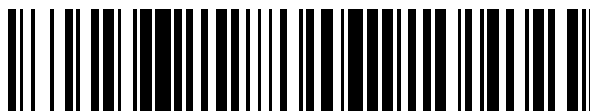


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 128**

51 Int. Cl.:

C12N 9/54 (2006.01)

C11D 3/386 (2006.01)

C11D 3/39 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.06.2012** **PCT/EP2012/061244**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.12.2012** **WO12171980**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2012** **E 12728065 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2018** **EP 2721149**

54 Título: **Agente lavavajillas con catalizador de blanqueo y proteasa**

30 Prioridad:

16.06.2011 DE 102011118037

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.03.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MUSSMANN, NINA;
EITING, THOMAS;
BASTIGKEIT, THORSTEN;
BENDA, KONSTANTIN;
HELLMUTH, HENDRIK y
WEBER, THOMAS

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 703 128 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 lavavajillas con catalizador de blanqueo y proteasa

- 5 La invención se encuentra en el campo de los agentes lavavajillas. La invención se refiere en particular a agentes lavavajillas que contienen agente de blanqueo, que contienen proteasas, así como a procedimientos en los que se aplican agentes de este tipo. La invención se refiere además a usos de agentes de este tipo.
- 10 Los agentes lavavajillas están a disposición para el consumidor en una pluralidad de formas de presentación. Además de los agentes lavavajillas a mano líquidos tradicionales, con la extensión de las máquinas lavavajillas domésticas, en particular los agentes lavavajillas a máquina han conseguido una gran importancia. Estos agentes lavavajillas a máquina se ofrecen al consumidor normalmente en forma sólida, por ejemplo, como polvo o como comprimidos.
- 15 Uno de los objetivos principales de los fabricantes de agentes de limpieza a máquina es la mejora de la potencia de limpieza de estos agentes, poniéndose actualmente una atención reforzada sobre la potencia de limpieza en ciclos de limpieza a baja temperatura o bien en ciclos de limpieza con consumo de agua reducido.
- 20 Sin embargo, las suciedades que pueden blanquearse, en particular las suciedades de té, representan suciedades persistentes que con frecuencia no se eliminan de manera satisfactoria. Los agentes lavavajillas modernos, en particular agentes lavavajillas a máquina, no cumplen con frecuencia los requerimientos exigidos en cuanto a la eliminación de suciedades de este tipo. Existe por tanto además la necesidad de agentes lavavajillas y entre estos en particular de agentes lavavajillas a máquina, que eliminen de manera eficaz las suciedades que pueden blanquearse, en particular también a temperaturas de limpieza más bajas.
- 25 Con respecto a esto se ha divulgado en la solicitud de patente europea EP 846155 que mediante la adición de lipasa se eleva la acción de agentes de blanqueo sobre suciedades de té. Por la solicitud de patente europea EP 476257 se desprende el uso de aminoácidos como estabilizadores de blanqueo. Por el documento WO 2011/036263 y el documento WO 2011/036264 se conocen distintos sistemas de blanqueo para agentes de limpieza y manganoso como estabilizador de enzima. Por el documento WO 97/22681 se conocen composiciones de agente lavavajillas con catalizador de blanqueo de cobalto.
- 30 Una potencia de blanqueo mejorada mediante combinaciones de proteasas definidas y catalizadores de blanqueo de manganoso no se desprende del estado de la técnica.
- 35 La presente invención se basa en el objetivo de facilitar agentes lavavajillas con una potencia de limpieza mejorada de suciedades que pueden blanquearse, en particular suciedades de té.
- 40 El objeto de la invención es un agente lavavajillas de acuerdo con la reivindicación 1, un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8 para la eliminación de suciedades, en particular suciedades de té, sobre superficies duras, en particular vajilla, así como un uso del agente lavavajillas de acuerdo con la invención para la eliminación de suciedades, en particular suciedades de té, sobre superficies duras, en particular vajilla, de acuerdo con la reivindicación 9.
- 45 La reivindicación 1 se refiere a un agente lavavajillas que comprende una fuente de peróxido de hidrógeno, un catalizador de blanqueo y una proteasa, caracterizado por que el catalizador de blanqueo se selecciona del grupo de los complejos del manganoso con 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano (Me-TACN) o 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclono-nano (Me/Me-TACN), y la proteasa comprende una secuencia de aminoácidos que es idéntica a la secuencia de aminoácidos indicada en SEQ ID NO. 3 al menos en un 99 %.
- 50 Sorprendentemente se determinó que los agentes lavavajillas de este tipo, que comprenden tales proteasas en combinación con un catalizador de blanqueo de este tipo, presentan una muy buena potencia de blanqueo y en consecuencia muestran una muy buena potencia de limpieza de suciedades que pueden blanquearse, en particular suciedades de té. En el agente de acuerdo con la invención existe en consecuencia un sinergismo entre la correspondiente proteasa y el catalizador de blanqueo con respecto a la potencia de limpieza, en particular con respecto a la potencia de limpieza de suciedades de té. Otras configuraciones preferentes de agentes de acuerdo con la invención muestran tales potencias de limpieza ventajosas también a bajas temperaturas y/o en caso de ciclos de lavado cortos. Una baja temperatura en el sentido de la invención se encuentra preferentemente entre 10 °C y 50 °C, preferentemente entre 15 °C y 45 °C y de manera especialmente preferente entre 20 °C y 40 °C. Un ciclo de lavado corto dura preferentemente como máximo 60 minutos, 45 minutos o únicamente como máximo 30 minutos. Otras configuraciones preferentes de agentes de acuerdo con la invención muestran además una potencia de abrillantamiento mejorada.
- 55 La potencia de limpieza describe la capacidad de un agente lavavajillas, en particular de un agente lavavajillas a máquina, para eliminar una suciedad existente parcial o completamente. En el contexto de la invención presenta tanto el agente lavavajillas, que comprende la proteasa o bien el baño de limpieza formado por este agente, como
- 60
- 65

también la propia proteasa una respectiva potencia de limpieza. La potencia de limpieza de la enzima contribuye por consiguiente a la potencia de limpieza del agente o bien del baño de limpieza formado por el agente.

Por baño de limpieza se entiende aquella solución de uso que contiene el agente lavavajillas que actúa sobre las superficies duras y con ello entra en contacto con las suciedades existentes sobre las superficies duras. Habitualmente se produce el baño de limpieza cuando comienza el proceso de limpieza y el agente lavavajillas se diluye con agua por ejemplo en una máquina de lavado o en otro recipiente adecuado.

Son sorprendentes exactamente aquellas proteasas que en la interacción con el catalizador de blanqueo en un agente de acuerdo con la invención provocan una potencia de limpieza mejorada de suciedades que pueden blanquearse, en particular suciedades de té. Preferentemente existe con respecto a esto una interacción sinérgica. La SEQ ID NO. 1 es la secuencia de aminoácidos de subtilisina 309. La interacción ventajosa con el catalizador de blanqueo se produce con aquellas proteasas que comprenden una secuencia de aminoácidos que es idéntica a la secuencia de aminoácidos indicada en SEQ ID NO. 3 al menos en un 99 %.

Un agente lavavajillas de acuerdo con la invención contiene la proteasa de manera creciente preferentemente en una cantidad del 1×10^{-8} -10 % en peso, del 0,00001-2 % en peso, del 0,001-1 % en peso, del 0,007 % al 0,8 % en peso, del 0,025 % al 0,5 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,04 % al 0,38 % en peso, con respecto al contenido en proteína total de la proteasa.

La concentración de proteínas puede determinarse con ayuda de procedimientos conocidos, por ejemplo, el procedimiento BCA (ácido bicínico; ácido 2,2'-biquinolil-4,4'-dicarboxílico) o el procedimiento biuret (A. G. Gornall, C. S. Bardawill y M.M. David, J.Biol. Chem., 177 (1948), pág. 751-766).

La proteasa puede estar adsorbida además en vehículos y/o puede estar incrustada en sustancias de envoltura para proteger ésta contra la inactivación prematura. En el baño de limpieza, por tanto, en condiciones de aplicación, se libera la enzima entonces y puede desarrollar su acción catalítica.

Un agente lavavajillas de acuerdo con la invención comprende además un activador de blanqueo. En el caso de estas sustancias se trata preferentemente de sales de metales de transición o complejos de metales de transición que refuerzan el blanqueo, tales como por ejemplo complejos de salen o complejos de carbonilo de Mn, de Fe, de Co, de Ru o de Mo. También pueden usarse como catalizadores de blanqueo complejos de Mn, de Fe, de Co, de Ru, de Mo, de Ti, de V y de Cu con ligandos trípode que contienen N así como complejos de amino de Co, de Fe, de Cu y de Ru.

Con especial preferencia se usan complejos de manganeso en el estado de oxidación II, III, IV o IV, que contienen preferentemente uno o varios ligandos macrocíclicos con las funciones donadoras N, NR, PR, O y/o S. Preferentemente se usan ligandos que presentan funciones donadoras de nitrógeno. A este respecto puede usarse de manera especialmente preferente catalizador(es) de blanqueo en los agentes de acuerdo con la invención, que contienen como ligandos macromoleculares 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclonoanano (Me-TACN), 1,4,7-triazaciclonoanano (TACN), 1,5,9-trimetil-1,5,9-triazaciclododecano (Me-TACD), 2-metil-1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclonoanano (Me/Me-TACN) y/o 2-metil-1,4,7-triazaciclonoanano (Me/TACN). Los complejos de manganeso adecuados son por ejemplo $[\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_1(\text{TACN})_2](\text{BPh}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-O})_6(\text{TACN})_4](\text{ClO}_4)_4$, $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ y $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me/Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2(\text{OAc}=\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)$.

Los agentes lavavajillas, en particular agentes lavavajillas a máquina, caracterizados por que éstos contienen un catalizador de blanqueo seleccionado del grupo de las sales de metales de transición y complejos de metales de transición que refuerzan el blanqueo, preferentemente del grupo de los complejos del manganeso con 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclonoanano (Me-TACN) o 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclonoanano (Me/Me-TACN), se prefieren de acuerdo con la invención, dado que mediante los catalizadores de blanqueo mencionados anteriormente puede mejorarse de manera significativa en particular el resultado de limpieza.

Los complejos de metal de transición que refuerzan el blanqueo mencionados anteriormente, en particular con los átomos centrales Mn y Co se usan preferentemente en una cantidad de hasta el 5 % en peso, en particular del 0,0025 % en peso al 1 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,01 % en peso al 0,30 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de los agentes que contienen catalizador de blanqueo. En casos especiales puede usarse sin embargo también más catalizador de blanqueo.

Un agente lavavajillas de acuerdo con la invención comprende además una fuente de peróxido de hidrógeno. Según esto se trata de compuestos que proporcionan o bien pueden proporcionar H_2O_2 en agua. En el caso de la fuente de peróxido de hidrógeno se trata preferentemente de un agente de blanqueo, prefiriéndose de acuerdo con la invención agentes de blanqueo de oxígeno.

Entre los compuestos que proporcionan H_2O_2 en agua, que sirven como agente de blanqueo tienen importancia especial el percarbonato de sodio, el perborato de sodio tetrahidratado y el perborato de sodio monohidratado. Otros

agentes de blanqueo que pueden usarse son por ejemplo peroxipirofosfatos, citrato perhidratado así como sales perácidas o perácidos que proporcionan H₂O₂, tales como perbenzoatos, peroxoaltatos, ácido diperazelaico, perácido de ftaloimino o ácido diperdodecandioico.

5 Además, pueden usarse también agentes de blanqueo del grupo de los agentes de blanqueo orgánicos. Los agentes de blanqueo orgánicos típicos son los diacilperóxidos, tal como por ejemplo peróxido de dibenzoilo. Otros agentes de blanqueo orgánicos típicos son los peroxiácidos, mencionándose como ejemplos especialmente los peroxiácidos de alquilo y los peroxiácidos de arilo.

10 Preferentemente está contenida la fuente de peróxido de hidrógeno en una cantidad del 2-30 % en peso y de manera creciente preferentemente del 4-25 % en peso, del 5-20 % en peso y de manera especialmente preferente del 6-15 % en peso en el agente lavavajillas de acuerdo con la invención, en cada caso con respecto al peso total del agente lavavajillas. Los agentes lavavajillas preferentes están caracterizados además por que el agente lavavajillas contiene, en cada caso con respecto al peso total del agente lavavajillas, del 2 % al 20 % en peso, preferentemente del 3 % al 18 % en peso y en particular del 4 % al 15 % en peso de percarbonato de sodio.

Las formas de realización especialmente preferentes de agentes lavavajillas de acuerdo con la invención están caracterizadas en consecuencia por que el catalizador de blanqueo se selecciona del grupo de las sales de metales de transición y complejos de metales de transición que refuerzan el blanqueo, preferentemente del grupo de los complejos del manganeso con 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacilononano (Me-TACN) o 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazacilononano (Me/Me-TACN), y/o la fuente de peróxido de hidrógeno es percarbonato de sodio, perborato de sodio tetrahidratado o perborato de sodio monohidratado o una combinación de los mismos. De manera muy especialmente preferente, el catalizador de blanqueo es un complejo del manganeso con 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacilononano (Me-TACN), en particular [Mn^{IV}(μ-O)₃(Me-TACN)₂](PF₆)₂, o 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazacilononano (Me/Me-TACN) o una mezcla de los mismos, y la fuente de peróxido de hidrógeno es percarbonato de sodio. En las combinaciones mencionadas se encuentran el catalizador de blanqueo y la fuente de peróxido de hidrógeno preferentemente en las cantidades mencionadas en cada caso anteriormente.

Los agentes lavavajillas de acuerdo con la invención, en particular agentes lavavajillas a máquina, pueden contener además activadores de blanqueo, por ejemplo, para conseguir una acción de blanqueo mejorada en caso de la limpieza a temperaturas de 60 °C y por debajo de esto. Como activadores de blanqueo pueden usarse compuestos que en condiciones de perhidrólisis dan como resultado ácidos peroxocarbónicos alifáticos con preferentemente de 1 a 10 átomos de C, en particular de 2 a 4 átomos de C, y/o ácido perbenzoico eventualmente sustituido. Son adecuadas sustancias que llevan grupos O-acilo y/o N-acilo del número de átomos de C mencionado y/o grupos benzoilo eventualmente sustituidos. Se prefieren alquilendiaminas poliaciladas, habiendo resultado especialmente adecuada tetraacetiletilendiamina (TAED).

Estos activadores de blanqueo, en particular TAED, se usan preferentemente en cantidades del 0,1-10 % en peso, en particular del 0,1-8 % en peso, especialmente del 2-8 % en peso y de manera especialmente preferente del 2-6 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de los agentes que contienen activadores de blanqueo.

La proteasa comprende una secuencia de aminoácidos que es idéntica a la secuencia de aminoácidos indicada en SEQ ID NO. 3 al menos en un 99 % o 100 %.

La determinación de la identidad de secuencias de ácido nucleico o de aminoácidos se realiza mediante una comparación de secuencias. Una comparación de este tipo se realiza debido a que se asignan mutuamente sucesiones similares en las secuencias de nucleótidos o secuencias de aminoácidos. Esta comparación de secuencia se realiza preferentemente basándose en el algoritmo BLAST establecido en el estado de la técnica y usado habitualmente (véase por ejemplo Altschul, S.F., Gish, W., Miller, W., Myers, E.W. & Lipman, D.J. (1990) "Basic local alignment search tool." J. Mol. Biol. 215:403-410, y Altschul, Stephan F., Thomas L. Madden, Alejandro A. Schaffer, Jinghui Zhang, Heng Zhang, Webb Miller, and David J. Lipman (1997): "Gapped BLAST and PSI-BLAST: a new generation of protein database search programs"; Nucleic Acids Res., 25, pág. 3389-3402) y se realiza en principio debido a que se asignan mutuamente sucesiones similares de nucleótidos o aminoácidos en las secuencias de ácido nucleico o bien de aminoácidos. Una asignación tabular de las respectivas posiciones se designa como alineamiento. Otro algoritmo disponible en el estado de la técnica es el algoritmo de FASTA. Las comparaciones de secuencias (alineamientos), en particular comparaciones de secuencias múltiples, se elaboran habitualmente con programas informáticos. Con frecuencia se usan habitualmente la serie Clustal (véase por ejemplo Chenna *et al.* (2003): Multiple sequence alignment with the Clustal series of programs. Nucleic Acid Research 31, 3497-3500), T-Coffee (véase por ejemplo Notredame *et al.* (2000): T-Coffee: A novel method for multiple sequence alignments. J. Mol. Biol. 302, 205-217) o programas que se basan en estos programas o algoritmos. En el contexto de la presente invención se elaboran comparaciones de secuencia y alineamientos preferentemente con el paquete de software Vector NTI® Suite 10.3 (Invitrogen Corporation, 1600 Faraday Avenue, Carlsbad, California, EE.UU.) con los parámetros (por defecto) estándares predeterminados.

Una comparación de este tipo permite una afirmación sobre la semejanza de las secuencias comparadas una con respecto a otra. Ésta se indica habitualmente en porcentaje de identidad, es decir la proporción de los nucleótidos

idénticos o restos de aminoácidos en las mismas posiciones o bien en posiciones que corresponden mutuamente a un alineamiento. El término comprendido posteriormente de la homología tiene en consideración, en caso de secuencias de aminoácidos, conjuntamente intercambios de aminoácidos conservados, o sea aminoácidos con propiedades similares, dado que éstos ejercen dentro de la proteína en la mayoría de los casos actividades o funciones similares. Por tanto, puede estar indicada la semejanza de las secuencias comparadas también por porcentaje de homología o porcentaje de semejanza. Las indicaciones de identidad y/o homología pueden encontrarse por todos los polipéptidos o genes o sólo por regiones individuales. Las regiones homologas o bien idénticas de distintas secuencias de ácido nucleico o de aminoácidos están definidas por tanto mediante coincidencias en las secuencias. Éstas presentan con frecuencia funciones iguales o similares. Éstas pueden ser pequeñas y comprender sólo algunos nucleótidos o bien aminoácidos. Con frecuencia, tales regiones pequeñas ejercen funciones esenciales para la actividad total de la proteína. Por tanto, puede ser práctico que las coincidencias de secuencias hagan referencia sólo a regiones individuales, eventualmente pequeñas. En tanto que no se indique lo contrario, las indicaciones de identidad o bien de homología en la presente solicitud se refieren sin embargo a la longitud total de la secuencia de ácido nucleico o de aminoácidos en cada caso indicada.

En una forma de realización preferente de la invención, en el caso de un agente lavavajillas de acuerdo con la invención se trata de un agente lavavajillas a máquina. Como agentes lavavajillas a máquina se designan conforme a esta solicitud composiciones que pueden usarse para la limpieza de la vajilla ensuciada en un procedimiento de lavado de la vajilla a máquina. Con ello se diferencian los agentes lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención por ejemplo de los agentes abrillantadores a máquina, que se usan siempre en combinación con agentes lavavajillas a máquina y no desarrollan ninguna acción de limpieza propia.

A la vajilla lavada a máquina se le exige con frecuencia requerimientos más altos que a la vajilla lavada manualmente. Así, la vajilla debe estar tras la limpieza a máquina no sólo completamente libre de restos de comida, sino por ejemplo que tampoco presente manchas blanquecinas, basadas en la dureza del agua u otras sales minerales, que por falta de agentes humectantes provienen de gotas de agua secadas. Los agentes lavavajillas a máquina modernos cumplen estos requerimientos mediante la integración de principios activos de limpieza y/o para el cuidado y/o desendurecedores del agua y/o de abrillantamiento activo y los conoce el consumidor por ejemplo como agentes lavavajillas "2 en 1" o "3 en 1". Como parte constituyente esencial para el éxito de la limpieza, como para el éxito del abrillantamiento, los agentes lavavajillas a máquina contienen sustancias soporte. Estas sustancias soporte elevan por un lado la alcalinidad del baño de limpieza, en el que se emulsionan y se saponifican grasas y aceites con alcalinidad creciente, y reducen por otro lado, mediante complejación de los iones calcio contenidos en el baño acuoso, la dureza del agua del baño de limpieza.

En otra forma de realización de la invención, el agente lavavajillas está caracterizado por que éste se encuentra en forma sólida. Por esto se entiende cualquier forma de confeccionamiento sólida, por ejemplo, polvo, granulado o material extruido.

Un agente en forma de polvo de acuerdo con la invención puede encontrarse por ejemplo como polvo que puede fluir, en particular con una densidad aparente de 300 g/l a 1200 g/l, en particular de 500 g/l a 900 g/l o de 600 g/l a 850 g/l.

Los agentes lavavajillas de acuerdo con la invención, en particular los agentes lavavajillas a máquina, se encuentran preferentemente en forma de un cuerpo moldeado, en particular de un material compactado, sobre todo de un comprimido. En el caso del cuerpo moldeado puede tratarse, sin embargo, por ejemplo, también de un granulado que está contenido en una bolsa o un molde.

Los agentes de acuerdo con la invención pueden confeccionarse como productos de una sola fase o múltiples fases. Se prefieren en particular agentes lavavajillas a máquina con una, dos, tres o cuatro fases. Se prefieren especialmente agentes lavavajillas a máquina, caracterizados por que se encuentran en forma de una unidad de dosificación preparada previamente con dos o más fases. Se prefieren especialmente en particular comprimidos de dos o varias fases, por ejemplo, comprimidos de dos capas, en particular comprimidos de dos capas con cavidad y un cuerpo moldeado que se encuentra en la cavidad.

Los agentes lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención se confeccionan previamente de manera preferente para dar unidades de dosificación. Estas unidades de dosificación comprenden preferentemente la cantidad de sustancias de lavado o limpieza activa necesaria para un ciclo de limpieza. Las unidades de dosificación preferentes presentan un peso entre 12 y 30 g, preferentemente entre 14 y 26 g y en particular entre 15 y 22 g.

El volumen de las unidades de dosificación mencionadas anteriormente, así como su forma espacial se seleccionan con especial preferencia de modo que se garantice una capacidad de dosificación de las unidades confeccionadas previamente a través de la cámara de dosificación de una máquina lavavajillas. El volumen de la unidad de dosificación asciende, por tanto, preferentemente a entre 10 y 35 ml, preferentemente entre 12 y 30 ml y en particular entre 15 y 25 ml.

Los agentes lavavajillas a máquina de acuerdo con la invención, en particular las unidades de dosificación preparadas previamente, presentan en una forma de realización preferente una envoltura soluble en agua.

La preparación de agentes sólidos de acuerdo con la invención no ofrece dificultades y puede realizarse de manera conocida, por ejemplo, mediante secado por pulverización o granulación, añadiéndose eventualmente por separado más tarde enzimas y otras sustancias constitutivas posibles térmicamente sensibles, tal como por ejemplo agentes de blanqueo. Para la preparación de agentes de acuerdo con la invención con densidad aparente elevada, en particular en el intervalo de 650 g/l a 950 g/l, se prefiere un procedimiento que presenta una etapa de extrusión.

La fabricación de cuerpos moldeados de acuerdo con la invención, en particular de los comprimidos de agente de limpieza, se realiza preferentemente de manera conocida por el experto mediante prensado de sustancias de partida particuladas. Para la preparación de comprimidos se compacta la mezcla previa en una denominada matriz entre dos troqueles para dar un material comprimido sólido. Este proceso, que se designa a continuación brevemente como preparación de comprimidos, se divide en cuatro secciones: dosificación, compactación (deformación elástica), deformación plástica y expulsión. La preparación de comprimidos se realiza a este respecto preferentemente en las denominadas prensas rotativas.

En la preparación de comprimidos con prensas rotativas ha resultado ventajoso realizar la preparación de comprimidos con oscilaciones de peso lo más baja posible de los comprimidos. De esta manera pueden reducirse también las oscilaciones de dureza de los comprimidos. La minimización de oscilaciones de peso puede conseguirse de la siguiente manera:

- uso de capas interiores de plástico con bajas tolerancias de peso
- bajo número de revoluciones del rotor
- grandes zapatas de llenado
- ajuste del número de revoluciones del ala de la zapata de llenado al número de revoluciones del rotor
- zapata de llenado con constante altura de polvo
- desacoplamiento de zapata de llenado y recipiente de polvo

Las sustancias constitutivas previstas para la preparación de comprimidos pueden introducirse al mismo tiempo en forma de una mezcla previa en forma de partículas conjunta o en forma de polvos o gránulos individuales, separados de manera temporalmente desplazada o al mismo tiempo en la matriz, prefiriéndose la dosificación de una mezcla previa en forma de partículas preparada previamente.

Se determinó sorprendentemente que pueden prensarse especialmente bien granulados usados para la fabricación de cuerpos moldeados. Así pueden obtenerse preferentemente, con aplicación de una fuerza de prensado de 40 a 65 kN, de manera especialmente preferente de 48 a 60 kN, materiales compactados con una dureza en el intervalo de 150 a 250 N, en particular en el intervalo de 200 a 230 N, que presentan además preferentemente un comportamiento de flujo especialmente bueno. Los granulados pueden prensarse por consiguiente preferentemente con fuerza de prensado relativamente baja para dar materiales compactados con dureza relativamente alta, que además presentan preferentemente un comportamiento de flujo muy bueno. De manera correspondiente, a la inversa, es ventajoso que para la preparación de materiales compactados de dureza más baja deba aplicarse preferentemente una fuerza de prensado más baja que para la preparación de materiales compactados habituales.

Las composiciones de acuerdo con la invención, en particular cuerpos moldeados, contienen en otra forma de realización preferente partículas de polivinilpirrolidona. Estas partículas facilitan entre otras cosas la descomposición de los cuerpos moldeados y sirven en este sentido como coadyuvantes de disgregación o bien agentes disgregantes de comprimidos. Ha resultado especialmente ventajoso de acuerdo con la invención usar partículas de polivinilpirrolidona con un diámetro de partícula promedio de 100 a 150 μm , en particular con un diámetro de partícula promedio de 110 a 130 μm .

Por el término "diámetro de partícula promedio" o bien "diámetro promedio" ha de entenderse en el contexto de la presente invención el diámetro de partícula D_{50} promedio en volumen que puede determinarse según procedimientos habituales. El diámetro de partícula D_{50} promedio en volumen es aquel punto en la distribución del tamaño de partícula en el que el 50 % en volumen de las partículas presentan un diámetro más pequeño y el 50 % en volumen de las partículas presentan un diámetro más grande. Los diámetros de partícula promedio pueden determinarse en particular con ayuda de dispersión de luz dinámica, que se realiza habitualmente en suspensiones diluidas que contienen por ejemplo del 0,01 % al 1 % en peso de partículas.

De manera especialmente preferente presentan las partículas de PVP no sólo un diámetro de partícula promedio de 100 a 150 μm , en particular de 110 a 130 μm , sino además se encuentra el tamaño de partícula de las partículas usadas de manera preferente completamente en los intervalos indicados. Esto se garantiza debido a que se usan fracciones de tamaño de grano con los tamaños de partícula indicados que se obtuvieron mediante un procedimiento de cribado.

Las partículas de PVP están contenidas en composiciones de acuerdo con la invención, en particular cuerpos moldeados, preferentemente en una cantidad del 0,1 % al 5 % en peso, en particular en una cantidad del 0,2 al 3 % en peso, sobre todo en una cantidad del 0,3 % al 1,8 % en peso.

La acción de agentes disgregantes consiste por regla general en que aumentan su volumen con la entrada de agua, aumentándose por un lado el volumen propio (hinchamiento), por otro lado, sin embargo, también puede generarse una presión a través de la liberación de gases, que puede descomponer el comprimido en partículas más pequeñas. Adicionalmente o como alternativa a las partículas de PVP pueden estar contenidos también otros agentes disgregantes en composiciones de acuerdo con la invención, en particular cuerpos moldeados, por ejemplo, sistemas de carbonato/ácido cítrico o carbonato en combinación con otros ácidos orgánicos, polímeros sintéticos o polímeros naturales o bien sustancias naturales modificadas tal como celulosa y almidón y sus derivados así como alginatos o derivados de caseína. Además, pueden usarse como otros agentes disgregantes también sistemas de pulverización que desarrollan gases. Los sistemas de pulverización preferentes están constituidos por al menos dos partes constituyentes que reaccionan entre sí con formación de gases, por ejemplo, por carbonato y/o hidrogenocarbonato de metal alcalino así como un agente de acidificación que es adecuado para liberar dióxido de carbono de las sales de metal alcalino en solución acuosa. Un agente de acidificación que libera dióxido de carbono de las sales alcalinas en solución acuosa es por ejemplo ácido cítrico.

Los otros coadyuvantes de disgregación se usan, siempre que se usen, preferentemente en cantidades del 0,1 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,2 % al 5 % en peso y en particular del 0,5 % al 2 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente que contiene coadyuvante de disgregación.

En otra forma de realización de la invención, el agente lavavajillas está caracterizado por que se encuentra en forma líquida, en forma de gel o pastosa.

Como agente líquido pueden servir según esto todas las formas de dosificación líquidas o bien que pueden fluir. "Que pueden fluir" en el sentido de la presente solicitud son a este respecto agentes que pueden verterse y pueden presentar viscosidades hasta de varios 10.000 mPas. La viscosidad puede medirse con procedimientos estándares habituales (por ejemplo, viscosímetro Brookfield LVT-II a 20 r/min y 20 °C, husillo 3) y se encuentra preferentemente en el intervalo de 5 a 10000 mPas. Los agentes preferentes tienen viscosidades de 10 a 8000 mPas, prefiriéndose especialmente valores entre 120 a 3000 mPas. Un agente líquido en el contexto de la presente invención puede ser por tanto también en forma de gel o en forma de pasta, éste puede encontrarse como solución o suspensión homogénea, así como puede estar preparado por ejemplo de manera que puede pulverizarse o en otras formas de dosificación habituales.

Los agentes de acuerdo con la invención líquidos o bien pastosos en forma de soluciones que contienen disolventes habituales se preparan por regla general mediante mezclado sencillo de las sustancias constitutivas que pueden añadirse en sustancia o como solución en una mezcladora automática.

Las formas de realización de la presente invención comprenden por consiguiente todas las formas de dosificación sólidas, en forma de polvo, líquidas, en forma de gel o pastosas de los agentes, que pueden estar constituidos eventualmente también por varias fases así como pueden encontrarse en forma comprimida o no comprimida. Un agente de acuerdo con la invención puede estar envasado además en un recipiente, preferentemente un recipiente permeable al aire, del que se libera poco antes del uso o durante el proceso de limpieza.

En otra forma de realización de la invención, un agente lavavajillas de acuerdo con la invención comprende además al menos otra sustancia constitutiva que se selecciona del grupo que está constituido por sustancia soporte, tensioactivo, polímero aniónico así como combinaciones de los mismos. En otra forma de realización de la invención, un agente lavavajillas de acuerdo con la invención está libre de fosfato. Los agentes lavavajillas libres de fosfato de acuerdo con la invención son ventajosos en particular por aspectos medioambientales.

Preferentemente se ajustan entre sí las sustancias constitutivas de los agentes. Se prefieren sinergias en cuanto a la potencia de limpieza y/o la potencia de abrillantamiento y/o la inhibición de depósito. Se prefieren especialmente sinergias que están presentes en un intervalo de temperatura entre 10 °C y 60 °C, en particular en un intervalo de temperatura de 10 °C a 50 °C, de 10 °C a 40 °C, de 10 °C a 30 °C, de 15 °C a 30 °C, de 10 °C a 25 °C y de 15 °C a 25 °C.

Al grupo de las sustancias soporte (ayudantes) preferentes pertenecen en particular los citratos así como los carbonatos y los coadyuvantes orgánicos. La denominación "citrato" comprende a este respecto de igual modo el ácido cítrico como también sus sales, en particular sus sales de metal alcalino. Los agentes lavavajillas de acuerdo con la invención especialmente preferentes, en particular agentes lavavajillas a máquina, contienen ácido cítrico y citrato, preferentemente citrato de sodio, en cantidades del 5 % al 60 % en peso, preferentemente del 10 % al 50 % en peso y en particular del 15 % al 40 % en peso.

Se prefiere especialmente el uso de carbonato(s) y/o hidrogenocarbonato(s), preferentemente carbonato(s) alcalino(s), de manera especialmente preferente carbonato de sodio, en cantidades del 5 % al 50 % en peso,

preferentemente del 10 % al 40 % en peso y en particular del 15 % al 30 % en peso, en cada caso con respecto al peso del agente lavavajillas.

Como coayudante orgánico pueden mencionarse en particular policarboxilatos / ácidos policarboxílicos y fosfonatos. Estas clases de sustancias se describen a continuación.

Las sustancias soporte orgánicas útiles son por ejemplo los ácidos policarboxílicos que pueden usarse en forma del ácido libre y/o de sus sales de sodio, entendiéndose por ácidos policarboxílicos aquellos ácidos carboxílicos que llevan más de una función ácido. Por ejemplo, son éstos ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos sacáricos, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitrilotriacético (NTA) así como mezclas de éstos. Los ácidos libres tienen además de su acción de ayudante habitualmente también la propiedad de un componente de acidificación y sirven por consiguiente también para el ajuste de un valor de pH más bajo y más moderado de agentes de acuerdo con la invención. En particular pueden mencionarse según esto ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico y mezclas discrecionales de éstos.

Los fosfonatos formadores de complejo comprenden además del ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico una serie de distintos compuestos tales como por ejemplo ácido dietilentriaminpenta(metilenfosfónico) (DTPMP). En esta solicitud se prefieren en particular hidroxialcano- o aminoalcanofosfonatos. Entre los hidroxialcanofosfonatos es especialmente importante el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP) como coayudante. Éste se usa preferentemente como sal de sodio, reaccionando la sal de disodio de manera neutra y la sal de tetrasodio de manera alcalina (pH 9). Como aminoalcanofosfonatos se tienen en cuenta preferentemente etilendiamintetrametilenfosfonato (EDTMP), dietilentriaminpentametilenfosfonato (DTPMP) así como sus homólogos superiores. Éstos se usan preferentemente en forma de las sales de sodio que reaccionan de manera neutra, por ejemplo como sal de hexasodio de EDTMP o bien como sal de heptasodio y octasodio de DTPMP. Como ayudante se usa a este respecto de la clase de los fosfonatos preferentemente HEDP. Los aminoalcanofosfonatos tienen además una marcada capacidad de unión de metales pesados. De manera correspondiente a esto puede preferirse, en particular cuando los agentes contienen también agentes de blanqueo, usar aminoalcanofosfonatos, en particular DTPMP, o usar mezclas de los fosfonatos mencionados.

Un agente lavavajillas preferente en el contexto de esta solicitud, en particular agente lavavajillas a máquina, contiene uno o varios fosfonatos del grupo

- a) ácido aminotrimetilenfosfónico (ATMP) y/o sus sales;
- b) ácido etilendiamintetra(metilenfosfónico) (EDTMP) y/o sus sales;
- c) ácido dietilentriaminpenta(metilenfosfónico) (DTPMP) y/o sus sales;
- d) ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) y/o sus sales;
- e) ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBTC) y/o sus sales;
- f) ácido hexametildiamintetra(metilenfosfónico) (HDTMP) y/o sus sales;
- g) ácido nitrilotri(metilenfosfónico) (NTMP) y/o sus sales.

Se prefieren especialmente agentes lavavajillas a máquina que contienen como fosfonatos ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) o ácido dietilentriaminpenta(metilenfosfónico) (DTPMP).

Además, los agentes lavavajillas de acuerdo con la invención, en particular agentes lavavajillas a máquina, pueden contener dos o más fosfonatos distintos.

La proporción en peso de los fosfonatos en el peso total de los agentes lavavajillas de acuerdo con la invención, en particular agentes lavavajillas a máquina, asciende preferentemente a del 1 % al 8 % en peso, preferentemente a del 1,2 % al 6 % en peso y en particular a del 1,5 % al 4 % en peso.

Los agentes lavavajillas de acuerdo con la invención, en particular agentes lavavajillas a máquina, pueden contener un tensioactivo o varios tensioactivos, teniéndose en cuenta en particular tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos y sus mezclas.

Entre los tensioactivos aniónicos se prefieren aquéllos que presentan al menos un grupo sulfato o sulfonato. El tensioactivo aniónico con al menos un grupo sulfato o sulfonato se selecciona preferentemente de sulfatos de alcoholes grasos, alcanosulfonatos y alquilbencenosulfonatos. Se prefieren a este respecto sulfatos de alcoholes grasos C₁₂-C₁₈ (FAS), por ejemplo Sulfopon K 35 (Cognis, Alemania), alcano(C₁₃-C₁₇)sulfonatos secundarios (SAS), por ejemplo Hostapur SAS 93 (Clariant, Alemania), así como alquil(C₈-C₁₈)bencenosulfonatos lineales, en particular dodecylbencenosulfonato (LAS).

De acuerdo con la invención comprenden los términos "sulfato" y "sulfonato" además de los respectivos compuestos aniónicos que se encuentran en forma de sales, también los ácidos libres, o sea los correspondientes ácidos alquilsulfúricos o ácidos alquilsulfónicos.

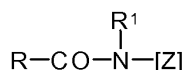
Preferentemente está contenido el tensioactivo aniónico con al menos un grupo sulfato o sulfonato en lavavajillas de acuerdo con la invención en una cantidad del 0,1 % al 20 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,5 % al 15 % en peso, en particular del 2,5 % al 10 % en peso.

Como tensioactivos no iónicos pueden usarse todos los tensioactivos no iónicos conocidos por el experto. Como tensioactivos no iónicos son adecuados por ejemplo alquilglicósidos de fórmula general $RO(G)_x$, en la que R corresponde a un resto alifático primario de cadena lineal o ramificado con metilo, en particular ramificado con metilo en la posición 2 con 8 a 22, preferentemente de 12 a 18 átomos de C y G es el símbolo que representa una unidad de glicósido con 5 o 6 átomos de C, preferentemente representa glucosa. El grado de oligomerización x, que indica la distribución de monoglicósidos y oligoglicósidos, es un número discrecional entre 1 y 10; preferentemente x se encuentra en de 1,2 a 1,4.

Otra clase de tensioactivos no iónicos usados preferentemente que se usan o bien como único tensioactivo no iónico o en combinación con otros tensioactivos no iónicos son ésteres alquílicos de ácidos grasos alcoxilados, preferentemente etoxilados o etoxilados y propoxilados, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena de alquilo.

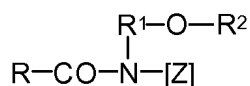
También pueden ser adecuados tensioactivos no iónicos del tipo de los óxidos de amina, por ejemplo óxido de N-coco-alkuil-N,N-dimetilamina y óxido de N-sebo-alkuil-N,N-dihidroxietilamina, y de las alcanolamidas de ácidos grasos. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos asciende preferentemente a no más de la de los alcoholes grasos etoxilados, en particular a no más de la mitad de la misma.

Otros tensioactivos adecuados son amidas de ácidos polihidroxigrasos de fórmula,



en la que R representa un resto acilo alifático con 6 a 22 átomos de carbono, R^1 representa hidrógeno, un resto alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono y [Z] representa un resto polihidroxialquilo lineal o ramificado con 3 a 10 átomos de carbono y de 3 a 10 grupos hidroxilo. En el caso de las amidas de ácidos polihidroxigrasos se trata de sustancias conocidas que pueden obtenerse habitualmente mediante aminación reductora de un azúcar reductor con amoníaco, una alquilamina o una alcanolamina y posterior acilación con un ácido graso, un éster alquílico de ácido graso o un cloruro de ácido graso.

Al grupo de las amidas de ácidos polihidroxigrasos pertenecen también compuestos de fórmula



en la que R representa un resto alquilo o alqueno lineal o ramificado con 7 a 12 átomos de carbono, R^1 representa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo con 2 a 8 átomos de carbono y R^2 representa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo o un resto oxi-alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, prefiriéndose restos alquilo C_{1-4} o restos fenilo y [Z] representa un resto polihidroxialquilo lineal, cuya cadena de alquilo está sustituida con al menos dos grupos hidroxilo, o derivados alcoxilados, preferentemente etoxilados o propoxilados de estos restos.

[Z] se obtiene preferentemente mediante aminación reductora de un azúcar reductor, por ejemplo, glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Los compuestos sustituidos con N-alcoxilo o N-ariloxilo pueden convertirse en las deseadas amidas de ácidos polihidroxigrasos mediante reacción con ésteres metílicos de ácidos grasos en presencia de un alcóxido como catalizador.

Como tensioactivos preferentes se usan tensioactivos no iónicos de formación de espuma débil. Con especial preferencia contienen los agentes de lavado o de limpieza, en particular agentes de limpieza para el lavado de la vajilla y entre esto preferentemente el lavado de la vajilla a máquina, tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados. Como tensioactivos no iónicos se usan preferentemente alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados, en particular primarios con preferentemente de 8 a 18 átomos de C y en promedio de 1 a 12 mol de óxido de etileno (OE) por mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede ser lineal o preferentemente ramificado con metilo en la posición 2 o puede contener restos lineales y ramificados con metilo en mezcla, tal como se encuentran habitualmente en restos oxoalcohol. En particular se prefieren, sin embargo, etoxilatos de alcohol con restos lineales de alcoholes de origen natural con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo, de alcohol de coco, alcohol de palma, alcohol graso de sebo o alcohol oleílico, y en promedio de 2 a 8 mol de OE por mol de alcohol. A los alcoholes etoxilados preferentes pertenecen por ejemplo alcoholes C_{12-14} con 3 OE o 4 OE, alcoholes C_{9-11} con 7 OE, alcoholes C_{13-15} con 3 OE, 5 OE, 7 OE u 8 OE, alcoholes C_{12-18} con 3 OE, 5 OE o 7 OE y mezclas de éstos, tales como mezclas de alcohol C_{12-14} con 3 OE y alcohol C_{12-18} con 5 OE. Los grados de etoxilación indicados

representan valores promedio estadísticos que para un producto especial pueden ser un número entero o un número quebrado. Los etoxilatos de alcohol preferentes presentan una distribución de homólogos reducida (*narrow range ethoxylates*, NRE). De manera adicional a estos tensioactivos no iónicos pueden usarse también alcoholes grasos con más de 12 OE. Ejemplos de ello son alcohol graso de sebo con 14 OE, 25 OE, 30 OE o 40 OE.

Con especial preferencia se usan por tanto tensioactivos no iónicos etoxilados, que se obtuvieron a partir de monohidroxicanolos C₆₋₂₀ o alquilfenoles C₆₋₂₀ o alcoholes grasos C₁₆₋₂₀ y más de 12 mol, preferentemente más de 15 mol y en particular más de 20 mol óxido de etileno por mol de alcohol. Un tensioactivo no iónico especialmente preferente se obtiene a partir de un alcohol graso de cadena lineal con 16 a 20 átomos de carbono (alcohol C₁₆₋₂₀), preferentemente un alcohol C₁₈ y al menos 12 mol, preferentemente al menos 15 mol y en particular al menos 20 mol de óxido de etileno. Entre éstos se prefieren especialmente los denominados "etoxilatos de intervalo estrecho".

Con especial preferencia se usan además tensioactivos que contienen uno o varios alcoholes grasos de sebo con 20 a 30 OE en combinación con un desespumante de silicona.

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

Los tensioactivos no iónicos adecuados que presentan puntos de fusión o de ablandamiento en el intervalo de temperatura mencionado son por ejemplo tensioactivos no iónicos de formación de espuma débil, que pueden ser sólidos o altamente viscosos a temperatura ambiente. Si se usan tensioactivos no iónicos que son altamente viscosos a temperatura ambiente, entonces se prefiere que éstos presenten una viscosidad por encima de 20 Pa·s, preferentemente por encima de 35 Pa·s y en particular por encima de 40 Pa·s. También se prefieren tensioactivos no iónicos que tienen consistencia cerosa a temperatura ambiente.

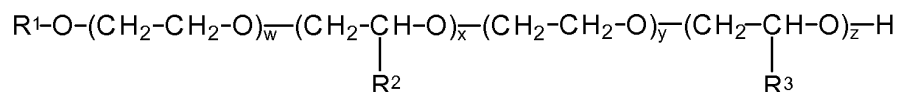
Los tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados, de manera especialmente preferente del grupo de los alcoholes alcoxilados de manera mixta y en particular del grupo de los tensioactivos no iónicos de OE-OA-OE, se usan igualmente con especial preferencia.

El tensioactivo no iónico sólido a temperatura ambiente tiene preferentemente unidades de óxido de propileno en la molécula. Preferentemente constituyen aquellas unidades de OP hasta el 25 % en peso, de manera especialmente preferente hasta el 20 % en peso y en particular hasta el 15 % en peso de la masa molar total del tensioactivo no iónico. Los tensioactivos no iónicos especialmente preferentes son monohidroxicanolos o alquilfenoles etoxilados, que presentan adicionalmente copolímeros de bloque de polioxietileno-polioxipropileno. La parte de alcohol o alquilfenol de tales moléculas de tensioactivo no iónico constituye a este respecto preferentemente más del 30 % en peso, de manera especialmente preferente más del 50 % en peso y en particular más del 70 % en peso de la masa molar total de tales tensioactivos no iónicos. Los agentes preferentes están caracterizados porque éstos contienen tensioactivos no iónicos etoxilados y propoxilados, en los que las unidades de óxido de propileno en la molécula constituyen hasta el 25 % en peso, preferentemente hasta el 20 % en peso y en particular hasta el 15 % en peso de la masa molar total del tensioactivo no iónico.

Los tensioactivos que van a usarse preferentemente proceden de los grupos de los tensioactivos no iónicos alcoxilados, en particular de los alcoholes primarios etoxilados y mezclas de estos tensioactivos con tensioactivos formados con una estructura más compleja tales como tensioactivos de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (OP/OE/OP). Tales tensioactivos no iónicos de (OP/OE/OP) se caracterizan además por buen control de formación de espuma.

Otros tensioactivos no iónicos que van a usarse de manera especialmente preferente con puntos de fusión por encima de la temperatura ambiente contienen del 40 % al 70 % de una combinación de polímeros de bloque de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno, que contiene el 75 % en peso de un copolímero de bloque inverso de polioxietileno y polioxipropileno con 17 mol de óxido de etileno y 44 mol de óxido de propileno y el 25 % en peso de un copolímero de bloque de polioxietileno y polioxipropileno, iniciado con trimetilolpropano y que contiene 24 moles de óxido de etileno y 99 moles de óxido de propileno por mol de trimetilolpropano.

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



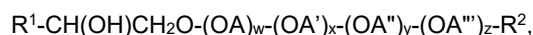
en la que R¹ representa un resto alquilo o alqueno C₆₋₂₄ de cadena lineal o ramificado, saturado o mono- o poliinsaturado; cada grupo R² o R³ independientemente entre sí se selecciona de -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, CH(CH₃)₂ y los índices w, x, y, z independientemente entre sí representan números enteros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

Los tensioactivos no iónicos preferentes de la fórmula mencionada anteriormente pueden prepararse mediante procedimientos conocidos a partir de los correspondientes alcoholes R¹-OH y óxido de etileno o alqueno. El resto R¹ en la fórmula mencionada anteriormente puede variar dependiendo del origen del alcohol. Si se usan fuentes nativas, el resto R¹ presenta un número par de átomos de carbono y está por regla general no ramificado, prefiriéndose los restos lineales de alcoholes de origen nativo con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo, de alcohol graso de coco, de palma, de sebo o alcohol oleílico. Los alcoholes accesibles a partir de fuentes sintéticas son por ejemplo los alcoholes de Guerbet o restos ramificados con metilo en la posición 2 o bien lineales y ramificados con metilo en mezcla, tal como se encuentran habitualmente en restos de oxoalcohol. Independientemente del tipo del alcohol usado para la preparación de los tensioactivos no iónicos contenidos en los agentes se prefieren tensioactivos no iónicos en los que R¹ en la fórmula mencionada anteriormente representa un resto alquilo con 6 a 24, preferentemente de 8 a 20, de manera especialmente preferente de 9 a 15 y en particular de 9 a 11 átomos de carbono.

Como unidad de óxido de alqueno, que está contenida de manera alterna con respecto a la unidad de óxido de etileno en los tensioactivos no iónicos preferentes, se tienen en consideración además de óxido de propileno en particular óxido de butileno. Sin embargo, son adecuados también otros óxidos de alqueno, en los que R² o R³ independientemente entre sí se seleccionan de -CH₂CH₂-CH₃ o CH(CH₃)₂. Preferentemente se usan tensioactivos no iónicos de la fórmula mencionada anteriormente, en los que R² o R³ representan un resto -CH₃, w y x independientemente entre sí representan valores de 3 o 4 e y y z independientemente entre sí representan valores de 1 o 2.

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

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



en la que

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

Se prefieren muy especialmente según esto tensioactivos no iónicos de fórmula general R¹O[CH₂CH(CH₃)O]_x[CH₂CH₂O]_y[CH₂CH(CH₃)O]_zCH₂CH(OH)R², en la que R¹ representa un resto de hidrocarburo alifático lineal o ramificado con 4 a 22, en particular de 6 a 18, átomos de carbono o mezclas de esto, R² designa un resto de hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26, en particular de 4 a 20, átomos de carbono o mezclas de esto y x y z representan valores entre 0 y 40 e y representa un valor de al menos 15, preferentemente de 15 a 120, de manera especialmente preferente de 20 a 80.

En una forma de realización preferente contiene el agente lavavajillas, en particular el agente lavavajillas a máquina, con respecto a su peso total, tensioactivo no iónico de fórmula general R¹O[CH₂CH(CH₃)O]_x[CH₂CH₂O]_y[CH₂CH(CH₃)O]_zCH₂CH(OH)R² en cantidades del 0,1 % al 15 % en peso, preferentemente del 0,2 % al 10 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,5 % al 8 % en peso y en particular del 1,0 % al 6 % en peso.

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

Se prefieren especialmente agentes lavavajillas de acuerdo con la invención, en particular agentes lavavajillas a máquina, caracterizados por que como tensioactivo no iónico de formación de espuma débil se usa un tensioactivo de fórmula general R¹CH(OH)CH₂O-(CH₂CH₂O)₂₀₋₁₂₀-R², en la que R¹ y R² independientemente entre sí representan un resto de hidrocarburo alifático lineal o ramificado con 2 a 20, en particular de 4 a 16, átomos de carbono.

Se prefieren además tensioactivos de fórmula $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, en la que R^1 representa un resto de hidrocarburo alifático lineal o ramificado con 4 a 22 átomos de carbono o mezclas de esto, R^2 designa un resto de hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de esto y x representa valores entre 0,5 y 4, preferentemente de 0,5 a 1,5, e y representa un valor de al menos 15.

De acuerdo con la invención se prefieren adicionalmente también tensioactivos de fórmula general $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, en la que R^1 representa un resto de hidrocarburo alifático lineal o ramificado con 4 a 22 átomos de carbono o mezclas de esto, R^2 designa un resto de hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de esto y x representa un valor entre 1 y 40 e y representa un valor entre 15 y 40, encontrándose las unidades de alquileo $[CH_2CH(CH_3)O]$ y $[CH_2CH_2O]$ de manera aleatorizada, es decir en forma de una distribución estadística aleatoria.

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

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



en la que R^1 y R^2 representan restos de hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 1 a 30 átomos de carbono, R^3 representa H o un resto metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x representa valores entre 1 y 30, k y j representan valores entre 1 y 12, preferentemente entre 1 y 5.

Cuando el valor x es ≥ 2 , puede ser distinto cada R^3 en la fórmula anterior $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$. R^1 y R^2 son preferentemente restos de hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos con 6 a 22 átomos de carbono, prefiriéndose especialmente restos con 8 a 18 átomos de C. Para el resto R^3 se prefieren especialmente H, $-CH_3$ o $-CH_2CH_3$. Los valores especialmente preferentes para x se encuentran en el intervalo de 1 a 20, en particular de 6 a 15.

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

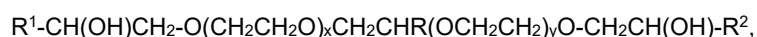
Los alcoholes poli(oxialquilados) cerrados con grupos terminales especialmente preferentes de la fórmula anterior presentan valores de $k = 1$ y $j = 1$, de modo que se simplifica la fórmula mencionada anteriormente en



En la fórmula mencionada en último lugar son R^1 , R^2 y R^3 tal como se han definido anteriormente y x representa números de 1 a 30, preferentemente de 1 a 20 y en particular de 6 a 18. Se prefieren especialmente tensioactivos en los que los restos R^1 y R^2 presentan de 9 a 14 átomos de C, R^3 representa H y x adopta valores de 6 a 15.

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

Se prefieren según esto tensioactivos no iónicos de fórmula general



en la que

- R, R¹ y R² independientemente entre sí representan un resto alquilo o resto alquenilo con 6 a 22 átomos de carbono;
- x e y independientemente entre sí representan valores entre 1 y 40.

Se prefieren según esto en particular compuestos de fórmula general R¹-CH(OH)CH₂-O(CH₂CH₂O)_xCH₂CHR(OCH₂CH₂)_yO-CH₂CH(OH)-R², en los que R representa un resto alquilo lineal, saturado con 8 a 16 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 14 átomos de carbono y n y m independientemente entre sí presentan valores de 20 a 30. Los correspondientes compuestos pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de alquidíoles HO-CHR-CH₂-OH con óxido de etileno, realizándose a continuación una reacción con un alquilepóxido para el cierre de las funcionalidades OH libre con formación de un dihidroxiéter.

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



en la que

- R¹ y R² independientemente entre sí representan un resto alquilo o resto alquenilo con 4 a 22 átomos de carbono;
- R³ y R⁴ independientemente entre sí representan H o representan un resto alquilo o resto alquenilo con 1 a 18 átomos de carbono y
- x e y independientemente entre sí representan valores entre 1 y 40.

Se prefieren según esto en particular compuestos de fórmula general R¹-O(CH₂CH₂O)_xCR³R⁴(OCH₂CH₂)_yO-R², en la que R³ y R⁴ representan H y los índices x e y independientemente entre sí adoptan valores de 1 a 40, preferentemente de 1 a 15.

Se prefieren especialmente en particular compuestos de fórmula general R¹-O(CH₂CH₂O)_xCR³R⁴(OCH₂CH₂)_yO-R², en la que los restos R¹ y R² independientemente entre sí representan restos alquilo saturados con 4 a 14 átomos de carbono y los índices x e y independientemente entre sí adoptan valores de 1 a 15 y en particular de 1 a 12.

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

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

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

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

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

La proporción en peso del tensioactivo no iónico en el peso total del agente lavavajillas de acuerdo con la invención, en particular agente lavavajillas a máquina, asciende en una forma de realización preferente a del 0,1 % al 20 % en peso, de manera especialmente preferente a del 0,5 % al 15 % en peso, en particular a del 2,5 % al 10 % en peso.

En una forma de realización preferente asciende la proporción en % en peso de tensioactivo aniónico con al menos un grupo sulfato o sulfonato con respecto a tensioactivo no iónico a de 3:1 a 1:3, en particular a de 2:1 a 1:2, de manera especialmente preferente a de 1,5:1 a 1:1,5.

5 Los agentes lavavajillas de acuerdo con la invención, en particular agentes lavavajillas a máquina, contienen como parte constituyente adicional en una forma de realización preferente al menos un polímero aniónico. Los polímeros aniónicos preferentes son según esto los policarboxilatos copoliméricos y los polisulfonatos copoliméricos.

10 La proporción en peso del polímero aniónico en el peso total del agente lavavajillas de acuerdo con la invención, en particular agente lavavajillas a máquina, asciende en una forma de realización preferente a del 0,1 % al 20 % en peso, preferentemente a del 0,5 % al 18 % en peso, de manera especialmente preferente a del 1,0 % al 15 % en peso y en particular a del 4 % al 14 % en peso.

15 Los agentes lavavajillas de acuerdo con la invención, en particular agentes lavavajillas a máquina, caracterizados por que el polímero aniónico copolimérico se selecciona del grupo de los policarboxilatos y polisulfonatos modificados de manera hidrófoba es un objeto especialmente preferente, dado que mediante la modificación hidrófoba de los copolímeros aniónicos puede conseguirse una mejora de las propiedades de abrillantamiento y de secado de estos agentes con al mismo tiempo baja formación de depósitos.

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

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

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

30 Los ácidos carboxílicos insaturados especialmente preferentes son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α -cloroacrílico, ácido α -cianoacrílico, ácido crotonico, ácido α -fenil-acrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido metilenmalónico, ácido sórbico, ácido cinámico o sus mezclas. Pueden usarse lógicamente también los ácidos dicarboxílicos insaturados.

35 Como policarboxilatos copoliméricos se usan de acuerdo con la invención de manera especialmente preferente copolímeros del ácido acrílico con ácido metacrílico y del ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico. Han resultado especialmente adecuados los copolímeros del ácido acrílico con ácido maleico, que contienen del 50 % al 90 % en peso de ácido acrílico y del 50 % al 10 % en peso de ácido maleico. Su masa molecular relativa, con respecto a los ácidos libres, asciende en general a de 2000 a 70000 g/mol, preferentemente a de 20000 a 50000 g/mol y en particular a de 30000 a 40000 g/mol.

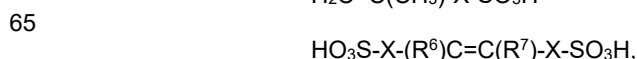
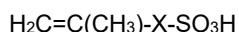
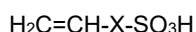
40 En el caso de las masas molares indicadas se trata en el sentido de este documento de masas molares promediadas en peso Mw, que se han determinado básicamente por medio de cromatografía de permeación en gel (CPG), usándose un detector UV. La medición se realizó a este respecto frente a un patrón externo que, debido a su semejanza estructural con los polímeros sometidos a estudio, proporciona valores de pesos molares realistas.

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



en la que R⁵ a R⁷ independientemente entre sí representa -H, -CH₃, un resto alquilo de cadena lineal o ramificado saturado con 2 a 12 átomos de carbono, un resto alqueno de cadena lineal o ramificado, mono- o poliinsaturado con 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alqueno sustituidos con -NH₂, -OH o -COOH o representa -COOH o -COOR⁴, siendo R⁴ un resto de hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono, y X representa un grupo espaciador opcionalmente existente que se selecciona de -(CH₂)_n- con n = 0 a 4, -COO-(CH₂)_k- con k = 1 a 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-, -C(O)-NH-C(CH₃)₂-CH₂- y -C(O)-NH-CH(CH₃)-CH₂-.

60 Entre estos monómeros se prefieren aquellos de fórmulas



en los que R⁶ y R⁷ independientemente entre sí se seleccionan de

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

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

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

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

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

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

Se prefieren de acuerdo con la invención agentes lavavajillas, en particular agentes lavavajillas a máquina, caracterizados por que el agente lavavajillas contiene como copolímero aniónico un copolímero que comprende

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

Como monómeros no iónicos se usan preferentemente monómeros de fórmula general R¹(R²)C=C(R³)-X-R⁴, en la que R¹ a R³ independientemente entre sí representa -H, -CH₃ o -C₂H₅, X representa un grupo espaciador opcionalmente existente que se selecciona de -CH₂-, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R⁴ representa un resto alquilo de cadena lineal o ramificado saturado con 2 a 22 átomos de carbono o representa un resto insaturado, preferentemente aromático con 6 a 22 átomos de carbono.

Los monómeros no iónicos especialmente preferentes son buteno, isobuteno, penteno, 3-metilbuteno, 2-metilbuteno, ciclopenteno, hexeno, hexeno-1, 2-metilpenteno-1, 3-metilpenteno-1, ciclohexeno, metilciclopenteno, ciclohepteno, metilciclohexeno, 2,4,4-trimetilpenteno-1, 2,4,4-trimetilpenteno-2, 2,3-dimetilhexeno-1, 2,4-dimetilhexeno-1, 2,5-dimetilhexeno-1, 3,5-dimetilhexeno-1, 4,4-dimetilhexano-1, etilciclohexino, 1-octeno, α -olefinas con 10 o más átomos de carbono tales como por ejemplo 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y α -olefina C22, 2-estireno, α -metilestireno, 3-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilrestireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de pentilo, acrilato de hexilo, metacrilato de metilo, N-(metil)acrilamida, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, N-(2-etilhexil)acrilamida, acrilato de octilo, metacrilato de octilo, N-(octil)acrilamida, acrilato de laurilo, metacrilato de laurilo, N-(lauril)acrilamida, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, N-(estearil)acrilamida, acrilato de behenilo, metacrilato de behenilo y N-(behenil)acrilamida o sus mezclas.

En otra forma de realización de la invención, un agente lavavajillas de acuerdo con la invención está caracterizado por que éste comprende al menos otra enzima, en particular una proteasa, amilasa, celulasa, enzima que disocia pectina, hemicelulasa, mananasa, tanasa, xilanasa, xantanasa, β -glucosidasa, carragenasa, perhidrolasa, oxidasa, oxidorreductasa o una lipasa, así como combinaciones de las mismas, en particular una combinación que se

selecciona de proteasa y amilasa, proteasa y lipasa, proteasa y celulasa, proteasa y mananasa, amilasa y lipasa, amilasa y celulasa, amilasa y mananasa, lipasa y celulasa, lipasa y mananasa, lipasa y celulasa, proteasa y amilasa y lipasa, proteasa y amilasa y celulasa, proteasa y amilasa y mananasa, amilasa y lipasa y celulasa, amilasa y lipasa y mananasa, lipasa, celulasa y mananasa, proteasa y amilasa y lipasa y celulasa, proteasa y amilasa y celulasa y mananasa.

Otra enzima de este tipo está contenida en el agente ventajosamente en cada caso en una cantidad del 1×10^{-8} al 5 por ciento en peso con respecto a la proteína activa. Cada vez más preferentemente está contenida cada otra enzima en una cantidad del 1×10^{-7} -3 % en peso, del 0,00001-1 % en peso, del 0,00005-0,5 % en peso, del 0,0001 % al 0,1 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,0001 % al 0,05 % en peso en agentes de acuerdo con la invención, con respecto a la proteína activa. La determinación de la concentración de proteína activa puede realizarse con respecto a esto de manera habitual en la técnica, en el caso de hidrolasas por ejemplo a través de una titulación de los centros activos usando un inhibidor irreversible adecuado y la determinación de la actividad residual (véase por ejemplo M. Bender *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 88, 24 (1966), pág. 5890-5913; la referencia mencionada se refiere a proteasas, aplicándose el principio de la titulación de los centros activos a otras hidrolasas). De manera especialmente preferente, las enzimas muestran potencias de limpieza sinérgicas frente a determinadas suciedades o manchas, es decir las enzimas contenidas en la composición del agente se apoyan mutuamente en su potencia de limpieza. De manera muy especialmente preferente existe un sinergismo de este tipo entre la proteasa contenida de acuerdo con la invención y otra enzima de un agente de acuerdo con la invención, entre éstas en particular entre la proteasa contenida de acuerdo con la invención y una amilasa y/o una lipasa y/o una mananasa y/o una celulasa y/o una enzima que disocia pectina. Los efectos sinérgicos pueden producirse no sólo entre distintas enzimas, sino también entre una o varias enzimas y otras sustancias constitutivas del agente de acuerdo con la invención.

Entre las proteasas se prefieren aquéllas del tipo subtilisina. Los ejemplos de esto son la subtilisina BPN' y Carlsberg, la proteasa PB92, la subtilisina 147 y 309, la proteasa alcalina de *Bacillus lentus*, subtilisina DY y las enzimas que van a asignarse a las subtilasas, sin embargo, ya no a las subtilisinas en el sentido más estricto, termitasa, proteinasa K y las proteasas TW3 y TW7. La subtilisina Carlsberg puede obtenerse en forma desarrollada con el nombre comercial Alcalase® de la empresa Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dinamarca. Las subtilisinas 147 y 309 se comercializan con el nombre comercial Esperase®, o bien Savinase® de la empresa Novozymes. De la proteasa de *Bacillus lentus* DSM 5483 se derivan las variantes de proteasa gestionadas con la denominación BLAP®. Otras proteasas preferentes son además por ejemplo las enzimas gestionadas con la denominación PUR. Otras proteasas son además las enzimas que pueden obtenerse con los nombres comerciales Durazym®, Relase®, Everlase®, Nafizym®, Natalase®, Kannase® y Ovozime® de la empresa Novozymes, las enzimas que pueden obtenerse con los nombres comerciales Purafect®, Purafect® OxP, Purafect® Prime, Excellase® y Properase® de la empresa Genencor, la enzima que puede obtenerse con el nombre comercial Protosol® de la empresa Advanced Biochemicals Ltd., Thane, India, la enzima que puede obtenerse con el nombre comercial Wuxi® de la empresa Wuxi Snyder Bioproducts Ltd., China, las enzimas que pueden obtenerse con el nombre comercial Proleather® y proteasa P® de la empresa Amano Pharmaceuticals Ltd., Nagoya, Japón, y la enzima que puede obtenerse con la denominación Proteinase K-16 de la empresa Kao Corp., Tokyo, Japón. De manera especialmente preferente se usan también las proteasas de *Bacillus gibsonii* y *Bacillus pumilus*, que se han divulgado en las solicitudes de patente internacionales WO2008/086916 y WO2007/131656.

Las amilasas que pueden prepararse de acuerdo con la invención son por ejemplo α -amilasas de *Bacillus licheniformis*, de *Bacillus amyloliquefaciens*, de *Bacillus stearothermophilus* así como en particular también sus desarrollos posteriores mejorados para su uso en agentes de lavado y de limpieza. La enzima de *Bacillus licheniformis* puede obtenerse de la empresa Novozymes con el nombre Termamyl® y de la empresa Danisco/Genencor con el nombre Purastar®ST. Los productos de desarrollo posterior de estas α -amilasas pueden obtenerse de la empresa Novozymes con el nombre comercial Duramyl® y Termamyl®ultra, de la empresa Danisco/Genencor con el nombre Purastar®OxAm y de la empresa Daiwa Seiko Inc., Tokyo, Japón, como Keistase®. La α -amilasa de *Bacillus amyloliquefaciens* se comercializa por la empresa Novozymes con el nombre BAN®, y variantes derivadas de la α -amilasa de *Bacillus stearothermophilus* con el nombre BSG® y Novamyl®, igualmente de la empresa Novozymes. Además, han de destacarse para este fin las α -amilasas de *Bacillus sp.* A 7-7 (DSM 12368) y la ciclodextrina-glucanotransferasa (CGTasa) de *Bacillus agaradherens* (DSM 9948). También pueden usarse productos de fusión de todas las moléculas mencionadas. Además, son adecuados los desarrollos posteriores de la α -amilasa de *Aspergillus niger* y *A. oryzae* que pueden obtenerse con el nombre comercial Fungamyl® de la empresa Novozymes. Otros productos comerciales que pueden usarse ventajosamente son por ejemplo la Amylase-LT® y Stainzyme® o Stainzyme ultra® o bien Stainzyme plus®, estos últimos igualmente de la empresa Novozymes. Pueden usarse de acuerdo con la invención también variantes de estas enzimas que pueden obtenerse mediante mutaciones puntuales. Las amilasas especialmente preferentes se han divulgado en las solicitudes internacionales WO 00/60060, WO 03/002711, WO 03/054177 y WO07/079938, a cuya divulgación se remite por tanto de manera expresa o bien cuyo contenido de divulgación correspondiente a esto se incluye conjuntamente por tanto de manera expresa en la presente solicitud. Las amilasas que pueden prepararse de acuerdo con la invención son además preferentemente α -amilasas.

Ejemplos de lipasas o cutinasas que pueden prepararse de acuerdo con la invención que están contenidas en particular debido a sus actividades de escisión de triglicéridos, sin embargo también para generar *in situ* perácidos a partir de precursores adecuados, son las lipasas que pueden obtenerse originariamente de *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*), o bien desarrolladas posteriormente, en particular aquéllas con el intercambio de aminoácidos D96L. Éstas se comercializan por ejemplo por la empresa Novozymes con los nombres comerciales Lipolase®, Lipolase®Ultra, LipoPrime®, Lipozyme® y Lipex®. Además, pueden usarse por ejemplo las cutinasas, que se han aislado originariamente de *Fusarium solani pisi* y *Humicola insolens*. De la empresa Genencor pueden usarse por ejemplo las lipasas o bien cutinasas cuyas enzimas de partida se han aislado originariamente de *Pseudomonas mendocina* y *Fusarium solanii*. Como otros productos comerciales importantes ha de mencionarse las preparaciones comercializadas originariamente por la empresa Gist-Brocades M1Lipase® y Lipomax® y las enzimas comercializadas por la empresa Meito Sangyo KK, Japón, con el nombre Lipase MY-30®, Lipase OF® y Lipase PL®, además el producto Lumafast® de la empresa Genencor.

Las celulasas que pueden prepararse de acuerdo con la invención (endoglucanasas, EG) comprenden por ejemplo la preparación de celulasa fúngica, rica en endoglucanasa (EG) o bien sus desarrollos posteriores, que se ofrecen por la empresa Novozymes con el nombre comercial Celluzyme®. Los productos Endolase® y Carezyme® que pueden obtenerse igualmente por la empresa Novozymes se basan en la EG de 50 kD, o bien la EG de 43 kD de *Humicola insolens* DSM 1800. Otros productos comerciales que pueden usarse de esta empresa son Cellusoft®, Renozyme® y Celluclean®. Además, pueden usarse por ejemplo celulasas que pueden obtenerse por la empresa AB Enzymes, Finlandia, con el nombre comercial Ecostone® y Biotouch® y que se basan al menos en parte en la EG de 20 kD de *Melanocarpus*. Otras celulasas de la empresa AB Enzymes son Econase® y Ecopulp®. Otras celulasas adecuadas son de *Bacillus* sp. CBS 670.93 y CBS 669.93, pudiéndose obtener la de *Bacillus* sp. CBS 670.93 de la empresa Danisco/Genencor con el nombre comercial Puradax®. Otros productos comerciales que pueden usarse de la empresa Danisco/Genencor son "Genencor detergent cellulase L" y Indi-Age®Neutra.

Pueden usarse de acuerdo con la invención también variantes de estas enzimas que pueden obtenerse mediante mutaciones puntuales. Las celulasas especialmente preferentes son variantes de celulasa de *Thielavia terrestris*, que se han divulgado en la solicitud de patente internacional WO 98/12307, las celulasas de *Melanocarpus*, en particular *Melanocarpus albomyces*, que se han divulgado en la solicitud de patente internacional WO 97/14804, las celulasas del tipo EGIII de *Trichoderma reesei*, que se han divulgado en la solicitud de patente europea EP 1 305 432 o bien variantes que pueden obtenerse de esto, en particular aquéllas que se han divulgado en las solicitudes de patente europea EP 1240525 y EP 1305432, así como celulasas que se han divulgado en las solicitudes de patente internacional WO 1992006165, WO 96/29397 y WO 02/099091, a cuya respectiva divulgación se remite por tanto expresamente o bien cuyo contenido de divulgación con respecto a esto se incluye conjuntamente por tanto de manera expresa en la presente solicitud de patente.

Las enzimas que disocian pectina (pectinasas) en el sentido de la invención son enzimas que disocian pectinas y/u otros galacturonanos. En el caso de las pectinas se trata de polisacáridos, cuya parte constituyente principal es ácido α -D-galacturónico como monómero, preferentemente en al menos el 50 % en peso y de manera especialmente preferente en al menos el 65 % en peso. Estos monómeros de ácido galacturónico están unidos entre sí a través de enlaces glicosídicos α -1,4, a veces también en una baja proporción a través de enlaces glicosídicos β -1,4 y forman la estructura principal de la molécula de pectina que se interrumpe de manera periódica mediante enlaces 1,2 con α -L-ramnosa. Una pectina es, en consecuencia, un ácido ramno-galacturónico. Una enzima que disocia pectina es, en consecuencia, en particular una enzima que cataliza la hidrólisis de enlaces 1,4- α -D-galactosidurónicos.

Dentro de la clasificación EC de las enzimas, el sistema de clasificación numérico para enzimas, las enzimas que disocian pectina pertenecen en particular a las clases de enzima (en inglés "Enzyme Commission number") EC 3.1.1.11, EC 3.2.1.15, EC 3.2.1.67 y EC 3.2.1.82 y en consecuencia pertenecen a la tercera de las seis clases principales de enzima, a las hidrolasas (E.C.3.-.-.-), entre éstas a las glicosilasas (E.C. 3.2.-.-) y a su vez entre éstas a las glicosidasas (E.C.3.2.1.-), es decir enzimas que hidrolizan los compuestos O- y/o S-glicosílicos.

Las enzimas que disocian pectina actúan, en consecuencia, en particular contra residuos sobre la vajilla que contienen ácido pectínico y/u otros galacturonanos y catalizan su hidrólisis.

A las enzimas que disocian pectina pertenecen en el contexto de la presente invención igualmente enzimas con las denominaciones pectinasa, pectatliasa, pectinaesterasa, pectinadesmetoxilasa, pectinametoxilasa, pectinametilesterasa, pectasa, pectinametilesterasa, pectinoesterasa, pectinapectilhidrolasa, pectinadespolimerasa, endopoligalacturonasa, pectolasa, pectinahidrolasa, pectina-poligalacturonasa, endo-poligalacturonasa, poli- α -1,4-galacturonido glicanohidrolasa, endogalacturonasa, endo-D-galacturonasa, galacturano 1,4- α -galacturonidasa, exopoligalacturonasa, poli(galacturonato) hidrolasa, exo-D-galacturonasa, exo-D-galacturonanasa, exopoli-D-galacturonasa, exo-poli- α -galacturonosidasa, exopoligalacturonosidasa o exopoligalacturanosidasa.

Ejemplos de enzimas adecuadas con respecto a esto pueden obtenerse, por ejemplo, con los nombres Gamanase®, Pektinex AR®, X-Pect® o Pectaway® de la empresa Novozymes, con el nombre Rohapect UF®, Rohapect TPL®,

Rohapect PTE100®, Rohapect MPE®, Rohapect MA plus HC, Rohapect DA12L®, Rohapect 10L®, Rohapect B1L® de la empresa AB Enzymes y con el nombre Pyrolase® de la empresa Diversa Corp., San Diego, CA, EE.UU..

Además, en particular para la eliminación de determinadas suciedades problemáticas pueden usarse otras enzimas que se resumen en el término hemicelulasas. A esto pertenecen por ejemplo mananasas, xantanliasas, xantananas, xiloglucanasas, xilanasas, pululananas y β -glucanasas. La β -glucanasa obtenida a partir de *Bacillus subtilis* puede obtenerse con el nombre Cereflo® de la empresa Novozymes. Las hemicelulasas especialmente preferentes de acuerdo con la invención son mananasas, que se comercializan por ejemplo con el nombre comercial Mannaway® de la empresa Novozymes o Purabrite® de la empresa Genencor.

Para el aumento de la acción de blanqueo, un agente lavavajillas de acuerdo con la invención puede contener también oxidorreductasas, por ejemplo, oxidasas, oxigenasas, catalasas (que reaccionan con baja concentraciones de H_2O_2 como peroxidasa), peroxidasas, tal como halo-, cloro-, bromo-, lignina-, glucosa- o manganosperoxidasas, dioxigenasas o lacasas (fenoloxidasas, polifenoloxidasas). Como productos comerciales adecuados pueden mencionarse Denilite® 1 y 2 de la empresa Novozymes. Como sistemas de ejemplo que pueden usarse ventajosamente para una perhidrólisis enzimática se remite a las solicitudes WO 98/45398 A1, WO 2005/056782 A2 así como WO 2004/058961 A1. Un sistema de blanqueo enzimático combinado, que comprende una oxidasa y una perhidrolasa lo describe la solicitud WO 2005/124012. Ventajosamente se añaden de manera adicional compuestos preferentemente orgánicos, de manera especialmente preferente aromáticos, que interaccionan con las enzimas para reforzar (potenciar) la actividad de las respectivas oxidorreductasas o para garantizar (mediadores) el flujo de electrones en caso de potenciales redox muy diferentes entre las enzimas oxidantes y las suciedades.

Las enzimas que van a usarse de acuerdo con la invención pueden estar confeccionadas además junto con sustancias acompañantes, por ejemplo, procedentes de la fermentación, o con estabilizadores y pueden incorporarse en una forma de confeccionamiento de este tipo en un agente lavavajillas de acuerdo con la invención.

Las combinaciones de principios activos descritas anteriormente son adecuadas en particular para la eliminación de suciedades que pueden blanquearse, en particular suciedades de té, en procedimientos de lavado de la vajilla, en particular en procedimientos de lavado de la vajilla a máquina.

Por tanto, otro objeto de la invención es un procedimiento para la eliminación de suciedades, en particular suciedades de té, sobre superficies duras, en particular la vajilla, que comprende una de las etapas de procedimiento

(a) poner en contacto la superficie dura con un baño de limpieza que contiene un agente lavavajillas de acuerdo con la invención o

(b) poner en contacto la superficie dura con un baño de limpieza que comprende una fuente de peróxido de hidrógeno, un catalizador de blanqueo y una proteasa, en el que la proteasa comprende una secuencia de aminoácidos que es idéntica a la secuencia de aminoácidos indicada en SEQ ID NO. 3 al menos en un 99 % y en el que el catalizador de blanqueo se selecciona del grupo de los complejos del manganeso con 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me-TACN) o 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclononano (Me/Me-TACN).

Preferentemente se trata de un procedimiento de lavado de la vajilla a máquina. El agente lavavajillas se dosifica preferentemente durante el transcurso de un programa de lavado de la vajilla, antes del inicio del ciclo de lavado principal o en el transcurso del ciclo de lavado principal en el espacio interior de una máquina lavavajillas. La dosificación o bien la entrada del agente de acuerdo con la invención en el espacio interior de la máquina lavavajillas puede realizarse de manera manual, preferentemente se dosifica el agente, sin embargo, por medio de la cámara de dosificación de la máquina lavavajillas en el espacio interior de la máquina lavavajillas. En el transcurso del procedimiento de limpieza no se dosifica preferentemente ningún desendurecedor de agua adicional y ningún agente de abrillantamiento adicional en el espacio interior de la máquina lavavajillas. Preferentemente se trata de un procedimiento para eliminar suciedades que pueden blanquearse.

Todas las situaciones, objetos y formas de realización que se han descrito para agentes lavavajillas de acuerdo con la invención, pueden aplicarse también a los procedimientos de acuerdo con la invención. Por tanto, se remite en este punto de manera expresa a la divulgación en el punto correspondiente con la indicación de que esta divulgación se aplica también para los procedimientos de acuerdo con la invención citados anteriormente.

Otro objeto de la invención es el uso de un agente lavavajillas de acuerdo con la invención para la eliminación de suciedades, en particular suciedades de té, sobre superficies duras, o de una proteasa que comprende una secuencia de aminoácidos, que es idéntica a la secuencia de aminoácidos indicada en SEQ ID NO. 3 al menos en un 99 %, para la eliminación de suciedades, en particular suciedades de té, sobre superficies duras en un baño de limpieza que comprende además una fuente de peróxido de hidrógeno y un catalizador de blanqueo, en el que el catalizador de blanqueo se selecciona del grupo de los complejos del manganeso con 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me-TACN) o 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclononano (Me/Me-TACN). Preferentemente se refiere el uso a la eliminación de suciedades que pueden blanquearse. Todas las situaciones, objetos y formas de realización que se han descrito para agentes lavavajillas de acuerdo con la invención o bien procedimientos de

acuerdo con la invención, pueden aplicarse también a los usos mencionados. Por tanto, se remite en este punto de manera expresa a la divulgación en el punto correspondiente con la indicación de que esta divulgación se aplica también para los usos de acuerdo con la invención citados anteriormente.

5 Ejemplos

Ejemplo 1: Determinación de la amplitud de migración de proteasas

De cuatro proteasas se determinó la amplitud de migración con respecto a la proteasa de acuerdo con SEQ ID NO. 1 en una electroforesis de gel de poliacrilamida nativo. Para ello se usó el PHASTSystem de la empresa GE Healthcare. Como gel separador se usaron geles nativos "PhastGel Gradient 8-25" de poliacrilamida, que presentaban un tamaño de 43 x 50 x 0,45 mm, en combinación con un tampón Tris 0,112 M, acetato 0,112 M (pH 6,4), cuyas "tiras de tampón nativo" de agarosa al 3 % estaban previamente almacenadas como gel colector, que presentaban un tamaño de 41 x 10 x 6 mm, en combinación con un tampón Tris 0,25 M, L-alanina 0,88 M (pH 8,8). La separación se realizó según las indicaciones del fabricante tal como se describe en "PhastSystem Separation Technique File n.º 120" (Amersham Biosciences 1998), sin embargo, en el "reversed polarity electrode mode" (modo de electrodo de polaridad inversa) para la separación de proteínas básicas. La electroforesis se realizó hasta que las bandas de proteasa hubieran recorrido al menos la mitad del recorrido que está a disposición en el gel separador.

Las proteasas usadas, así como sus amplitudes de migración están representadas en la siguiente tabla 1. Además, está indicado el punto isoeléctrico calculado a pH 7 y la carga neta calculada con pH 7 para la respectiva proteasa. El cálculo del punto isoeléctrico y de la carga neta se realizaron por medio de la función de "análisis" del módulo BioAnnotater del paquete de software Vector NTI® Advance 10.3.0 (Invitrogen Corporation, 1600 Faraday Avenue, Carlsbad, California, EE.UU.) con los parámetros (por defecto) estándares predeterminados.

Tabla 1:

		Amplitud de migración en comparación con la amplitud de migración de la proteasa de acuerdo con SEQ ID NO. 1 (indicada como factor; - múltiplo)	Punto isoeléctrico con pH 7 (calculado)	Carga neta con pH 7 (calculada)
Proteasa 1	Proteasa Ovozyme® 64T (Novozymes)	0,9	8,97	2,38
Proteasa 2	Variante con potencia mejorada F49 de la proteasa de <i>Bacillus lentus</i> de acuerdo con el documento WO 95/23221	0,9	8,97	2,38
Proteasa 3	Proteasa de acuerdo con la SEQ ID NO. 2	1,2	9,69	5,38
Proteasa 4	Proteasa de acuerdo con la SEQ ID NO. 3	1,1	9,52	4,38
Proteasa de referencia	Proteasa de acuerdo con la SEQ ID NO. 1	1	9,30	3,38

Ejemplo 2: Determinación de la potencia de limpieza de agentes lavavajillas de acuerdo con la invención

Se sometió a ensayo la potencia de limpieza en suciedades de té de un agente lavavajillas automático habitual en el comercio en forma de un comprimido de agente lavavajillas, que contenía el 15 % en peso de percarbonato de sodio como fuente de peróxido de hidrógeno (agente de blanqueo), un 0,03 % en peso de Mn-Me-TACN (Mn-TACN) como catalizador de blanqueo y un 2,2 % en peso de TAED como activador de blanqueo, al que se añadieron en cada caso granulados de proteasa con distintas proteasas de acuerdo con el ejemplo 1. Las proteasas se usaron de manera igual a proteína total (0,056 g de proteasa por proceso de lavado). El procedimiento de lavado de la vajilla se realizó en la máquina de lavado Miele G698SC (programa: 50 °C, duración de programa 57 min, dureza del agua 21 ° de dureza alemana). El comprimido de agente lavavajillas se añadió antes del inicio del programa de limpieza en el dispositivo de dosificación. Se realizaron en cada caso 3 determinaciones. Cada ensayo se contó y al final se formó el valor medio. La evaluación de la potencia de limpieza se realizó visualmente de acuerdo con una escala de 1 a 10, siendo el valor 10 la mejor nota (ningún residuo distinguible). Los resultados están representados en las siguientes tablas 2a (serie de ensayo 1) y 2b (serie de ensayo 2).

Tabla 2a:

Comprimido de agente lavavajillas que contiene percarbonato de sodio y Mn-TACN	Té
Sin proteasa	6,5
con proteasa 1	5,5
con proteasa 2	5,8
con proteasa 4	8,7

Tabla 2b:

Comprimido de agente lavavajillas que contiene percarbonato de sodio y Mn-TACN	Té
sin proteasa	5,1
con proteasa 3	6,3

- 5 Se vuelve evidente que los agentes lavavajillas de acuerdo con la invención con las proteasas 3 y 4 muestran una potencia de limpieza significativamente mejorada (más de una nota) de suciedades de té.

Ejemplo 3: Determinación de la potencia de limpieza de agentes lavavajillas de acuerdo con la invención

- 10 Se sometió a ensayo la potencia de limpieza en suciedades de té de un agente lavavajillas automático habitual en el comercio en forma de un comprimido de agente lavavajillas, que contenía el 15 % en peso de percarbonato de sodio como fuente de peróxido de hidrógeno (agente de blanqueo), un 2,2 % en peso de TAED como activador de blanqueo y eventualmente un 0,03 % en peso de Mn-Me-TACN (Mn-TACN) como catalizador de blanqueo, al que se añadieron en cada caso granulados de proteasa con distintas proteasas de acuerdo con el ejemplo 1. Las proteasas se usaron de manera igual a proteína total (0,056 g de proteasa por proceso de lavado). La otra composición del comprimido de agente lavavajillas correspondía a aquella del ejemplo 2. La realización y la evaluación se realizó tal como se describe en el ejemplo 2. Los resultados están representados en la siguiente tabla 3.

Tabla 3:

Comprimido de agente lavavajillas que contiene percarbonato de sodio	Té
con proteasa 1 sin Mn-TACN	4,8
con proteasa 1 con Mn-TACN	5,7
con proteasa 4 sin Mn-TACN	5,1
con proteasa 4 con Mn-TACN	9,1

- 20 Se vuelve evidente a su vez que los agentes lavavajillas de acuerdo con la invención con la proteasa 4 muestran una potencia de limpieza significativamente mejorada de suciedades de té en combinación con el catalizador de blanqueo Mn-TACN.

25 LISTA DE SECUENCIAS

<110> Henkel AG & Co. KGaA

<120> Agente lavavajillas con catalizador de blanqueo y proteasa

<130> PT019138 PCT

<150> DE 102011118037.4

<151> 16-06-2011

<160> 3

<170> PatentIn version 3.5

<210> 1

<211> 269

<212> PRT

<213> Bacillus lentus

<400> 1

ES 2 703 128 T3

Ala	Gln	Ser	Val	Pro	Trp	Gly	Ile	Ser	Arg	Val	Gln	Ala	Pro	Ala	Ala			
1				5					10					15				
His	Asn	Arg	Gly	Leu	Thr	Gly	Ser	Gly	Val	Lys	Val	Ala	Val	Leu	Asp			
			20					25						30				
Thr	Gly	Ile	Ser	Thr	His	Pro	Asp	Leu	Asn	Ile	Arg	Gly	Gly	Ala	Ser			
			35				40					45						
Phe	Val	Pro	Gly	Glu	Pro	Ser	Thr	Gln	Asp	Gly	Asn	Gly	His	Gly	Thr			
	50					55					60							
His	Val	Ala	Gly	Thr	Ile	Ala	Ala	Leu	Asn	Asn	Ser	Ile	Gly	Val	Leu			
65					70					75					80			
Gly	Val	Ala	Pro	Ser	Ala	Glu	Leu	Tyr	Ala	Val	Lys	Val	Leu	Gly	Ala			
				85					90					95				
Ser	Gly	Ser	Gly	Ser	Val	Ser	Ser	Ile	Ala	Gln	Gly	Leu	Glu	Trp	Ala			
			100					105					110					
Gly	Asn	Asn	Gly	Met	His	Val	Ala	Asn	Leu	Ser	Leu	Gly	Ser	Pro	Ser			
		115					120					125						
Pro	Ser	Ala	Thr	Leu	Glu	Gln	Ala	Val	Asn	Ser	Ala	Thr	Ser	Arg	Gly			
	130					135					140							
Val	Leu	Val	Val	Ala	Ala	Ser	Gly	Asn	Ser	Gly	Ala	Gly	Ser	Ile	Ser			
145					150					155					160			
Tyr	Pro	Ala	Arg	Tyr	Ala	Asn	Ala	Met	Ala	Val	Gly	Ala	Thr	Asp	Gln			

ES 2 703 128 T3

165

170

175

Asn Asn Asn Arg Ala Ser Phe Ser Gln Tyr Gly Ala Gly Leu Asp Ile
180 185 190

Val Ala Pro Gly Val Asn Val Gln Ser Thr Tyr Pro Gly Ser Thr Tyr
195 200 205

Ala Ser Leu Asn Gly Thr Ser Met Ala Thr Pro His Val Ala Gly Ala
210 215 220

Ala Ala Leu Val Lys Gln Lys Asn Pro Ser Trp Ser Asn Val Gln Ile
225 230 235 240

Arg Asn His Leu Lys Asn Thr Ala Thr Ser Leu Gly Ser Thr Asn Leu
245 250 255

Tyr Gly Ser Gly Leu Val Asn Ala Glu Ala Ala Thr Arg
260 265

<210> 2
<211> 269
<212> PRT
<213> Bacillus sp.

<400> 2

Gln Gln Thr Val Pro Trp Gly Ile Thr Arg Val Gln Ala Pro Thr Val
1 5 10 15

His Asn Arg Gly Val Thr Gly Ser Gly Val Lys Val Ala Ile Leu Asp
20 25 30

Thr Gly Ile Ala Gln His Ser Asp Leu Thr Ile Arg Gly Gly Ala Ser
35 40 45

Phe Val Pro Gly Glu Ser Thr Thr Ala Asp Leu Asn Gly His Gly Thr
50 55 60

His Val Ala Gly Thr Val Ala Ala Leu Asn Asn Ser Ile Gly Val Ile
65 70 75 80

Gly Val Ala Pro Ser Ala Asp Leu Tyr Ala Val Lys Val Leu Gly Ala
85 90 95

Asn Gly Arg Gly Ser Val Ser Gly Ile Ala Gln Gly Leu Glu Trp Ala
100 105 110

Ala Thr Asn Asn Met His Ile Ala Asn Met Ser Leu Gly Ser Asp Ala

ES 2 703 128 T3

115	120	125
Pro Ser Thr Thr Leu Glu Arg Ala Val Asn Tyr Ala Thr Ser Arg Gly		
130	135	140
Val Leu Val Ile Ala Ala Thr Gly Asn Asn Gly Thr Gly Ser Ile Gly		
145	150	155
Tyr Pro Ala Arg Tyr Ala Asn Ala Met Ala Val Gly Ala Thr Asp Gln		
	165	170
		175
Asn Asn Arg Arg Ala Ser Phe Ser Gln Tyr Gly Thr Gly Ile Asp Ile		
	180	185
		190
Val Ala Pro Gly Val Gly Ile Gln Ser Thr Tyr Leu Asn Asn Ser Tyr		
	195	200
		205
Ala Ser Met Pro Gly Thr Ser Met Ala Thr Pro His Val Ala Gly Val		
	210	215
		220
Ala Ala Leu Val Lys Gln Lys Asn Pro Ser Trp Asn Ala Thr Gln Ile		
225	230	235
		240
Arg Asn His Leu Lys Asn Thr Ala Thr Asn Leu Gly Asn Ser Ser Gln		
	245	250
		255
Phe Gly Ser Gly Leu Val Asn Ala Asp Ala Ala Thr Arg		
	260	265

<210> 3
 <211> 269
 <212> PRT
 <213> Bacillus sp.

<400> 3

Ala Gln Ser Val Pro Trp Gly Ile Arg Arg Val Gln Ala Pro Thr Ala
1 5 10 15
His Asn Arg Gly Leu Thr Gly Ser Gly Val Lys Val Ala Val Leu Asp
20 25 30
Thr Gly Ile Ser Thr His Pro Asp Leu Asn Ile Arg Gly Gly Ala Ser
35 40 45
Phe Val Pro Gly Glu Pro Ser Thr Gln Asp Gly Asn Gly His Gly Thr
50 55 60
His Ala Ala Gly Thr Ile Ala Ala Leu Asn Asn Ser Ile Gly Val Leu

ES 2 703 128 T3

65					70						75				80
Gly	Val	Ala	Pro	Ser	Ala	Glu	Leu	Tyr	Ala	Val	Lys	Val	Leu	Gly	Ala
				85					90					95	
Ser	Gly	Ser	Gly	Ser	Val	Ser	Ser	Ile	Ala	Gln	Gly	Leu	Glu	Trp	Ala
			100					105					110		
Gly	Asn	Asn	Gly	Met	His	Val	Ala	Asn	Leu	Ser	Leu	Gly	Ser	Pro	Ser
			115				120					125			
Pro	Ser	Ala	Thr	Leu	Glu	Gln	Ala	Val	Asn	Ser	Ala	Thr	Ser	Arg	Gly
						135					140				
Val	Leu	Val	Val	Ala	Ala	Ser	Gly	Asn	Ser	Gly	Ala	Gly	Ser	Ile	Ser
145					150					155					160
Tyr	Pro	Ala	Arg	Tyr	Ala	Asn	Ala	Met	Ala	Val	Gly	Ala	Thr	Asp	Gln
				165					170					175	
Asn	Asn	Asn	Arg	Ala	Ser	Phe	Ser	Gln	Tyr	Gly	Ala	Gly	Leu	Asp	Ile
			180					185					190		
Val	Ala	Pro	Gly	Val	Asn	Val	Gln	Ser	Thr	Tyr	Pro	Gly	Ser	Thr	Tyr
							200					205			
Ala	Ser	Leu	Asp	Gly	Thr	Ser	Met	Ala	Thr	Pro	His	Val	Ala	Gly	Ala
						215					220				
Ala	Ala	Leu	Val	Lys	Gln	Lys	Asn	Pro	Ser	Trp	Ser	Asn	Val	Arg	Ile
225					230					235					240
Arg	Asn	His	Leu	Lys	Asn	Thr	Ala	Thr	Ser	Leu	Gly	Ser	Thr	Asn	Leu
				245					250					255	
Tyr	Gly	Ser	Gly	Leu	Val	Asn	Ala	Glu	Ala	Ala	Thr	Arg			
			260					265							

REIVINDICACIONES

- 5 1. Agente lavavajillas que comprende una fuente de peróxido de hidrógeno, un catalizador de blanqueo y una proteasa, caracterizado por que el catalizador de blanqueo se selecciona del grupo de los complejos del manganeso con 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me-TACN) o 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclononano (Me/Me-TACN), y la proteasa comprende una secuencia de aminoácidos que es idéntica a la secuencia de aminoácidos indicada en SEQ ID NO. 3 al menos en un 99 %.
- 10 2. Agente lavavajillas según la reivindicación 1, caracterizado por que la fuente de peróxido de hidrógeno es percarbonato de sodio, perborato de sodio tetrahidratado o perborato de sodio monohidratado o una combinación de los mismos.
- 15 3. Agente lavavajillas según la reivindicación 1 a 2, caracterizado por que éste contiene la proteasa en una cantidad del 1×10^{-8} -10 % en peso, con respecto al contenido en proteína total de la proteasa, y/o contiene el catalizador de blanqueo en una cantidad del 0,0025-1 % en peso, y/o contiene la fuente de peróxido de hidrógeno en una cantidad del 2-30 % en peso.
- 20 4. Agente lavavajillas según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que éste comprende además un activador de blanqueo, en particular TAED, preferentemente en una cantidad del 0,1-10 % en peso.
- 25 5. Agente lavavajillas según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que se trata de un agente lavavajillas a máquina.
- 30 6. Agente lavavajillas según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que éste se encuentra en forma sólida, en particular como polvo que puede fluir o como cuerpo moldeado, o por que éste se encuentra en forma líquida, en forma de gel o pastosa.
- 35 7. Agente lavavajillas según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que éste comprende al menos otra sustancia constitutiva que se selecciona del grupo que está constituido por sustancia soporte, tensioactivo, polímero aniónico así como combinaciones de los mismos, y/o por que éste comprende al menos otra enzima, en particular una proteasa, amilasa, celulasa, enzima que disocia pectina, hemicelulasa, mananasa, tanasa, xilanasa, xantanasa, β -glucosidasa, carragenasa, perhidrolasa, oxidasa, oxidorreductasa o una lipasa, así como combinaciones de las mismas, en particular una combinación que se selecciona de proteasa y amilasa, proteasa y lipasa, proteasa y celulasa, proteasa y mananasa, amilasa y lipasa, amilasa y celulasa, amilasa y mananasa, lipasa y celulasa, lipasa y mananasa, lipasa y celulasa, proteasa y amilasa y lipasa, proteasa y amilasa y celulasa, proteasa y amilasa y mananasa, amilasa y lipasa y celulasa, amilasa y lipasa y mananasa, lipasa y mananasa, proteasa y amilasa y lipasa y celulasa, proteasa y amilasa y mananasa.
- 40 8. Procedimiento para la eliminación de suciedades, en particular suciedades de té, sobre superficies duras, en particular vajilla, que comprende una de las etapas de procedimiento
 - (a) poner en contacto la superficie dura con un baño de limpieza que contiene un agente lavavajillas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, o
 - 45 (b) poner en contacto la superficie dura con un baño de limpieza que comprende una fuente de peróxido de hidrógeno, un catalizador de blanqueo y una proteasa, en el que la proteasa comprende una secuencia de aminoácidos que es idéntica a la secuencia de aminoácidos indicada en SEQ ID NO. 3 al menos en un 99 %, y en el que el catalizador de blanqueo se selecciona del grupo de los complejos del manganeso con 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me-TACN) o 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclononano (Me/Me-TACN).
- 50 9. Uso de un agente lavavajillas según una de las reivindicaciones 1 a 7 para la eliminación de suciedades, en particular suciedades de té, sobre superficies duras, o de una proteasa que comprende una secuencia de aminoácidos que es idéntica a la secuencia de aminoácidos indicada en SEQ ID NO. 3 al menos en un 99 %, para la eliminación de suciedades, en particular suciedades de té, sobre superficies duras en un baño de limpieza, en el que el baño de limpieza comprende además una fuente de peróxido de hidrógeno y un catalizador de blanqueo, en el que el catalizador de blanqueo se selecciona del grupo de los complejos del manganeso con 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me-TACN) o 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclononano (Me/Me-TACN).
- 55