lavavajillas automático, comprende tres fases sólidas, preferentemente granulares, y una o dos fases de gel.

45 La relación en peso entre el total de la al menos una fase sólida y el total de la al menos una fase de gel es generalmente de 40:1 a 2:1, en particular de 20:1 a 4:1, preferentemente de 14:1 a 6:1, por ejemplo, de 12:1 a 8:1. 50 El peso total de todas las fases en una porción de detergente, preferentemente porción de detergente lavavajillas, en particular porción de detergente lavavajillas automático, puede estar comprendido entre 8 y 30 g, en particular entre 10 y 25 g, preferentemente entre 12 y 21 g, por ejemplo, entre 13 y 17 g por porción de detergente, preferentemente porción de detergente lavavajillas, en particular porción de detergente lavavajillas automático. Esta relación en peso da lugar a una buena concentración de los ingredientes respectivos de la fase sólida o gel en un proceso de limpieza.

55 De acuerdo con la invención, la al menos una fase sólida, preferentemente granular, y el gel son contiguos en toda su superficie o en parte de ella. Se prefiere que las dos fases sean directamente adyacentes entre sí.

60 Si la al menos una fase sólida, preferentemente granular, y el gel son directamente adyacentes en toda su superficie o en parte de ella, la estabilidad es importante, además del tiempo de solidificación más breve posible de la al menos una fase de gel. Estabilidad significa aquí que los componentes contenidos en la fase de gel no pasen a la al menos una fase sólida, preferentemente granular, sino que, incluso después de un almacenamiento prolongado, la al menos

una fase sólida, preferentemente granular, y el gel estén ópticamente separados entre sí y no interactúen entre sí, como la difusión de componentes líquidos de una fase a la otra o la reacción de componentes de una fase con los de la otra fase.

- 5 Otro objeto de la presente solicitud es un procedimiento para limpiar superficies duras, en particular vajillas, en donde la superficie se trata de una manera conocida por se utilizando un agente de limpieza según la invención, preferentemente un agente lavavajillas, en particular un agente lavavajillas automático. En particular, la superficie se pone en contacto con el agente de limpieza según la invención, preferentemente detergente lavavajillas, en particular detergente lavavajillas automático. En particular, la limpieza se lleva a cabo utilizando una máquina de limpieza, preferentemente una máquina lavavajillas. Otro objeto de la presente invención es también el uso de un detergente lavavajillas, en particular detergente lavavajillas automático, tal como se ha descrito con anterioridad, para la limpieza de superficies duras, en particular vajillas, en particular en máquinas lavavajillas automáticas, en particular de residuos de alimentos obstinados y/o grasiéntos o grasiéntos y proteínicos, en particular para la limpieza de residuos de alimentos obstinados, grasiéntos o grasiéntos y proteínicos, por ejemplo, tocino frito o queso gratinado.
- 10 15 En la medida en que se indica en la presente solicitud que el detergente lavavajillas según la invención, en particular el detergente lavavajillas automático, comprende algo como un todo o en un gel, también debe considerarse que se indica que los detergentes lavavajillas, en particular los detergentes lavavajillas automáticos, o la fase respectiva de los mismos pueden comprender algo. En el siguiente ejemplo de forma de realización, se describe de manera no limitativa el detergente lavavajillas según la invención, en particular el detergente lavavajillas automático.
- 20 25 Ejemplos de forma de realización:

Se fabricaron detergentes según la invención, preferentemente detergentes lavavajillas, en particular detergentes lavavajillas automáticos, que comprendían una fase sólida, preferentemente granular, y una fase de gel. Se realizaron diferentes geometrías. Además, se produjeron agentes limpiadores, preferentemente detergentes lavavajillas, en particular detergentes lavavajillas automáticos, que comprendían dos fases sólidas, preferentemente granulares, y una fase de gel. Asimismo, se produjeron detergentes, preferentemente detergentes lavavajillas, en particular detergentes lavavajillas automáticos, que comprendían una fase sólida, preferentemente granular, y 3, 4 y 5 fases de gel (de la misma o diferente composición). Los datos siguientes se refieren a % en peso de sustancia activa en base al peso total de la fase respectiva (a menos que se indique lo contrario).

Tabla 1: Las mezclas sólidas granulares de composición sólida, en particular las fases en polvo y de flujo libre, tenían la siguiente composición preferida:

30 35

	% en peso
Citrato, sal Na	15–20
Fosfonato (por ejemplo, HEDP)	0; 2,5–7,5
MGDA, sal Na	0–25
Disilicato, sal Na	5–35
(continuación)	
Sosa	10–25
PROTECCIÓN DE LA PLATA (por ejemplo, cisteína)	0,0 – 1,0
Percarbonato, sal Na	10–15
Catalizador de blanqueo (preferentemente a base de Mn)	0,02–0,5
Activador de blanqueo (por ejemplo, TAED)	1–3
Tensioactivo(s) no iónico(s), por ejemplo, alcoxilato de alcohol graso, preferentemente 20–40 OE, eventualmente endosado	2,5–10
Policarboxilato	4–10
Copolímero catiónico	0–0,75
Desintegrante – (por ejemplo, PVP reticulado)	0–1,5
Preparación de proteasa (tq)	1,5–5
Preparación de amilasa (tq)	0,5–3
Perfume	0,05–0,25
Solución colorante	0,0–1
Sal de Zn (por ejemplo, acetato)	0,1–0,3
Sulfato de sodio	0,0–10
Agua	0,0–1,5
Agente de ajuste del pH (por ejemplo, ácido cítrico)	0–1,5

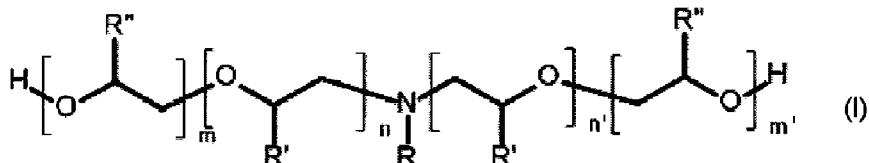
Coadyuvantes tecnológicos

0-5

Tabla 2: Los geles tenían las siguientes composiciones (datos basados en la cantidad total de fase de gel):

	% en peso	% en peso	% en peso
Sal de zinc hidrosoluble (preferentemente acetato de zinc anhidro)	0-3	0,1-2,4	0,2-1,0
Glicerol	5-50	10-40	20-30
Propanodiol (especialmente 1,3-propanodiol)	0-40	20-40	30-33
Copolímero de policarboxilato con grupos que contengan ácido sulfónico	0-20	1-20	4-15
Tensioactivo(s) no iónico(s) según la fórmula I	0,1-30	1-15	1-15
Polietilenglicol medio Mr 200-600, (por ejemplo, PEG 400 (INCI))	0-26	2-20	3-16
PVOH	4-40	7-22	8-22
Solución colorante	0,0 - 1,5	0,0 - 1,5	0,0 - 1,5
Agua	<5	<1	<1
Misc., otros ingredientes activos, disolventes orgánicos, perfume, coadyuvantes tecnológicos	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100

5       <sup>1)</sup> amina polialcoxilada con un peso molecular medio en peso  $M_w$  comprendido entre 1400 g/mol y 4500 g/mol, que se obtiene haciendo reaccionar amoníaco o alquilaminas o hidroxialquilaminas primarias con un peso molecular inferior a 200 g/mol con óxidos de alquíleno; las aminas polialcoxiladas responden a la fórmula general (I),



10       en donde R representa un grupo alquilo lineal, opcionalmente ramificado u opcionalmente cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo  $-(\text{CH}_2\text{CHR}'\text{O})_n-(\text{CH}_2\text{CHR}''\text{O})_{m'}-\text{H}$ ,  
 R' y R'' independientemente entre sí representan H, CH<sub>3</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  
 n, n' y n'' independientemente entre sí representan números de 0 a 30, preferentemente de 0 a 10 y en particular de 15  
 0 a 5, y  
 m, m' y m'' representan independientemente números del 0 al 30, preferentemente del 5 al 20 y en particular del 12  
 al 16,  
 20       con la condición de que la suma n + n' + n'' + m + m' + m'' sea al menos 14, preferentemente en el intervalo de 18 a 100 y en particular en el intervalo de 20 a 70, en los compuestos de la fórmula I al menos uno de los radicales R' y R'' es un grupo CH<sub>3</sub>.

25       Las fases granulares sólidas y el gel pueden combinarse entre sí según se desee. La configuración espacial de la fase de gel, que era líquida después de mezclar los ingredientes y era dimensionalmente estable dentro de un tiempo máximo de solidificación de 6 minutos, se determinó mediante la configuración espacial de la fase sólida y mediante moldes disponibles en el mercado o de diseño propio. Se fabricó un recubrimiento soluble en agua en forma de bolsa abierta termoformando una película que contenía PVOH. En esta cavidad abierta se vertió una composición líquida, que produjo el gel tras el curado, las fases sólidas en forma de sólido de flujo libre se llenaron en una bolsa que contenía alcohol polivinílico y la bolsa abierta se selló aplicando una segunda película y sellando mediante termosellado.

30       Tabla 3: Composiciones de la fase de gel

En % en peso (principio activo)	E1	E2	E3	E4	E5
Acetato de zinc anhidro	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Polímero compuesto de monómeros que contienen ácido acrílico y ácido amidopropilsulfónico	10	5	10	9	9
Glicerol	26	34	24	23	21
1,3-propanodiol	32	30	32	32	32
PEG 400	10,5	10,5	15	10	6,5

Tensioactivo(s) no iónico(s) según la fórmula I (véase la tabla 2)	5	5	2,5	10	15
PVOH (Mowiol 4-88)	15	15	15	15	15
Misc. (por ejemplo, coadyuvante tecnológico, regulador del pH, perfume, colorante)	Hasta 100				

Las formulaciones correspondientes se prepararon de acuerdo con la Tabla 3.

El gel se agitó a temperaturas de 110–120 °C.

5

A continuación, estas fases de gel (1 g cada una) se envasaron como se describe en la Tabla 2 junto con fases granulares sólidas según la Tabla 1 (17,5 g) en porciones desechables en una película soluble en agua. Se comprobó que las fases de gel así producidas tenían propiedades de procesado especialmente buenas, con tiempos de solidificación inferiores a 1 min.

## REIVINDICACIONES

1. Detergente lavavajillas, en particular detergente lavavajillas automático, que comprende un gel, preferentemente un gel sólido a temperatura ambiente (20 °C), que comprende, en cada caso en base al peso total del gel
- 5 a. del 4 al 40 % en peso, preferentemente del 6 al 30 % en peso, en particular del 7 al 24 % en peso, más preferentemente del 8 al 22 % en peso, con máxima preferencia, del 12 al 20 % en peso de PVOH y/o derivados del mismo;
- b. del 20 al 80 % en peso de al menos un disolvente orgánico, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, trietilenglicol, polialquilenglicoles y/o alcanotrioles, preferentemente glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano, y mezclas de los mismos;
- 10 c. al menos una amina polialcoxilada con un peso molecular medio en peso  $M_w$ , determinado por cromatografía de permeación en gel, en el intervalo de 600 g/mol a 10000 g/mol, que se obtiene haciendo reaccionar amoníaco o alquil- o hidroxialquilaminas primarias que presentan un peso molecular inferior a 200 g/mol con óxidos de alquíleno, preferentemente en una cantidad del 0,1 al 30 % en peso, preferentemente en una cantidad del 1 al 15 % en peso, en cada caso en base al peso total del gel.
- 15 2. Agente de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque, como disolvente orgánico preferido, está contenido glicerol, preferentemente en una cantidad del 5 al 50 % en peso, preferentemente del 20 al 40 % en peso, con particular preferencia, del 20 al 35 % en peso de glicerol, en base al peso total del gel.
- 20 3. Agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque, como disolvente orgánico preferido, está contenido del 1 al 40 % en peso de polialquilenglicol, en particular del 5 al 35 % en peso de polialquilenglicol, preferentemente polietilenglicol.
- 25 4. Agente de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, caracterizado porque, como disolvente orgánico preferido, está contenido 1,3-propanodiol, preferentemente en una cantidad del 5 al 50 % en peso, de particular preferencia, del 20 al 40 % en peso, de especial preferencia, del 25 al 35 % en peso, en base al peso total del gel.
- 30 5. Agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el contenido en agua del gel es inferior al 30 % en peso, inferior al 20 % en peso, preferentemente inferior al 15 % en peso, en particular inferior al 10 % en peso, con particular preferencia, inferior al 5 % en peso, con muy particular preferencia, inferior al 1 % en peso, en base al peso total del gel.
- 35 6. Agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque está contenida al menos una sal de zinc, preferentemente cloruro de zinc, sulfato de zinc y/o acetato de zinc, en particular acetato de zinc, con particular preferencia, acetato de zinc anhidrato, en una cantidad del 0,05 al 3 % en peso, preferentemente en una cantidad del 0,1 al 2,4 % en peso, particularmente del 0,2 al 1 % en peso, en base al peso total del gel.
- 40 7. Agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el gel comprende al menos un polímero aniónico, en particular un homopolímero o copolímero de acrilato, en particular un copolímero de poliacrilato con al menos un monómero que contiene un grupo ácido sulfónico, en particular un monómero seleccionado de ácidos acrilamidopropanosulfónicos, ácidos metacrilamidometilpropanosulfónicos o ácido acrilamidometilpropanosulfónico, preferentemente en una cantidad del 0,1 % en peso al 35 % en peso, en particular del 3 % al 30 % en peso, especialmente del 4 % al 25 % en peso, preferentemente del 5 % al 20 % en peso, por ejemplo, 10 % en peso en base al peso total del gel.
- 45 8. Porción de agente detergente que comprende al menos un gel de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 en una envoltura soluble en agua.
- 50 9. Porción de detergente de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizada porque la envoltura soluble en agua comprende alcohol polivinílico, en donde la envoltura presenta preferentemente un espesor de capa de 30 a 100 µm, en particular de 40 a 800 µm.
- 55 10. Porción de detergente de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, caracterizada porque comprende al menos una o más fases adicionales seleccionadas de una fase líquida, una fase en forma de gel y/o una fase sólida, preferentemente granular, en particular particulada, preferentemente de flujo libre.
- 60 11. Porción de detergente de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizada porque al menos una fase adicional comprende al menos uno, preferentemente varios ingredientes que se seleccionan del grupo formado por formadores (preferentemente carbonatos, citrato, aminocarboxilatos, en particular IDS y/o preferentemente MGDA y/o GLDA o sus sales), y/o agentes blanqueantes (en particular percarbonato), y/o activadores de blanqueo y/o catalizadores de blanqueo, y/o agentes protectores de la plata, y/o enzimas (preferentemente proteasa(s) y/o amilasa(s)), y/o tensioactivos no iónicos y/u otros adyuvantes tecnológicos.
- 65 12. Uso de un gel de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, o de una porción de detergente de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 11 para la limpieza automatizada de la vajilla, en particular de residuos de alimentos persistentes y/o grasiertos o que contengan proteínas grasas.