(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 367 089**

(51) Int. Cl.:
C11D 3/36 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **08803452 .5**
(96) Fecha de presentación : **01.09.2008**
(97) Número de publicación de la solicitud: **2185677**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **19.05.2010**

(54) Título: **Detergentes.**

(30) Prioridad: **10.09.2007 DE 10 2007 042 907**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI: **28.10.2011**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente: **28.10.2011**

(73) Titular/es: **HENKEL AG. & Co. KGaA**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

(72) Inventor/es: **Zipfel, Johannes;**
Warkotsch, Nadine;
Kessler, Arnd;
Nitsch, Christian;
Müller, Sven y
Bellomi, Luca

(74) Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 367 089 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

Detergentes

En la presente solicitud de patente se describen detergentes, en especial detergentes para el lavado de máquinas lavavajillas. Son objeto de esta solicitud en especial los detergentes líquidos para máquinas lavavajillas de bajo contenido alcalino y sin blanqueantes.

Actualmente se plantean más exigencias a la vajilla lavada a máquina que a la vajilla lavada manualmente. Por ejemplo, incluso la vajilla que a simple vista ha quedado completamente limpia de restos de comida puede que no se considere impecable, cuando después del lavado a máquina presenta todavía restos de color, que se deben al anclaje de colorantes vegetales sobre la superficie de dicha vajilla.

Para conseguir una vajilla sin manchas se emplean blanqueantes en los detergentes lavavajillas para máquinas. Para la activación de estos blanqueantes y para conseguir un mejor efecto de blanqueo cuando se trabaja durante el lavado a una temperatura de 60ºC o inferior, los detergentes para máquinas lavavajillas suelen contener además activadores de blanqueo o catalizadores de blanqueo, habiéndose mostrado especialmente eficaces los catalizadores de blanqueo.

El uso de estos blanqueantes es limitado debido a las incompatibilidades con otros ingredientes activos de lavado y limpieza, por ejemplo las enzimas, o debido a problemas de estabilidad durante el almacenaje de los detergentes y productos de lavado que contienen blanqueantes. Lo dicho se aplica en especial a los detergentes y productos de lavado líquidos.

Una posibilidad técnica de mejorar la eficacia de lavado de los detergentes para máquinas lavavajillas, en especial los detergentes para máquinas lavavajillas sin blanqueantes, consiste en elevar la alcalinidad de estos detergentes. Pero, por un lado aumentando la alcalinidad se incrementa la eficacia de lavado de los detergentes para máquinas lavavajillas, mientras que los detergentes muy alcalinos provocan deterioros en la estructura de silicato de los vidrios y pueden provocar irritaciones en caso de contacto con la piel. Por consiguiente, la limitación de la alcalinidad de los detergentes para máquinas lavavajillas es también deseable desde el punto de vista del usuario.

En el documento DE 10133137 se describen detergentes acuosos líquidos para máquinas lavavajillas, que contienen copolímeros y fosfonato.

Por consiguiente, el cometido de esta solicitud consiste en desarrollar un detergente para el lavado de vajillas, que se caracterice por una mejor eficacia limpiadora con respecto a los detergentes lavavajillas convencionales, incluso en los pasos de lavado a baja temperatura o en los pasos de lavado con poco consumo de agua.

En especial, el detergente lavavajillas a pesar de no contener blanqueantes debería caracterizarse por una mayor eficacia de lavado con respecto a las suciedades eliminables por blanqueo, pero al mismo tiempo sin producir un deterioro mayor en las superficies del vidrio o de la cerámica. Entre las suciedades eliminables por blanqueo se encuentran por ejemplo las manchas de té o las manchas de colorantes vegetales, por ejemplo de verduras o de frutas.

Ahora se ha constatado de modo sorprendente que el cometido mencionado puede llevarse a la práctica con una combinación de materiales portadores (builder), fosfonatos y polímeros que contienen grupos ácido sulfónico.

Un primer objeto de esta solicitud es, pues, un detergente para máquinas lavavajillas líquido, poco alcalino y sin blanqueantes, que tiene un pH (a 20ºC) entre 8 y 12 y contiene:

a) del 10 al 60 % en peso de sustancias portadoras (builder)
b) > 1,5 % en peso de fosfonato
c) del 0,1 al 20 % en peso de un copolímero aniónico, formado por:
    i) ácido(s) carboxílico(s) insaturado(s)
    ii) monómero(s) que contiene(n) grupos ácido sulfónico.

Tal como se ha descrito en la introducción, una alcalinidad elevada en el detergente para máquinas lavavajillas es cierto que por un lado aumenta la eficacia de lavado de este detergente, pero por otro lado aumenta el efecto corrosivo e irritante de dicho detergente. Los detergentes para máquinas lavavajillas preferidos según la invención se caracterizan, pues, porque el detergente para máquinas lavavajillas tiene un pH (a 20ºC) entre 9 y 11,5, con preferencia entre 9,5 y 11,5. Según la invención son preferidos los detergentes acuosos para máquinas lavavajillas. El contenido de agua de estos detergentes acuosos para máquinas lavavajillas se sitúa entre el 10 y el 80 % en peso,

con preferencia entre el 20 y el 70 % en peso y en especial entre el 30 y el 60 % en peso, porcentajes referidos al peso total del detergente para máquinas lavavajillas.

Como primer componente esencial, los detergentes para máquinas lavavajillas de la invención contienen uno o varios materiales portadores (builder). Entre los materiales portadores se encuentran en especial los carbonatos, fosfatos, cobuilder orgánicos y silicatos.

Es especialmente preferido el uso de carbonato(s) y/o hidrogenocarbonato(s), con preferencia carbonato(s) alcalino(s), con preferencia especial el carbonato sódico, en cantidades del 2 al 30 % en peso, con preferencia del 3 al 20 % en peso y en especial del 4 al 15 % en peso, porcentaje referido en cada caso al peso del detergente para máquinas lavavajillas.

Como cobuilder orgánicos cabe mencionar en especial los policarboxilatos / ácidos policarboxílicos, carboxilatos polímeros, ácido aspártico, poliacetales, dextrinas y cobuilder orgánicos. Estos grupos de productos se describen a continuación.

Las sustancias portadoras (builder) orgánicas que pueden utilizarse son por ejemplo los ácidos policarboxílicos utilizables en forma de ácidos libres y/o de sus sales sódicas, entendiéndose por ácidos policarboxílicos aquellos ácidos carboxílicos que contienen más de un grupo funcional ácido, por ejemplo el ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos del azúcar, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitrilotriacético (NTA), en el supuesto de que su utilización no tenga objeciones por motivos ecológicos, y las mezclas de los mismos.

Además de su acción como sustancias portadoras, los ácidos libres tienen normalmente la propiedad de ser componentes acidificadores y sirven por tanto para al pH del detergente o agente limpiador a un valor más bajo o más moderado. Cabe mencionar en especial el ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico y cualquier mezcla de los mismos.

Los detergentes especialmente preferidos para máquinas lavavajillas de la invención contienen el citrato como una de las sustancias portadoras esenciales. Son preferidos según la invención los detergentes para máquinas lavavajillas caracterizados porque contienen del 2 al 40 % en peso de citrato, con preferencia del 5 del 30 % en peso y en especial del 7 al 20 % en peso. Además de los fosfatos, el citrato o el ácido cítrico han demostrado ser las sustancias portadoras más eficaces en combinación con el fosfonato, en especial el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, y los copolímeros que contienen grupos ácido sulfónico, en lo que se refiere a la eficacia limpiadora así como la eficacia de abrillantado y en especial la inhibición de la formación de depósitos.

Como sustancias portadoras son también apropiados los policarboxilatos polímeros, así como por ejemplo las sales de metales alcalinos del ácido poliacrílico o del ácido polimetacrílico, por ejemplo los que tienen un peso molecular relativo de 500 a 70000 g/mol.

Los polímeros idóneos son en especial los poliacrilatos, que tienen con preferencia un peso molecular de 2000 a 20000 g/mol. Por su solubilidad superior son preferidos dentro de este grupo los poliacrilatos de cadena corta, que tienen pesos moleculares de 2000 a 10000 g/mol y con preferencia especial de 3000 a 5000 g/mol.

Son también idóneos los policarboxilatos copolímeros, en especial los de ácido acrílico con ácido metacrílico y de ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico. Han demostrado ser especialmente indicados los copolímeros de 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 peso molecular relativo, referido a los ácidos libres, se sitúa en general de 2000 a 70000 g/mol, con preferencia de 20000 a 50000 g/mol y en especial de 30000 a 40000 g/mol.

El contenido de policarboxilatos (co-)polímeros en los detergentes de máquinas lavavajillas se sitúa con preferencia del 0,5 al 20 % en peso y en especial del 3 al 10 % en peso.

Los detergentes para máquinas lavavajillas de la invención pueden contener como sustancias portadoras silicatos laminares cristalinos de la fórmula general $NaMSi_xO_{2x+1}\cdot yH_2O$, en la que M significa sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 22, con preferencia de 1,9 a 4, pero los valores especialmente preferidos de x son 2, 3 ó 4 e “y” es un número de 0 a 33, con preferencia de 0 a 20.

Además de los citratos, los fosfatos han demostrado ser las sustancias portadores más eficaces en lo tocante a la potencia limpiadora. Entre los muchos fosfatos que son productos comerciales, los más importantes en la industria de los detergentes y productos de lavado son los fosfatos de metales alcalinos, en especial los trifosfatos pentasódicos o pentapotásicos (tripolifosfatos sódico o potásico).

El término fosfatos de metales alcalinos es la denominación genérica de las sales de metales alcalinos (en especial sódica y potásica) de diversos ácidos fosfóricos, entre los que cabe distinguir los ácidos metafosfóricos $(HPO_3)_n$ y el ácido ortofosfórico H_3PO_4 de otros ácidos de peso molecular más elevado. Los fosfatos aúnan en sí varias ventajas: actúan como portadores alcalinos, evitan la deposición de cal sobre las partes de las máquinas o bien las incrustaciones de cal en los tejidos y además intensifican la potencia de lavado.

Los fosfatos técnicamente más importantes son el trifosfato pentasódico, $Na_5P_3O_{10}$ (tripolifosfato sódico) y la sal potásica correspondiente, el trifosfato pentapotásico $K_5P_3O_{10}$ (tripolifosfato potásico). Según la invención se emplean también con preferencia los tripolifosfatos sódico-potásicos.

Si en el marco de la presente invención se emplean fosfatos como sustancias activas de lavado y limpieza en los detergentes o productos de lavado, entonces los detergentes preferidos contienen este o estos fosfatos, con preferencia los fosfatos de metales alcalinos, con preferencia especial el trifosfato pentasódico o pentapotásico (tripolifosfato sódico o potásico), en cantidades del 2 al 40 % en peso, con preferencia del 2 al 30 % en peso y en especial del 3 al 25 % en peso, con preferencia especial del 3 al 15 % en peso, porcentaje referido en cada caso al peso del detergente o agente de lavado.

Pueden utilizarse también los silicatos sódicos amorfos que tienen una proporción $Na_2O : SiO_2$ de 1:2 a 1:3,3, con preferencia de 1:2 a 1:2,8 y en especial de 1:2 a 1:2,6, que con preferencia se disuelven con retardo y tienen propiedades secundarias de lavado.

En los detergentes preferidos para máquinas lavavajillas de la invención se limita el peso de los silicatos, a cantidades inferiores al 10 % en peso, con preferencia inferiores al 5 % en peso y en especial inferiores al 2 % en peso, porcentajes referidos al peso total del detergente para máquinas lavavajillas. Los detergentes especialmente preferidos para máquinas lavavajillas de la invención son los que no llevan silicatos.

Obviamente, los detergentes para máquinas lavavajillas de la invención pueden contener las sustancias portadoras ya mencionadas en forma de sustancias individuales y también en forma de mezclas de dos, tres, cuatro o más sustancias portadoras.

Los detergentes líquidos especialmente preferidos para máquinas lavavajillas se caracterizan porque el detergente lavavajillas contiene por lo menos dos sustancias portadoras elegidas entre el grupo de los fosfatos, carbonatos y citratos, situándose el peso total de las sustancias portadoras con preferencia entre el 2 y el 50 % en peso, con preferencia entre el 5 y el 40 % en peso y en especial entre el 10 y el 30 % en peso, porcentaje referido al peso total del detergente para máquinas lavavajillas. Ha demostrado ser ventajosa la combinación de dos o más sustancias portadoras del grupo mencionado previamente para la eficacia de lavado y de abrillantado de los detergentes de máquinas lavavajillas de la invención.

Algunas formulaciones ilustrativas de los detergentes preferidos para máquinas lavavajillas de la invención se podrán encontrar en las tablas siguientes:

ingrediente	formulación 1 [% en peso]	formulación 2 [% en peso]	formulación 3 [% en peso]	formulación 4 [% en peso]
tripolifosfato	2-40	3-15	--	--
citrato	--**	--	5-30	7-20
carbonato	3-20	4-15	3-20	4-15
fosfonato	>1,5	>1,5	>1,5	>1,5
copolímero aniónico*	0,1-20	0,1-20	0,1-20	0,1-20
agua	10-80	20-70	30-70	30-70
mezcla	suma 100	suma 100	suma 100	suma 100

ingrediente	formulación 5 [% en peso]	formulación 6 [% en peso]	formulación 7 [% en peso]	formulación 8 [% en peso]
tripolifosfato potásico	2-40	3-15	--	--
citrato sódico	--	--	5-30	7-20

carbonato sódico	3-20	4-15	3-20	4-15
fosfonato	>1,5	>1,5	>1,5	>1,5
copolímero aniónico*	0,1-20	0,1-20	0,1-20	0,1-20
agua	10-80	20-70	30-70	30-70
mezcla	suma 100	suma 100	suma 100	suma 100
* copolímero aniónico formado por: i) ácido(s) carboxílico(s) insaturado(s) ii) monómero(s) que contiene(n) grupos ácido sulfónico ** "--" significa en esta tabla y en las siguientes que la formulación no contiene este ingrediente				

Como complemento de las sustancias portadoras mencionadas previamente, los detergentes de la invención pueden contener hidróxidos de metales alcalinos. Estas sustancias portadoras alcalinas se utilizan en los detergentes con preferencia solo en pequeñas cantidades, con preferencia cantidades inferiores al 10 % en peso, con preferencia inferiores al 6 % en peso, con preferencia inferiores al 5 % en peso, con preferencia especial entre el 0,1 y el 5 % en peso y en especial entre el 0,5 y el 5 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del detergente.

Algunas formulaciones ilustrativas de los detergentes preferidos para máquinas lavavajillas de la invención se encontrarán en las tablas siguientes:

ingrediente	formulación 9 [% en peso]	formulación 10 [% en peso]	formulación 11 [% en peso]	formulación 12 [% en peso]
tripolifosfato	2-40	3-15	--	--
citrato	--	--	5-30	7-20
carbonato	3-20	4-15	3-20	4-15
hidróxido alcalino	0,1-10	0,1-6	0,1-5	0,1-5
fosfonato	>1,5	>1,5	>1,5	>1,5
copolímero aniónico*	0,1-20	0,1-20	0,1-20	0,1-20
agua	10-80	20-70	30-70	30-70
mezcla	suma 100	suma 100	suma 100	suma 100
* copolímero aniónico formado por: i) ácido(s) carboxílico(s) insaturado(s) ii) monómero(s) que contiene(n) grupos ácido sulfónico				

Como segundo ingrediente esencial, los detergentes para máquinas lavavajillas de la invención contienen fosfonato(s). La porción ponderal del fosfonato se sitúa con preferencia por encima del 1,8 % en peso, con preferencia por encima del 2,2 % en peso y en especial por encima del 2,4 % en peso de fosfonato, porcentajes referidos al peso total del detergente para máquinas lavavajillas. El contenido de fosfonato se sitúa con preferencia entre el 2 y el 30 % en peso, con preferencia entre el 2 y el 20 % en peso, con preferencia especial entre el 2 y el 15 % en peso y en especial entre el 2 y el 15 % en peso. Los fosfonatos que forman complejos abarcan una serie de diferentes compuestos, por ejemplo el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) o ácido dietilenotriaminopenta(metilenofosfónico) (DTPMP). En esta solicitud se prefieren en especial los hidroxialcano- o aminoalcanofosfonatos. Entre los hidroxialcanofosfonatos es especialmente importante como cobuilder el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP). Se utiliza con preferencia en forma de sal sódica, la sal disódica tiene reacción neutra, mientras que la sal tetrasódica tiene reacción alcalina (pH 9). Como aminoalcanofosfonatos se toman en consideración con preferencia el etilenodiaminotetrametilenofosfonato (EDTMP), el dietilenotriaminopentametilenofosfonato (DTPMP) y sus homólogos superiores. Se utilizan con preferencia en forma de sales sódicas de reacción neutra, p.ej. la sal hexasódica del EDTMP o la sal hepta- y octa-sódica del DTPMP. Entre el grupo de los fosfonatos se emplea con preferencia el HEDP.

Un detergente preferido en el marco de la presente invención para máquinas lavavajillas contiene uno o varios fosfonato(s) del grupo

a) ácido aminotrimetilenofosfónico (ATMP) y/o sus sales;
b) ácido etilenodiaminotetra(metilenofosfónico) (EDTMP) y/o sus sales;
c) ácido dietilenotriaminopenta(metilenofosfónico) (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 hexametilenodiaminotetra(metilenofosfónico) (HDTMP) y/o sus sales;
g) ácido nitrilotri(metilenofosfónico) (NTMP) y/o sus sales.

Son especialmente preferidos los detergentes para máquinas lavavajillas, que, como fosfonatos, contienen el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) o ácido dietilenotriaminopenta(metilenofosfónico) (DTPMP).

Los detergentes líquidos para máquinas lavavajillas, que como fosfonato contienen el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP), son especialmente preferidos según la invención.

Algunas formulaciones ilustrativas de los detergentes preferidos para máquinas lavavajillas de la invención se encontrarán en las tablas siguientes:

ingrediente	formulación 13 [% en peso]	formulación 14 [% en peso]	formulación 15 [% en peso]	formulación 16 [% en peso]
tripolifosfato	2-40	2-30	3-15	3-15
carbonato	3-20	3-20	4-15	4-15
fosfonato	>1,5	>2	>1,5	>2
copolímero aniónico*	0,1-20	0,1-20	0,1-20	0,1-20
agua	10-80	20-70	30-70	30-70
mezcla	suma 100	suma 100	suma 100	suma 100

ingrediente	formulación 17 [% en peso]	formulación 18 [% en peso]	formulación 19 [% en peso]	formulación 20 [% en peso]
tripolifosfato potásico	2-40	2-30	3-15	3-15
carbonato sódico	3-20	3-20	4-15	4-15
fosfonato	>1,5	>2	>1,5	>2
copolímero aniónico*	0,1-20	0,1-20	0,1-20	0,1-20
agua	10-80	20-70	30-70	30-70
mezcla	suma 100	suma 100	suma 100	suma 100
* copolímero aniónico formado por: i) ácido(s) carboxílico(s) insaturado(s) ii) monómero(s) que contiene(n) grupos ácido sulfónico				

Como alternativa a los fosfonatos empleados según la invención, el detergente para máquinas lavavajillas puede contener como complejante el ácido metilglicinadiacético (MGDA). De todos modos, con los fosfonatos se consiguen resultados de limpieza muy superiores para quitar las suciedades eliminables por blanqueo y mejores resultados de abrillantado, por lo cual el fosfonato es preferible al MGDA.

Un objeto alternativo, independiente, de la presente solicitud es, pues, un detergente líquido, de baja alcalinidad y sin blanqueante para máquinas lavavajillas que presenta un pH (a 20ºC) entre 8 y 12 y contiene:

a) del 10 al 60 % en peso de sustancias portadoras (builder)
b) > 8 % en peso de MGDA
c) del 0,1 al 20 % en peso de un copolímero aniónico, formado por:
    i) ácido(s) carboxílico(s) insaturado(s)
    ii) monómero(s) que contiene(n) grupos ácido sulfónico.

Los detergentes alternativos preferidos contienen el MGDA en cantidades superiores al 10 % en peso, con preferencia superiores al 15 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del detergente para máquinas lavavajillas. En lo tocante a las demás propiedades esenciales y preferidas de estos detergentes para máquinas lavavajillas alternativos que contienen MGDA se aplican oportunamente los datos ya mencionados previa y posteriormente para los detergentes para máquinas lavavajillas según la invención que contienen fosfonatos.

Un tercer ingrediente característico de los detergentes para máquinas lavavajillas que contienen fosfonatos según la invención son los copolímeros c) que contienen grupos ácido sulfónico, que además del o de los monómeros, que contienen grupos ácido sulfónico, contienen por lo menos un ácido carboxílico insaturado. Los copolímeros c) pueden tener dos, tres, cuatro o más unidades de monómero distintas. Los detergentes líquidos preferidos para máquinas lavavajillas contienen el polímero c) en cantidades del 0,2 al 18 % en peso, con preferencia del 0,5 al 15 % en peso y en especial del 1,0 al 12 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del detergente para máquinas lavavajillas.

Como ácido o ácidos carboxílicos insaturados se emplean con preferencia especial los ácidos carboxílicos insaturados. Son especialmente preferidos los ácidos carboxílicos insaturados de la fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, $-CH_3$, un resto alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alquenilo de cadena lineal o ramificada, que tiene una o varias insaturaciones y que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alquenilo sustituidos por $-NH_2$, OH o -COOH ya definidos previamente o significan -COOH o $-COOR^4$, dicho R^4 es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

Es, pues, preferido un detergente para máquinas lavavajillas líquido, de baja alcalinidad y sin blanqueantes, con un pH (a 20ºC) entre 8 y 12, que contiene:

a) del 10 al 60 % en peso de sustancias portadoras,
b) > 1,5 % en peso de fosfonato
c) del 0,1 al 20 % en peso de copolímero aniónico, que está formado por
i) monómeros que contienen grupos carboxilo de la fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, $-CH_3$, un resto alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alquenilo de cadena lineal o ramificada, que tiene una o varias insaturaciones y que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alquenilo sustituidos por $-NH_2$, OH o -COOH ya definidos previamente o significan -COOH o $-COOR^4$, dicho R^4 es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 12 átomos de carbono
ii) monómero(s) que contiene(n) grupos ácido sulfónico.

Los ácidos carboxílicos insaturados especialmente preferidos son el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α-cloroacrílico, ácido α-cianoacrílico, ácido crotónico, ácido α-fenilacrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido metilenomalónico, ácido sórbico, ácido cinámico o sus mezclas. Pueden utilizarse también, obviamente, los ácidos dicarboxílicos insaturados.

Entre los monómeros que contienen grupos ácido sulfónico son preferidos los de la fórmula

$R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$

en la que de R^5 a R^7 con independencia entre sí significan -H, $-CH_3$, un resto alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alquenilo de cadena lineal o ramificada, que tiene una o varias insaturaciones y que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alquenilo sustituidos por $-NH_2$, OH o -COOH ya definidos previamente o significan -COOH o $-COOR^4$, dicho R^4 es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, elegido entre $-(CH_2)_n-$, siendo n = un número de 0 a 4, $-COO-(CH_2)_k-$ siendo k = un número de 1 a 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ y $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$.

Entre estos monómeros son preferidos los de las fórmulas:

$H_2C=CH-X-SO_3H$

$H_2C=C(CH_3)-X-SO_3H$

$HO_3S-X-(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$,

en las que R6 y R7 con independencia entre sí se eligen entre -H, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$, $-CH(CH_3)_2$ y X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, elegido entre $-(CH_2)_n-$, siendo n = un número de 0 a 4, $-COO-(CH_2)_k-$ siendo k = un número de 1 a 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ y $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$.

Los monómeros que contienen grupos ácido sulfónico especialmente preferidos son el 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-propenilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, el acrilato de 3-sulfopropilo, el metacrilato de 3-sulfopropilo, la sulfometacrilamida, la sulfometilmetacrilamida y las mezclas de los ácidos mencionados o de sus sales solubles en agua. En los polímeros pueden estar presentes los grupos ácido sulfónico total o parcialmente en forma neutra, es decir, que el átomo de hidrógeno ácido del grupo ácido sulfónico en algunos o en todos los grupos ácido sulfónico puede haberse reemplazado por iones metálicos, con preferencia por iones de metales alcalinos y en especial por iones sodio. Es preferido según la invención el uso de copolímeros que contienen grupos ácido sulfónico total o parcialmente neutralizados.

La distribución de los monómeros en los copolímeros empleados con preferencia según la invención se sitúa en el caso de los copolímeros, que solamente contienen monómeros de los grupos i) y ii) con preferencia en cada caso entre el 5 y el 95 % en peso i) o del grupo ii), con preferencia especial entre el 50 y el 90 % en peso de monómeros del grupo ii) y del 10 al 50 % en peso de monómeros del grupo i), porcentajes referidos en cada caso al peso del polímero.

El peso molecular de los copolímeros sulfo empleados con preferencia según la invención puede variar para adaptar las propiedades de los polímeros a la finalidad de uso deseada. Los detergentes preferidos para máquinas lavavajillas se caracterizan porque los pesos moleculares de los copolímeros se sitúan entre 2000 y 200.000 $gxmol^{-1}$, con preferencia entre 4000 y 25.000 $gxmol^{-1}$ y en especial entre 5000 y 15.000 $gxmol^{-1}$.

Es, pues, especialmente preferido según la invención un detergente líquido, de baja alcalinidad y sin blanqueantes para máquinas lavavajillas que tiene un pH (a 20ºC) situado entre 8 y 12, y que contiene:

a) del 10 al 60 % en peso de sustancias portadoras,
b) > 1,5 % en peso de fosfonato,
c) del 0,1 al 20 % en peso de un copolímero aniónico, formado por:
i) monómeros que contienen grupos carboxilo de la fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, $-CH_3$, un resto alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alquenilo de cadena lineal o ramificada, que tiene una o varias insaturaciones y que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alquenilo sustituidos por $-NH_2$, OH o -COOH ya definidos previamente o significan -COOH o $-COOR^4$, dicho R^4 es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 12 átomos de carbono
ii) monómero(s) que contiene(n) grupos ácido sulfónico de la fórmula $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$, en la que de R^5 a R^7 con independencia entre sí significan -H, $-CH_3$, un resto alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alquenilo de cadena lineal o ramificada, que tiene una o varias insaturaciones y que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alquenilo sustituidos por $-NH_2$, OH o -COOH ya definidos previamente o significan -COOH o $-COOR^4$, dicho R^4 es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, elegido entre $-(CH_2)_n-$, siendo n = un número de 0 a 4, $-COO-(CH_2)_k-$, siendo k = un número de 1 a 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ y $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$.

Algunas formulaciones ilustrativas de los detergentes preferidos para máquinas lavavajillas de la invención se encontrarán en las tablas siguientes:

ingrediente	formulación 21 [% en peso]	formulación 22 [% en peso]	formulación 23 [% en peso]	formulación 24 [% en peso]
tripolifosfato	2-40	2-30	2-30	3-15
carbonato	3-20	3-20	3-20	4-15
fosfonato	>1,5	>1,5	>1,5	>1,5
copolímero aniónico*	0,1-20	0,2-18	0,5-15	1-12
agua	10-80	20-70	30-70	30-70
mezcla	suma 100	suma 100	suma 100	suma 100

ingrediente	formulación 25 [% en peso]	formulación 26 [% en peso]	formulación 27 [% en peso]	formulación 28 [% en peso]
tripolifosfato potásico	2-40	2-30	3-15	3-15
carbonato sódico	3-20	3-20	4-15	4-15
fosfonato	>1,5	>1,5	>1,5	>1,5
copolímero aniónico*	0,1-20	0,2-18	0,5-15	1-12
agua	10-80	20-70	30-70	30-70
mezcla	suma 100	suma 100	suma 100	suma 100

* copolímero aniónico formado por:

i) monómeros que contienen grupos carboxilo de la fórmula $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, $-CH_3$, un resto alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alquenilo de cadena lineal o ramificada, que tiene una o varias insaturaciones y que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alquenilo sustituidos por $-NH_2$, OH o -COOH ya definidos previamente o significan -COOH o $-COOR^4$, dicho R^4 es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 12 átomos de carbono,
ii) monómero(s) que contiene(n) grupos ácido sulfónico de la fórmula $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$, en la que de R^5 a R^7 con independencia entre sí significan -H, $-CH_3$, un resto alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un resto alquenilo de cadena lineal o ramificada, que tiene una o varias insaturaciones y que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, restos alquilo o alquenilo sustituidos por $-NH_2$, OH o -COOH ya definidos previamente o significan -COOH o $-COOR^4$, dicho R^4 es un resto hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, elegido entre $-(CH_2)_n-$, siendo n = un número de 0 a 4, $-COO-(CH_2)_k-$, siendo k = un número de 1 a 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ y $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$.

En otra forma preferida de ejecución, los copolímeros c) aparte del monómero provisto de grupos carboxilo y del monómero provisto de grupos ácido sulfónico contienen por lo menos un monómero no iónico, con preferencia hidrófobo. Mediante el uso de estos polímeros modificados hidrófobos se consigue mejorar en especial la eficacia abrillantadora de los detergentes para máquinas lavavajillas de la invención.

Los detergentes líquidos para máquinas lavavajillas, caracterizados porque dichos detergentes para máquinas lavavajillas contienen como polímero aniónico c) un copolímero que contiene:

i) ácido(s) carboxílico(s) insaturado(s),
ii) monómeros provisto(s) de grupos ácido sulfónico,
iii) otro(s) monómero(s) no ionógeno(s),

son preferidos según la invención.

Como monómeros no iónicos se utilizan con preferencia los monómeros de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, $-CH_3$ o $-C_2H_5$, X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, elegido entre $-CH_2-$, -C(O)O- y -C(O)-NH-, y R^4 significa un resto alquilo de cadena lineal o ramificada y de 2 a 22 átomos de carbono o significa un resto insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono.

Otro objeto preferido de esta solicitud son, pues, los detergentes para máquinas lavavajillas líquidos, poco alcalinos y sin blanqueantes, que tienen un pH (a 20ºC) entre 8 y 12, y contienen:

a) del 10 al 60 % en peso de sustancias portadoras,
b) > 1,5 % en peso de fosfonato,
c) del 0,1 al 20 % en peso de copolímero aniónico, formado por:
    i) ácido(s) carboxílico(s) insaturado(s),
    ii) monómeros provisto(s) de grupos ácido sulfónico,
    iii) monómeros de la fórmula general $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$, en la que de R^1 a R^3 con independencia entre sí significan -H, $-CH_3$ o $-C_2H_5$, X significa un grupo espaciador opcionalmente presente, elegido entre $-CH_2-$,

-C(O)O- y -C(O)-NH-, y R^4 significa un resto alquilo de cadena lineal o ramificada y de 2 a 22 átomos de carbono o significa un resto insaturado, con preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono.

Los monómeros no iónicos especialmente preferidos son el 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 de 10 átomos de carbono o más, por ejemplo 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y α-olefinas C_{22}, 2-estireno, α-metilestireno, 3-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de pentilo, acrilato de hexilo, metacrilato de metilo, N-(metil)acrilamida, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, N-(2-etilhexil)acrilamida, acrilato de octilo, metacrilato de octilo, N-(octil)-acrilamida, acrilato de laurilo, metacrilato de laurilo, N-(lauril)acrilamida, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, N-(estearil)acrilamida, acrilato de behenilo, metacrilato de behenilo y N-(behenil)acrilamida o sus mezclas.

En lo tocante a la eficacia de abrillantado y también en lo tocante a la eficacia de lavado de las suciedades eliminables por blanqueo ha demostrado ser ventajosa una proporción ponderal entre el ingrediente c) y el b) inferior a 3:1. La proporción ponderal entre el ingrediente c) y el b) es la proporción ponderal entre las fracciones c) y el b) dentro del peso total del detergente para máquinas lavavajillas. Cuando la proporción ponderal entre la fracción c) y la b) es inferior a 3:1, entonces la fracción ponderal del fosfonato b) debería ser por lo menos un tercio de la fracción ponderal del polímero aniónico c). Cuando la fracción ponderal del polímero aniónico c) es del 9 % del peso total del detergente para máquinas lavavajillas, entonces la fracción ponderal del fosfonato será por lo menos del 3 % del peso total del detergente para máquinas lavavajillas.

Los detergentes líquidos para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, que se caracterizan porque la proporción ponderal entre el ingrediente c) y el b) es inferior a 3:1, con preferencia inferior a 2,5:1, con preferencia especial inferior a 2:1 y se sitúa en especial entre 2:1 y 1:5, son preferidos según la invención.

Como ingrediente adicional, los detergentes lavavajillas preferidos de la invención pueden contener tensioactivos. La adición de tensioactivos ha demostrado ser ventajosa en especial en lo relativo a la eficacia de lavado y al secado, pero dentro del grupo de los tensioactivos no iónicos, los tensioactivos aniónicos y los tensioactivos anfóteros que se emplean con preferencia especial los que mejores resultados han dado han sido los tensioactivos no iónicos. Los tensioactivos aniónicos y anfóteros se emplean con preferencia en combinación con antiespumantes o inhibidores de espumación.

Como tensioactivos no iónicos se pueden utilizar todos los tensioactivos no iónicos que los expertos ya conocen. Como tensioactivos no iónicos son idóneos por ejemplo los alquilglucósidos de la fórmula general $RO(G)_x$, en la que R significa un resto alifático primario de cadena lineal o con ramificaciones metileno, en especial con una ramificación metileno en posición 2, que tiene de 8 a 22 átomos de C, con preferencia de 12 a 18 átomos D y G es el símbolo que significa una unidad glucosa de 5 ó 6 átomos de C y con preferencia significa la glucosa. El grado de oligomerización x, que indica la distribución de monoglucósidos y de oligoglucósidos, es un número discrecional entre 1 y 10; x se sitúa con preferencia entre 1,2 y 1,4.

Pueden ser también indicados los tensioactivos no iónicos del tipo óxidos de amina, por ejemplo el óxido de N-cocoalquil-N,N-dimetilamina y el óxido de N-seboalquil-N,N-dihidroxietilamina y las alcanolamidas de ácidos grasos. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos se sitúa con preferencia en valores no superiores a la cantidad de los alcoholes grasos etoxilados, en especial no superior a la mitad de dicha cantidad.

Otro grupo de tensioactivos no iónicos que se emplean con preferencia, ya sea a título de tensioactivo no iónico único, ya sea en combinación con otros tensioactivos no iónicos, es el formado por los ésteres de alquilo de ácidos grasos alcoxilados, con preferencia etoxilados o etoxilados y propoxilados, que tienen de 1 a 4 átomos de carbono en la cadena alquilo.

Como tensioactivos preferidos se emplean los tensioactivos no iónicos de espumación débil. Los detergentes y productos de limpieza, sobre todo los detergentes para máquinas lavavajillas, contienen con preferencia especial tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes etoxilados. En calidad de tensioactivos no iónicos se emplean con preferencia los alcoholes alcoxilados, con ventaja etoxilados, en especial primarios, que tienen con preferencia de 8 a 18 átomos de C y en promedio de 1 a 12 moles de óxido de etileno (EO) por cada mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede ser lineal o, con preferencia, estar ramificado con un metilo en posición 2 o bien puede contener una mezcla de restos lineales o ramificados con metilo, como ocurre normalmente en los restos oxoalcohol. Pero son preferidos en especial los etoxilatos de alcoholes que tienen restos lineales de alcoholes de origen natural, que tienen de 12 a 18 átomos de C, p.ej. de los alcoholes de coco, de palma, los alcoholes grasos de sebo o el alcohol oleílico y que en promedio tienen de 2 a 8 moles de EO por cada mol de alcohol. Entre los alcoholes etoxilados preferidos se encuentran por ejemplo los alcoholes C_{12-14} que tienen 3 EO o 4 EO, los alcoholes C_{9-11} que tienen 7

EO, los alcoholes C_{13-15} que tienen 3 EO, 5 EO, 7 EO u 8 EO, los alcoholes C_{12-18} que tienen 3 EO, 5 EO o 7 EO y las mezclas de los mismos, por ejemplo las mezclas de alcoholes C_{12-14} que tienen 3 EO y alcoholes C_{12-18} que tienen 5 EO. Los grados de etoxilación indicados son valores promedio estadístico que, para un producto especial, pueden adoptar un valor entero o fraccionario. Los etoxilatos de alcoholes preferidos presentan una distribución estrecha de homólogos (narrow range etoxilates, NRE). Además de estos tensioactivos no iónicos pueden utilizarse también alcoholes grasos que tengan más de 12 EO. Son ejemplos de ello los alcoholes se sebo que tienen 14 EO, 25 EO, 30 EO o 40 EO.

Con preferencia especial se emplean, pues, los niotensioactivos etoxilados, que se obtienen a partir de monohidroxialcanoles C_{6-20} o (alquil C_{6-20})-fenoles o alcoholes grasos C_{16-20} y más de 12 moles de óxido de etileno, con preferencia más de 15 moles y en especial más de 20 moles de óxido de etileno por cada mol de alcohol. Un niotensioactivo especialmente preferido se obtiene a partir de un alcohol graso de cadena lineal que tiene de 16 a 20 átomos de carbono (alcohol C_{16-20}), con preferencia un alcohol C_{18} y por lo menos 12 moles de óxido de etileno, con preferencia por lo menos 15 moles y en especial por lo menos 20 moles. Entre ellos son especialmente preferidos los llamados etoxilatos de distribución estrecha ("narrow range etoxilates").

Con preferencia especial se utilizan también combinaciones de uno o varios alcoholes grasos de sebo con 20 - 30 moles de EO y antiespumantes de silicona.

Son especialmente preferidos los tensioactivos no iónicos, que tienen un punto de fusión superior a la temperatura ambiente. El o los tensioactivos no iónicos que tienen un punto de fusión superior a 20ºC, con preferencia superior a 25ºC, con preferencia especial entre 25 y 60ºC y en especial entre 26,6 y 43,3ºC, es o son especialmente preferidos.

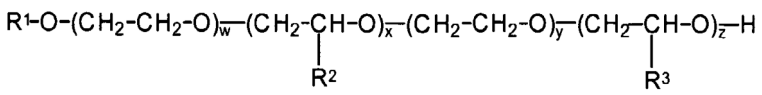
Son tensioactivos no iónicos adecuados, que tiene un punto de fusión o de reblandecimiento dentro del intervalo de temperaturas mencionado, por ejemplo los tensioactivos no iónicos de espumación débil, que a temperatura ambiente pueden ser sólidos o muy viscosos. Si se emplean niotensioactivos, que son muy viscosos a temperatura ambiente, entonces es preferido que tengan una viscosidad superior a 20 Pa·s, con preferencia superior a 35 Pa·s y en especial superior a 40 Pa·s. Incluso los niotensioactivos, que tienen una consistencia cerosa a temperatura ambiente, son preferidos en función de su finalidad de uso.

Se emplean también con preferencia especial los niotensioactivos del grupo de los alcoholes alcoxilados, con preferencia especial del grupo de los alcoholes alcoxilados mixtos y en especial del grupo de los niotensioactivos EO-AO-EO.

Los niotensioactivos sólidos a temperatura ambiente tienen con preferencia unidades de óxido de propileno en su molécula. Estas unidades PO pueden alcanzar una cantidad de hasta el 25 % en peso, con preferencia especial hasta el 20 % en peso y en especial hasta el 15 % del peso total del tensioactivo no iónico. Los tensioactivos no iónicos especialmente preferidos son los monohidroxialcanoles o alquilfenoles etoxilados, además del polioxietileno-polioxipropileno tienen unidades de copolímeros de bloques. La porción de alcohol o de alquilfenol en estas moléculas de niotensioactivos es una cantidad con preferencia superior al 30 % en peso, con preferencia especial superior 50 % en peso y en especial superior 70 % del peso total de dichos niotensioactivos. Los detergentes preferidos se caracterizan porque contener niotensioactivos etoxilados y propoxilados, en los que las unidades óxido de propileno dentro de la molécula están presentes en una cantidad de hasta el 25 % en peso, con preferencia de hasta el 20 % en peso y en especial de hasta el 15 % del peso total del tensioactivo no iónico. Los tensioactivos que se emplean con preferencia pertenecen al grupo de los niotensioactivos alcoxilados, en especial de los alcoholes primarios etoxilados y a las mezclas de dichos tensioactivos con tensioactivos de estructura más compleja, como son los tensioactivos de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (tensioactivos (PO/EO/PO)). Estos niotensioactivos (PO/EO/PO) se caracterizan además por un buen control de la espuma.

Otros niotensioactivos de punto de fusión superior a la temperatura ambiente, que pueden utilizarse con preferencia especial, contienen del 40 al 70% de una mezcla de polímeros de bloques de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno, que contiene un 75 % en peso un copolímeros de bloques inversos de polioxietileno y polioxipropileno con 17 moles de óxido de etileno y 44 moles de óxido de propileno y un 25 % en peso un copolímero de bloques de polioxietileno y polioxipropileno, iniciado con trimetilolpropano y que contiene 24 moles de óxido de etileno y 99 moles de óxido de propileno por cada mol de trimetilolpropano.

Como niotensioactivos especialmente preferidos han dado buenos resultados en el marco de la presente invención los niotensioactivos de espumación débil, que contienen unidades óxido de etileno y óxido de alquileno alternadas. Entre ellos son preferidos a su vez los tensioactivos que tienen bloques EO-AO-EO-AO, en cuyo caso de uno a diez grupos EO o AO están unidos entre sí, antes de que se continúe con un bloque de los grupos restantes. Para ello son preferidos los tensioactivos no iónicos de la fórmula general



en la que R^1 significa un resto alquilo o alquileno C_{6-24} saturado, monoinsaturado o poliinsaturado, lineal o ramificado; cada grupo R^2 o R^3 se elige con independencia entre $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $CH(CH_3)_2$ y los subíndices w, x, y, z significan con independencia entre sí números enteros de 1 a 6.

Los niotensioactivos preferidos de la fórmula anterior pueden obtenerse por métodos ya conocidos a partir de los correspondientes alcohole R^1-OH y óxidos de etileno o de alquileno. El resto R^1 de la fórmula anterior puede variar en función del origen del alcohol. Si se recurre a fuentes naturales, entonces el resto R^1 tendrá un número par de átomos de carbono y por lo general será no ramificado, siendo preferidos los restos lineales de alcoholes de origen natural que tienen de 12 a 18 átomos de C, p.ej. los alcoholes de coco, de palma, los alcoholes grasos de sebo o el alcohol oleílico. Los alcoholes procedentes de fuentes sintéticas mezclas, por ejemplo los alcoholes de Guerbet o los restos ramificados con metilo en posición 2 o los restos lineales y ramificados con metilo, como suele ocurrir en los restos de los oxoalcoholes. Con independencia del tipo de alcohol empleado para la fabricación de los niotensioactivos que están presentes en los detergentes, son preferidos los niotensioactivos en los que R^1 en la fórmula anterior significa un resto alquilo de 6 a 24 átomos de carbono, con preferencia de 8 a 20, con preferencia especial de 9 a 15 y en especial de 9 a 11.

Como unidad óxido de alquileno, que está presente en los niotensioactivos preferidos alternando con la unidad óxido de etileno, aparte del óxido de propileno se toma en consideración en especial el óxido de butileno. Pero son también apropiados otros óxidos de alquileno, en los que R^2 o R3 con independencia entre sí se eligen entre $-CH_2CH_2-CH_3$ y $-CH(CH_3)_2$. Se utilizan con preferencia los niotensioactivos de la fórmula anterior, en los que R^2 o R3 significan un resto $-CH_3$, w y x con independencia entre sí adoptan valores de 3 ó 4 e "y" y z con independencia entre sí adoptan valores de 1 ó 2.

Resumiendo, son tensioactivos no iónicos especialmente preferidos aquellos que tienen un resto alquilo C_{9-15} con 1 - 4 unidades de óxido de etileno, después de las cuales se colocan 1 - 4 unidades de óxido de propileno, después de las cuales se colocan 1 - 4 unidades de óxido de etileno, después de las cuales se colocan 1 - 4 unidades de óxido de propileno. Estos tensioactivos presentan en solución acuosa la viscosidad baja requerida y pueden utilizarse con preferencia especial según la invención.

Los tensioactivos de la fórmula general R^1-$CH(OH)CH_2O$-$(AO)_w$-$(A'O)_x(A''O)_y$-$(A'''O)_z$-R^2, en la que R^1 y R^2 con independencia entre sí significan un resto alquilo o alquenilo C_{2-40} saturado, mono- o poliinsaturado, de cadena lineal o ramificada; A, A', A" y A"' con independencia entre sí significan un resto elegido entre el grupo formado por $-CH_2CH_2$, $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$ y $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)$; y w, x, "y" y z adoptan valores entre 0,5 y 90, pudiendo ser x, "y" y/o z con preferencia según la invención también el número 0.

Son especialmente preferidos los niotensioactivos poli(oxialquilados) de grupos terminales cerrados, que se ajustan a la fórmula $R^1O[CH_2CH_2O]_xCH_2CH(OH)R^2$ y además de un resto R^1, que significa un resto hidrocarburo alifático o aromático, saturado o insaturado, lineal o ramificado, que tiene de 2 a 30 átomos de carbono, con preferencia de 4 a 22 átomos de carbono, poseen también un resto hidrocarburo R^2 alifático o aromático, saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 1 a 30 átomos de carbono, adoptando x valores entre 1 y 90, con preferencia valores entre 30 y 80 y en especial valores entre 30 y 60.

Son especialmente preferidos los tensioactivos de la fórmula $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, en la que R^1 significa un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado de 4 a 18 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R^2 significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y x adopta valores entre 0,5 y 1,5 mientras que "y" adopta un valor por lo menos de 15. Son también especialmente preferidos los niotensioactivos poli(oxialquilados) de grupos terminales cerrados de la fórmula $R^1O[CH_2CH_2O]_x[CH_2CH(R3)O]_yCH_2CH(OH)R^2$, en la que R^1 y R^2 con independencia entre sí significan un resto hidrocarburo saturado, mono- o poliinsaturado, lineal o ramificado, de 2 a 26 átomos de carbono, R^3 con independencia de su aparición se elige entre $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, pero significan con preferencia $-CH_3$, y x e "y" con independencia entre sí adoptan valores entre 1 y 32, siendo especialmente preferidos los niotensioactivos en los que $R^3 = -CH_3$ y x adopta valores de 15 a 32 mientras que "y" adopta valores de 0,5 a 1,5.

Con el uso de los tensioactivos no iónicos descritos previamente, que tienen un grupo hidroxilo libre en uno de los restos alquilo terminales, puede mejorarse sustancialmente el comportamiento de formación de depósitos en los lavados en máquinas lavavajillas si se comparan con los alcoholes grasos polialcoxilados convencionales.

Otros niotensioactivos que pueden utilizarse con preferencia son los niotensioactivos poli(oxialquilados) de grupos terminales cerrados de la fórmula $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$, en la que R^1 y R^2 significan restos hidrcarburo alifático o aromáticos, saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, R^3 significa H o un resto metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x adopta valores entre 1 y 30, k y j adoptan valores entre 1 y 12, con preferencia entre 1 y 5. Si el valor de x es ≥ 2, entonces cada resto R3 de la anterior fórmula $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$ podrá ser distinto. R^1 y R^2 son con preferencia restos hidrocarburo alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen de 6 a 22 átomos de carbono, siendo especialmente preferidos los restos que tienen de 8 a 18 átomos de C. El resto R^3 puede significar con preferencia especial H, $-CH_3$ o $-CH_2CH_3$. Los valores especialmente preferidos de x se sitúan en el intervalo de 1 a 20, en especial de 6 a 15.

Tal como se ha descrito previamente, cada R^3 de la fórmula anterior puede tener un significado distinto, cuando el valor de x es ≥ 2. De este modo puede variar la unidad óxido de alquileno indicada entre corchetes. Si x significa por ejemplo 3, entonces el resto R^3 puede elegirse de manera que se formen unidades óxido de etileno (R^3 = H) u óxido de propileno ($R^3 = CH_3$), que pueden colocarse una detrás de otra en cualquier orden, por ejemplo (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) y (PO)(PO)(PO). En este caso se ha elegido un valor de 3 para x, pero podría ser perfectamente mayor, con lo cual el abanico de variantes aumentaría a medida que aumentan los valores de x y por ejemplo se incluiría un número grande de grupos (EO) combinado con un número pequeño de grupos (PO), o al revés.

Los alcoholes poli(oxialquilados) de grupos terminales cerrados especialmente preferidos de la fórmula anterior tienen valores de k = 1 y de j = 1, de modo que la fórmula anterior se simplifica para convertirse en $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$. En la fórmula citada en último lugar, R^1, R^2 y R^3 tienen los significados definidos previamente y x significa un número de 1 a 30, con preferencia de 1 a 20 y en especial de 6 a 18. Son especialmente preferidos los tensioactivos, en los que los restos R^1 y R^2 tienen de 9 a 14 átomos de C, R^3 significa H y x adopta valores de 6 a 15.

Las longitudes de cadena C y los grados de etoxilación o los grados de alcoxilación de los niotensioactivos mencionados son promedios estadísticos, que para un producto especial pueden adoptar un valor entero o fraccionario. Debido a los procesos de fabricación, los productos comerciales de las fórmulas mencionadas suelen estar formados no por un compuesto único, sino por mezclas, con lo cual tanto para las longitudes de cadena C como también para los grados de etoxilación o de alcoxilación pueden indicarse valores promedios, que por consiguiente pueden ser números fraccionarios.

Obviamente, los tensioactivos no iónicos mencionados anteriormente pueden utilizarse no solo como sustancias individuales, sino también como mezclas de dos, tres, cuatro o más tensioactivos. Como mezclas de tensioactivos no se entienden las mezclas de tensioactivos no iónicos, que en su totalidad se ajustan a una de las fórmulas generales mencionadas previamente, sino que suelen ser mezclas que contienen dos, tres, cuatro o más tensioactivos no iónicos, que se ajustan a varias de las fórmulas generales descritas anteriormente. En una forma preferida de ejecución, el detergente para máquinas lavavajillas contiene el tensioactivo no iónico en una cantidad del 0,1 al 15 % en peso, con preferencia del 0,2 al 10 % en peso, con preferencia especial del 0,5 al 8 % en peso y en especial del 1,0 al 6 % en peso, porcentajes referidos a su peso total.

Algunas formulaciones ilustrativas de los detergentes preferidos para máquinas lavavajillas de la invención se encontrarán en las tablas siguientes:

Ingrediente	formulación 29 [% en peso]	formulación 30 [% en peso]	formulación 31 [% en peso]	formulación 32 [% en peso]
Tripolifosfato	3-40	3-30	3-30	2-15
Carbonato	3-20	3-20	3-20	4-15
Fosfonato	>1,5	>1,5	>1,5	>1,5
Copolímero aniónico*	0,1-20	0,2-18	0,5-15	1-12
tensioactivo no iónico	0,1-15	0,2-10	0,5-8	1-6
Agua	10-80	20-70	30-70	30-70
Mezcla	suma 100	suma 100	suma 100	suma 100

Ingrediente	formulación 33 [% en peso]	formulación 34 [% en peso]	formulación 35 [% en peso]	formulación 36 [% en peso]
tripolifosfato potásico	3-40	3-30	3-30	2-15
carbonato sódico	3-20	3-20	3-20	4-15
Fosfonato	>1,5	>1,5	>1,5	>1,5
Copolímero aniónico*	0,1-20	0,2-18	0,5-15	1-12
tensioactivo no iónico	0,1-15	0,2-10	0,5-8	1-6
Agua	10-80	20-70	30-70	30-70
Mezcla	suma 100	suma 100	suma 100	suma 100
* copolímero aniónico formado por: i) ácido(s) carboxílico(s) insaturado(s), ii) monómero(s) que contiene(n) grupos ácido sulfónico.				

Como alternativa o como complemento de los tensioactivos no iónicos, en los procedimientos de lavado en máquinas lavavajillas de la invención se pueden utilizar también tensioactivos aniónicos o anfóteros, con preferencia combinados con antiespumantes o inhibidores de espumación.

Como tensioactivos aniónicos se emplean por ejemplo los de tipo sulfonato y sulfato. Como tensioactivos de tipo sulfonato se toman en consideración con preferencia los (alquil C_{9-13})-bencenosulfonato, olefinasulfonato, es decir, mezclas de alqueno- e hidroxialcanosulfonatos y disulfonatos, que se obtienen por ejemplo a partir de monoolefinas C_{12-18} con doble enlace e posición terminal o interior por sulfonación con trióxido de azufre gaseoso y posterior hidrólisis de los productos de la sulfonación en medio alcalino o ácido. Son también idóneos los alcanosulfonatos, que se obtienen a partir de alcanos C_{12-16} por ejemplo por sulfocloración o sulfooxidación y posterior hidrólisis o neutralización. Son también apropiados los ésteres de ácidos α-sulfograsos (ésteres sulfonato), p.ej. los ésteres metílicos α-sulfonados de los ácidos grasos hidrogenados de coco, de palmiste o de sebo.

Otros tensioactivos aniónicos apropiados son los ésteres de glicerina de ácidos grasos sulfonados. Se entiende por ésteres de glicerina de ácidos grasos sulfonados los mono-, di- y triésteres así como sus mezclas, que se obtienen durante la síntesis por esterificación de la monoglicerina con 1-3 moles de ácido graso o durante la transesterificación de triglicéridos con 0,3-2 moles de glicerina. Los ésteres de glicerina de ácidos grasos sulfonados preferidos son los productos de sulfonación de ácidos grasos saturados de 6 a 22 átomos de carbono, por ejemplo del ácido caproico, del ácido caprílico, del ácido cáprico, del ácido mirístico, del ácido láurico, del ácido palmítico, del ácido esteárico o del ácido behénico.

Como sulfatos de alqu(en)ilo son preferidas las sales alcalinas y, en especial, las sales sódicas de los semiésteres del ácido sulfúrico de alcoholes grasos C_{12-18}, por ejemplo de alcoholes grasos de coco, alcoholes grasos de sebo, alcoholes laurílico, miristílico, cetílico o estearílico o de los oxoalcoholes C_{10}-C_{20} y los correspondientes semiésteres de alcoholes secundarios de estas longitudes de cadena. Son también preferidos los sulfatos de alqu(en)ilo de la longitud de cadena mencionada, que contienen un resto alquilo de cadena lineal de base petroquímica, fabricado por síntesis, que tienen un comportamiento de descomposición similar al que los compuestos adecuados basados en materias primas de la química grasa. Por interés técnicos de lavado son preferidos los sulfatos de alquilo C_{12}-C_{16} y los sulfatos de alquilo C_{12}-C_{15} así como los sulfatos de alquilo C_{12}-C_{14}. Son también tensioactivos aniónicos idóneos los sulfatos de 2,3-alquilo, que son productos comerciales de la empresa Shell Oil Company comercializados con el nombre de DAN®.

Son también idóneos los monoésteres del ácido sulfúrico de alcoholes C_{7-21} lineales o ramificados, etoxilados con 1-6 moles de óxido de etileno, por ejemplo los alcoholes C_{9-11} ramificados con metilo en posición 2, que tienen en promedio 3,5 moles de óxido de etileno (EO) o los alcoholes grasos C_{12-18} que tienen 1-4 EO. Debido a su intensa espumación, se emplean en los detergentes solamente en cantidades relativamente pequeñas, por ejemplo en cantidades del 1 al 5 % en peso.

Otros tensioactivos aniónicos apropiados son también las sales de los ácidos alquilsulfosuccínicos, que se denominan también sulfosuccinatos o ésteres del ácido sulfosuccínico y los monoésteres y/o diésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes, con preferencia alcoholes grasos y en especial alcoholes grasos etoxilados. Los sulfosuccinatos preferidos contienen restos de alcoholes grasos C_{8-18} o mezclas de los mismos. Los sulfosuccinatos especialmente preferidos contienen un resto alcohol graso, que se deriva de alcoholes grasos etoxilados, que de por sí constituyen tensioactivos no iónicos. Son especialmente preferidos de nuevo los sulfosuccinatos, cuyos restos alcohol graso derivan de alcoholes grasos etoxilados que obedecen a una distribución de estrecha de homólogos. También es

posible utilizar los ácidos alqu(en)ilsuccínicos que tienen con preferencia de 8 a 18 átomos de carbono en la cadena alqu(en)ilo o sus sales.

Como tensioactivos anfóteros son apropiados por ejemplo las betaínas o alquilamidoalquilaminas. Las betaínas apropiadas son las alquilbetaínas, las alquilamidobetaínas, las imidazoliniobetaínas, las sulfobetaínas (INCI: sultaínas) así como las fosfobetaínas y se ajustan con preferencia a la fórmula $(R^A)(R^B)(R^C)N^+CH_2COO^-$, en la que R^A significa un resto alquilo de 8 a 25 átomos de carbono, con preferencia de 10 a 21, eventualmente interrumpido por heteroátomos o por grupos de heteroátomos y R^B y R^C significan restos alquilo iguales o diferentes, que tienen de 1 a 3 átomos de carbono, en especial las (alquil C_{10}-C_{18})-dimetilcarboximetilbetaínas y (alquil C_{11}-C_{17})-amidopropil-dimetilcarboximetilbetaínas o de la fórmula R^1-$[CO-X-(CH_2)_n]_x$-$N+(R^{II})(R^{III})$-$(CH_2)_m$-$[CH(OH)-CH_2]_y$-Y^-, en la que

R^1 es un resto alquilo C_{6-22} saturado o insaturado, con preferencia un resto alquilo C_{8-18}, en especial un resto alquilo C_{10-16} saturado, por ejemplo un resto alquilo C_{12-14} saturado,
X es NH, NR^{IV}, siendo R^{IV} un resto alquilo C_{1-4}, O o S,
n es un número de 1 a 10, con preferencia de 2 a 5, en especial el 3,
x es el número 0 ó 1, con preferencia el 1,
R^{II}, R^{III} con independencia entre sí son un resto alquilo C_{1-4}, eventualmente sustituido por hidroxi, p.ej. un resto hidroxi-etilo, pero en especial un resto metilo,
m es un número de 1 a 4, en especial el 1, 2 ó 3,
y es el número 0 ó 1 e
Y significa COO, SO_3, $OPO(OR^V)O$ o $P(O)(OR^V)O$, en los que R^V significa un átomo de hidrógeno H o un resto alquilo C_{1-4}.

Las alquil- y alquilamidobetaínas, las betaínas de la fórmula anterior que tienen un grupo carboxilato (Y^- = COO^-), se llaman también carbobetaínas.

Los anfotensioactivos preferidos son las alquilbetaínas de la fórmula A1, las alquilamidobetaínas de la fórmula A2, las sulfobetaínas de la fórmula A3 y las amidosulfobetaínas de la fórmula A4,

R^1-$N^+(CH_3)_2$-CH_2COO- (A1)
R^1-CO-NH-$(CH_2)_3$-N+$(CH_3)_2$-CH_2COO- (A2)
R^1-$N^+(CH_3)_2$-$CH_2CH(OH)CH_2SO_3$- (A3)
R^1-CO-NH-$(CH_2)_3$-N+(CH_3)2-$CH_2CH(OH)CH_2SO_3$- (A4)

en las que R^1 tiene el mismo significado que en la fórmula A.

Los anfotensioactivos especialmente preferidos son las carbobetaínas, en especial las carbobetaínas de la fórmula A1 y A2, extraordinariamente preferidas son las alquilamidobetaínas de la fórmula A2. Los ejemplos de betaínas y sulfobetaínas son los compuestos siguientes, cuyas denominaciones INCI son: almendra-amidopropil-betaínas, albaricoque-amidopropil-betaínas, aguacate-amidopropil-betaínas, babassu-amidopropil-betaínas, behenamidopropil-betaínas, behenil-betaínas, betaínas, canolamidopropil-betaínas, capril/capramidopropil-betaínas, carnitinas, cetil-betaínas, cocamidoetil-betaínas, cocamidopropil-betaínas, cocamidopropil-hidroxisultaínas, coco-betaínas, coco-hidroxisultaínas, coco/oleamidopropil-betaínas, coco-sultaínas, decil-betaínas, glicinato de dihidroxietil-oleílo, glicinato de dihidroxietil-soja, glicinato de dihidroxietil-estearilo, glicinato de dihidroxietil-sebo, dimeticona-propil-PG-betaínas, erucamidopropil-hidroxisultaínas, betaínas de sebo hidrogenado, isostearamidopropil-betaínas, lauramidopropil-betaínas, lauril-betaínas, lauril-hidroxisultaínas, lauril-sultaínas, amidopropil-betaínas de la leche, amidopropil-betaínas de visón, miristamidopropil-betaínas, miristil-betaínas, oleamidopropil-betaínas, oleamidopropilo hidroxisultaínas, oleil-betaínas, olivamidopropil-betaínas, palmamidopropil-betaínas, palmitamidopropil-betaínas, palmitoil-carnitinas, palmisteamidopropil-betaínas, politetrafluoretileno-acetoxipropil-betaínas, ricinoamidopropil-betaínas, sesamidopropil-betaínas, sojaamidopropil-betaínas, estearamidopropil-betaínas, estearil-betaínas, seboamidopropil-betaínas, seboamidopropil-hidroxisultaínas, betaínas de sebo, dihidroxietil-betaínas de sebo, undecilenoamidopropil-betaínas y trigo-germinamidopropil-betaínas. Un anfotensioactivo preferido es la cocamidopropil-betaína (cocoamidopropilbetaína). Un anfotensioactivo especialmente preferido es la capril/capramidopropil-betaína (CAB), que por ejemplo la empresa Th. Goldschmidt AG suministra con el nombre comercial de Tegotens® B 810. Las alquilamido-alquilaminas (INCI: alquilamido-alquilaminas) son anfotensioactivos de la fórmula

R^{VI}-CO-NR^{VII}-$(CH_2)_i$-$N(R^{VIII})$-$(CH_2CH_2O)_j$-$(CH_2)_k$-$[CH(OH)]_l$-CH_2-Z-OM,

en la que:

R^{VI} es un resto alquilo C_{6-22} saturado o insaturado, con preferencia un resto alquilo C_{8-18}, en especial un resto alquilo C_{10-16} saturado, por ejemplo un resto alquilo C_{12-14} saturado,
R^{VII} es un átomo de hidrógeno H o un resto alquilo C_{1-4}, con preferencia H,

i es un número de 1 a 10, con preferencia de 2 a 5, en especial 2 ó 3,
R^{VIII} es un átomo de hidrógeno H o CH_2COOM (significado de M: ver más abajo),
j es un número de 1 a 4, con preferencia 1 ó 2, en especial el 1,
k es un número de 0 a 4, con preferencia 0 ó 1,
l es el número 0 ó 1, pero k es = 1 cuando l es = 1,
Z es CO, SO_2, $OPO(OR^{12})$ o $P(O)(OR^{12})$, dicho R^{12} es un resto alquilo C_{1-4} o M (ver más abajo) y
M es un hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o una alcanolamina protonada, p.ej. una mono-, di- o trietanolamina protonada.

Los compuestos preferidos se ajustan a las fórmulas de B1 a B4,

R^{VI}-CO-NH-$(CH_2)_2$-N(R^{VIII})-CH_2CH_2O-CH_2-COOM (B1)
R^{VI}-CO-NH-$(CH_2)_2$-N(R^{VIII})-CH_2CH_2O-CH_2CH_2-COOM (B2)
R^{VI}-CO-NH-$(CH_2)_2$-N(R^{VIII})-CH_2CH_2O-$CH_2CH(OH)CH_2$-SO_3M (B3)
R^{VI}-CO-NH-$(CH_2)_2$-N(R^{VIII})-CH_2CH_2O-$CH_2CH(OH)CH_2$-OPO_3HM (B4)

en las que R^{VI}, R^{VIII} y M tienen el mismo significado que en la fórmula B.

Los ejemplos de alquilamidoalquilaminas son los siguientes compuestos, que tienen la denominación INCI: ácido cocoanfodipropiónico, cocobetainamidoanfopropionato, DEA-cocoanfodipropionato, caproanfodiacetato disódico, caproanfodipropionato disódico, capriloanfodiacetato disódico, capriloanfodipropionato disódico, cocoanfocarboxietilhidroxipropilsulfonato disódico, cocoanfodiacetato disódico, cocoanfodipropionato disódico, isoestearoanfodiacetato disódico, isoestearoanfodipropionato disódico, laureth-5-carboxianfodiacetato disódico, lauroanfodiacetato disódico, lauroanfodipropionato disódico, oleoanfodipropionato disódico, PPG-2-isodeceth-7-carboxianfodiacetato disódico, estearoanfodiacetato disódico, seboanfodiacetato disódico, trigogermanfodiacetato disódico, ácido lauroanfodipropiónico, quaternio-85, caproanfoacetato sódico, caproanfohidroxipropilsulfonato sódico, caproanfopropionato sódico, capriloanfoacetato sódico, capriloanfohidroxipropilsulfonato sódico, capriloanfopropionato sódico, cocoanfoacetato sódico, cocoanfohidroxipropilsulfonato sódico, cocoanfopropionato sódico, maiz-anfopropionato, isoestearoanfoacetato sódico, isoestearoanfopropionato sódico, lauroanfoacetato sódico, lauroanfohidroxipropilsulfonato sódico, lauroanfo-PG-acetato-fosfato sódico, lauroanfopropionato sódico, miristoanfoacetato sódico, oleoanfoacetato sódico, oleoanfohidroxipropilsulfonato sódico, oleoanfopropionato sódico, ricinoleoanfoacetato sódico, estearoanfoacetato sódico, estearoanfohidroxipropilsulfonato sódico, estearoanfopropionato sódico, tallol-anfopropionato sódico, seboanfoacetato sódico, undecilenoanfoacetato sódico, undecilenoanfopropionato sódico, trigo-germinanfoacetato sódico y lauroanfo-PG-acetato-cloruro-fosfato trisódico.

Como inhibidores de espumación se toman en consideración entre otros los jabones, aceites, grasas, parafinas o aceites de silicona, que eventualmente pueden haberse incorporado a los materiales portadores. Como materiales portadores son idóneos por ejemplo las sales inorgánicas, por ejemplo carbonatos o sulfatos, los derivados de celulosa o los silicatos así como las mezclas de los materiales recién citados. Los detergentes preferidos en el marco de la presente solicitud contienen parafinas, con preferencia parafinas no ramificadas (n-parafinas) y/o siliconas, con preferencia siliconas polímeras lineales, cuyas estructura obedece al esquema $(R_2SiO)x$ y que también se denominan aceites de silicona.

Para intensificar la eficacia de lavado, los detergentes lavavajillas de la invención pueden contener también enzimas. Pertenecen a ellas en especial las proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas, perhidrolasas u oxidorreductasas, así como con preferencia sus mezclas. Estas enzimas en principio son de origen natural; partiendo de las moléculas naturales se dispone de variantes mejoradas para el uso en productos de limpieza y detergentes, que por lo tanto se emplean de modo preferido. Los productos de limpieza o detergentes contienen enzimas con preferencia en una cantidad total de 1×10^{-6} al 5 % en peso, referido a la proteína activa. La concentración de proteína puede determinarse mediante métodos ya conocidos, por ejemplo el procedimiento BCA o el procedimiento del biuret.

Entre las proteasas son preferidas las del tipo subtilisina. Son ejemplos de ello las subtilisinas BPN' y Carlsberg y las formas de su evolución posterior, la proteasa PB92, las subtilisinas 147 y 309, la proteasa alcalina del *Bacillus lentus*, la subtilisina DY y las enzimas termitasa, proteinasa K y las proteasas TW3 y TW7 que pertenecen al grupo de las subtilasas, pero que en sentido estricto no pertenecen al grupo de las subtilisinas.

Los ejemplos de amilasas que pueden utilizarse según la invención son las α-amilasas del *Bacillus licheniformis*, del *B. amyloliquefaciens*, del *B. stearothermophilus*, del *Aspergillus niger* y de *A. oryzae* así como los desarrollos ulteriores mejorados de las amilasas mencionadas previamente para el uso en productos de limpieza y detergentes. Por lo demás cabe destacar para esta finalidad la α-amilasa del *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) y la ciclodextrina-glucanotransferasa (CGTase) del *B. agaradherens* (DSM 9948).

Según la invención pueden utilizarse también lipasas o cutinasas, en especial por sus actividades de descomposición de triglicéridos, pero también por generar "in situ" perácidos a partir de sus compuestos previos de síntesis. Pertenecen a ellas, por ejemplo, las lipasas derivadas inicialmente de la *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) o sometidas a un desarrollo ulterior, en especial las que tienen la sustitución de aminoácidos D96L. Pueden utilizarse también, por ejemplo, las cutinasas que inicialmente se aislaron del *Fusarium solani pisi* y de la *Humicola insolens*. Pueden utilizarse también lipasas o cutinasas, cuyas enzimas de partida se aislaron inicialmente del *Pseudomonas mendocina* y del *Fusarium solani*.

Pueden utilizarse también enzimas comprendidas dentro del término hemicelulasas. Pertenecen a ellas por ejemplo las mananasas, xantanoliasas, pectinaliasas (= pectinasas), pectinaesterasas, pectatoliasas, xiloglucanasas (= xilanasas), pululanasas y ß-glucanasas.

Para incrementar el efecto blanqueante pueden utilizarse según la invención las oxidorreductasas, por ejemplo oxidasas, oxigenasas, catalasas, peroxidasas, como son las halo-, cloro-, bromo-, lignina-, glucosa- o manganeso-peroxidasas, dioxigenasas o laccasas (fenoloxidasas, polifenoloxidasas). De modo más ventajoso pueden añadirse también con preferencia compuestos orgánicos, con especial aromáticos, que interaccionan con las enzimas, para intensificar la actividad de las oxidorreductasas en cuestión (intensificadores) o para garantizar el flujo de electrones en el caso de darse potenciales redox muy distintos entre las enzimas oxidantes y las suciedades (mediadores).

Una proteína y/o una enzima pueden protegerse sobre todo durante el almacenaje contra el deterioro, por ejemplo la inactivación, la desnaturalización o la descomposición causadas por ejemplo por factores físicos, la oxidación o la descomposición proteolítica. En el caso de la obtención de proteínas y/o enzimas a partir de microbios es especialmente preferida la inhibición de la proteolisis, en especial cuando los detergentes contienen también enzimas. Los productos de limpieza o detergentes pueden contener a tal fin estabilizadores; la fabricación de estos detergentes constituye una forma de ejecución preferida de la presente invención.

Son especialmente preferidos aquellos procesos de lavado de vajillas en máquinas, en los que el detergente para máquinas lavavajillas contiene del 0,1 al 12 % en peso de formulación enzimática, con preferencia del 0,2 al 10 % en peso y en especial del 0,5 al 8 % en peso, porcentaje referido en cada caso al peso total.

Las proteasas y amilasas con acción de lavado y limpieza se presentan por lo general no en forma de proteínas puras, sino en forma de formulaciones estabilizadas, idóneas para el almacenaje y el transporte. Entre estas formulaciones confeccionadas previamente se encuentran por ejemplo las preparaciones sólidas que se obtienen por granulación, extrusión o liofilización o, en especial, los detergentes líquidos o en forma de geles, las soluciones de las enzimas, con mayor ventaja presentadas en la forma más concentrada posible, con bajo contenido de agua y/o provistas de estabilizadores y auxiliares diversos.

Como alternativa, las enzimas pueden encapsularse para la forma de presentación sólida o líquida, por ejemplo por secado de atomización o por extrusión de la solución enzimática junto con un polímero con preferencia natural o bien incorporarse a una forma de presentación de tipo cápsula, por ejemplo aquellas, en las que las enzimas están ocluidas dentro de un gel solidificado, o en las cápsulas de tipo núcleo-cáscara, en las que el núcleo enzimático está forrado con una capa protectora de recubrimiento que es impermeable al agua, al aire y/o a los productos químicos. En las capas de recubrimiento pueden alojarse también los ingredientes activos adicionales, por ejemplo estabilizadores, emulsionantes, pigmentos, blanqueantes o colorantes. Este tipo de cápsulas se fabrican por métodos de por sí conocidos, por ejemplo por granulación de agitación o en tambor o por procesos de lecho fluidizado. De modo más ventajoso, estos granulados soltarán poco polvillo, por ejemplo gracias a la aplicación de filmógenos poliméricos, y serán estables al almacenaje gracias al recubrimiento.

También es posible confeccionar dos o más enzimas a la vez, de modo que un solo granulado despliegue varias actividades enzimáticas.

Tal como se desprende de las descripciones previas, la proteína de la enzima constituye solamente una fracción del peso total de las formulaciones enzimáticas habituales. Las formulaciones de proteasa y amilasa que se emplean con preferencia según la invención contienen entre el 0,1 y el 40 % en peso, con preferencia entre el 0,2 y el 30 % en peso, con preferencia especial entre el 0,4 y el 20 % en peso y en especial entre el 0,8 y el 10 % en peso de la proteína de la enzima.

Algunas formulaciones ilustrativas de los detergentes preferidos para máquinas lavavajillas de la invención se encontrarán en las tablas siguientes:

Ingrediente	formulación 37 [% en peso]	formulación 38 [% en peso]	formulación 39 [% en peso]	formulación 40 [% en peso]

Tripolifosfato	3-40	3-30	3-30	2-15
Carbonato	3-20	3-20	3-20	4-15
Fosfonato	>1,5	>1,5	>1,5	>1,5
copolímero aniónico*	0,1-20	0,2-18	0,5-15	1-12
Tensioactivo no iónico	0,1-15	0,2-10	0,5-8	1-6
formulación de proteasa	0,1-12	0,2-10	0,5-8	0,5-8
formulación de amilasa	0,1-12	0,2-10	0,5-8	0,5-8
Agua	10-80	20-70	30-70	30-70
Mezcla	suma 100	suma 100	suma 100	suma 100

Ingrediente	formulación 41 [% en peso]	formulación 42 [% en peso]	formulación 43 [% en peso]	formulación 44 [% en peso]
Tripolifosfato potásico	3-40	3-30	3-30	2-15
carbonato sódico	3-20	3-20	3-20	4-15
Fosfonato	>1,5	>1,5	>1,5	>1,5
copolímero aniónico*	0,1-20	0,2-18	0,5-15	1-12
Tensioactivo no iónico	0,1-15	0,2-10	0,5-8	1-6
formulación de proteasa	0,1-12	0,2-10	0,5-8	0,5-8
formulación de amilasa	0,1-12	0,2-10	0,5-8	0,5-8
Agua	10-80	20-70	30-70	30-70
Mezcla	suma 100	suma 100	suma 100	suma 100
* copolímero aniónico formado por: i) ácido(s) carboxílico(s) insaturado(s), ii) monómero(s) que contiene(n) grupos ácido sulfónico.				

La eficacia limpiadora de los detergentes para máquinas lavavajillas de la invención se puede mejorar con la adición de disolventes orgánicos. Son, pues, un objeto preferido de la presente solicitud los detergentes para máquinas lavavajillas, que, aparte de los ingredientes ya mencionados, contienen también por lo menos un disolvente orgánico. Los detergentes líquidos preferidos para máquinas lavavajillas se caracterizan porque el detergente contiene un disolvente orgánico en cantidades del 0,2 al 15 % en peso, con preferencia del 0,5 al 12 % en peso, con preferencia especial del 1,0 al 10 % en peso, porcentaje referido al peso total.

Estos disolventes orgánicos proceden por ejemplo de los grupos de los monoalcoholes, dioles, trioles o polioles, de los éteres, de los ésteres y/o de las amidas. Son especialmente preferidos los disolventes orgánicos solubles en agua, siendo disolventes “solubles en agua” en el sentido de la presente solicitud aquellos disolventes que a temperatura ambiente son totalmente miscibles en agua, es decir, sin lagunas de mezclado.

Los disolventes orgánicos, que pueden utilizarse en los detergentes de la invención, provienen con preferencia del grupo de los alcoholes mono- o polivalentes, alcanolaminas o glicoléteres, en el supuesto de que sean miscibles en agua en el intervalo de concentraciones indicado. Los disolventes se eligen con preferencia entre el etanol, n- o i-propanol, butanoles, glicol, propano- o butanodiol, en especial 1,2-propanodiol, glicerina, diglicol, propil- o butildiglicol, hexilenglicol, etilenglicolmetiléter, etilenglicoletiléter, etilenglicolpropiléter, etilenglicolmono-n-butiléter, dietilenglicolmetiléter, di-etilenglicoletiléter, propilenoglicolmetil-, -etil- o -propiléter, dipropilenoglicolmetil- o -etiléter, metoxi-, etoxi- o butoxitriglicol, 1-butoxietoxi-2-propanol, 3-metil-3-metoxibutanol, propilenglicol-t-butiléter y las mezclas de estos disolventes.

Han demostrado ser especialmente eficaces en lo que respecta al efecto limpiador y aquí de nuevo en lo que respecta al efecto limpiador de suciedades eliminables por blanqueo, en especial las manchas de té, los disolventes orgánicos del grupo de las aminas orgánicas y/o alcanolaminas.

Como aminas orgánicas son especialmente preferidas las alquilaminas primarias y secundarias, las alquilenaminas y las mezclas de estas aminas orgánicas. Pertenecen al grupo de las alquilaminas primarias preferidas la monometi-

lamina, monoetilamina, monopropilamina, monobutilamina, monopentilamina y ciclohexilamina. Pertenece al grupo de las alquilaminas secundarias preferidas la especial la dimetilamina.

Las alcanolaminas preferidas son en especial las alcanolaminas primarias, secundarias y terciarias así como sus mezclas. Las alcanolaminas primarias especialmente preferidas son la monoetanolamina (2-aminoetanol, MEA), monoisopropanolamina, dietiletanolamina (2-(dietilamino)-etanol). Las alcanolaminas secundarias especialmente preferidas son la dietanolamina (2,2'-iminodietanol, DEA, bis(2-hidroxietil)amina), N-metil-dietanolamina, N-etil-dietanolamina, diisopropanolamina y morfolina. Las alcanolaminas terciarias especialmente preferidas son la trietanolamina y la triisopropanolamina.

La porción ponderal de la alcanolamina dentro del peso total de los detergentes preferidos para máquinas lavavajillas de la invención se sitúa entre el 0,1 y el 10 % en peso, con preferencia entre el 0,2 y el 8 % en peso, con preferencia entre el 0,4 y el 6 % en peso y en especial entre el 1 y el 5 % en peso.

Algunas formulaciones ilustrativas de los detergentes preferidos para máquinas lavavajillas de la invención se encontrarán en las tablas siguientes:

Ingrediente	formulación 45 [% en peso]	formulación 46 [% en peso]	formulación 47 [% en peso]	formulación 48 [% en peso]
Tripolifosfato	3-40	3-30	3-30	2-15
Carbonato	3-20	3-20	3-20	4-15
Fosfonato	>1,5	>1,5	>1,5	>1,5
copolímero aniónico*	0,1-20	0,2-18	0,5-15	1-12
tensioactivo no iónico	0,1-15	0,2-10	0,5-8	1-6
formulación de proteasa	0,1-12	0,2-10	0,5-8	0,5-8
formulación de amilasa	0,1-12	0,2-10	0,5-8	0,5-8
alcanolamina	0,1-10	0,2-8	0,4-6	1-5
Agua	10-80	20-70	30-70	30-70
Mezcla	suma 100	suma 100	suma 100	suma 100

Ingrediente	formulación 49 [% en peso]	formulación 50 [% en peso]	formulación 51 [% en peso]	formulación 52 [% en peso]
Tripolifosfato potásico	3-40	3-30	3-30	2-15
carbonato sódico	3-20	3-20	3-20	4-15
Fosfonato	>1,5	>1,5	>1,5	>1,5
copolímero aniónico*	0,1-20	0,2-18	0,5-15	1-12
tensioactivo no iónico	0,1-15	0,2-10	0,5-8	1-6
formulación de proteasa	0,1-12	0,2-10	0,5-8	0,5-8
formulación de amilasa	0,1-12	0,2-10	0,5-8	0,5-8
alcanolamina	0,1-10	0,2-8	0,4-6	1-5
Agua	10-80	20-70	30-70	30-70
Mezcla	suma 100	suma 100	suma 100	suma 100
* copolímero aniónico formado por: i) ácido(s) carboxílico(s) insaturado(s), ii) monómero(s) que contiene(n) grupos ácido sulfónico.				

Los inhibidores de la corrosión del vidrio son otros ingredientes preferidos de los detergentes para máquinas lavavajillas de la invención. Los inhibidores de la corrosión del vidrio impiden la aparición de turbideces, estrías (ráfagas) y zonas rayadas así como la irisación de la superficie de los objetos de vidrio lavados en el lavavajillas. Los inhibidores

de corrosión preferidos son los del grupo de las sales de magnesio y de cinc así como los complejos de magnesio y de cinc.

El abanico de las sales de cinc preferidas según la invención, con preferencia de ácidos orgánicos, con preferencia especial de ácidos carboxílicos orgánicos, abarca desde las sales que son poco solubles en agua o insolubles, es decir que tienen una solubilidad inferior a 100 mg/l, con preferencia inferior a 10 mg/l, en especial inferior a 0,01 mg/l, hasta las sales que tienen una solubilidad superior a 100 mg/l, con preferencia superior a 500 mg/l, con preferencia especial superior a 1 g/l y en especial superior a 5 g/l (todas las solubilidades a una temperatura de agua de 20ºC). Pertenecen al primer grupo de las sales de cinc por ejemplo el citrato de cinc, el oleato de cinc y el estearato de cinc, pertenecen al grupo de las sales solubles de cinc por ejemplo el formiato de cinc, el acetato de cinc, el lactato de cinc y el gluconato de cinc.

Con preferencia especial se utiliza como inhibidor de la corrosión del vidrio por lo menos una sal de cinc de un ácido carboxílico inorgánico u orgánico, con preferencia especial una sal de cinc elegida entre el estearato de cinc, el oleato de cinc, el gluconato de cinc, el acetato de cinc, el lactato de cinc y el citrato de cinc. Son también preferidos el ricinoleato de cinc, el abietato de cinc y el oxalato de cinc.

En el marco de la presente invención, el contenido de sal de cinc en los productos de limpieza y detergentes se sitúa con preferencia entre el 0,1 y el 5 % en peso, con preferencia entre el 0,2 y el 4 % en peso y en especial entre el 0,4 y el 3 % en peso, o el contenido de cinc en forma oxidada (calculado como Zn^{2+}) se sitúa entre el 0,01 y el 1 % en peso, con preferencia entre el 0,02 y el 0,5 % en peso y en especial entre el 0,04 y el 0,5 % en peso, porcentaje referido en cada caso al peso total del detergente que contiene el inhibidor de la corrosión del vidrio.

Para alcanzar la viscosidad deseada del detergente para máquinas lavavajillas de la invención se añaden con preferencia espesantes a estos detergentes.

Un grupo de espesantes especialmente preferidos es el formado por los polímeros totalmente sintéticos, por ejemplo los compuestos poliacrílicos y polimetacrílicos, los polímeros vinílicos, los ácidos policarboxílicos, poliéteres, poliiminas, poliamidas y poliuretanos. Los espesantes de este grupo de compuestos son productos comerciales y se suministran por ejemplo con los nombres de Acusol® 810, Acusol® 820 (copolímeros de metacrilato de (estearilo-20-EO) y ácido acrílico, al 30% en agua, Rohm & Haas), Dapral® GT-282-S (alquilpoliglicoléter, Akzo), Deuterol® Polymer-11 (copolímero de ácido dicarboxílico, Schöner GmbH), Deuteron® XG (heteropolisacárido aniónicos basado en β-D-glucosa, D-manosa, ácido D-glucurónico, Schöner GmbH), Deuteron® XN (polisacárido no ionógeno, Schöner GmbH), Dicrylan® Verdicker O (aducto de óxido de etileno, al 50% en agua/isopropanol, Pfersse Chemie), EMA® 81 y EMA® 91 (copolímero de etileno-anhídrido maleico, Monsanto), Verdicker-QR-1001 (emulsión de poliuretano, al 19-21% en agua/diglicoléter, Rohm & Haas), Mirox® AM (dispersión de copolímero aniónico de ácido acrílico-acrilato, al 25% en agua, Stockhausen), SER-AD-FX-1100 (polímero de uretano hidrófobo, Servo Delden), Shellflo® S (polisacárido de peso molecular elevado, estabilizado con formaldehído, Shell) y Shellflo® XA (biopolímero de xantano, estabilizado con formaldehído, Shell).

Otros ejemplos de espesantes son el agar, el carrageno, el tragacanto, la goma arábiga, el alginato, las pectinas, las poliosas, la harina de guar, la harina de algarroba, el almidón, las dextrinas, las gelatinas, la caseína, la carboximetilcelulosa, los éteres de flor de harina, los compuestos poliacrílicos y polimetacrílicos, los polímeros vinílicos, los ácidos policarboxílicos, los poliéteres, las poliiminas, las poliamidas, los ácidos polisilícicos, los materiales arcillosos, por ejemplo las montmorillonitas, las zeolitas y los ácidos silícicos.

Ha demostrado ser especialmente ventajoso que los detergentes para máquinas lavavajillas de la invención contengan el espesante en cantidades entre el 0,1 y el 8 % en peso, con preferencia entre el 0,2 y el 6 % en peso y con preferencia especial entre el 0,4 y el 4 % en peso, porcentajes referidos al peso total del detergente para máquinas lavavajillas. Se puede influir en la facilidad de vertido y la estabilidad a la deposición de los detergentes líquidos para máquinas lavavajillas de la invención no solo con los espesantes, sino también con la relación entre los iones de potasio y de sodio existentes en estos detergentes. Han demostrado ser ventajosos los detergentes para máquinas lavavajillas de la invención que presentan una proporción entre los iones de potasio y los sodio superior a 1:1, con preferencia superior a 2:1, con preferencia especial superior a 4:1 y en especial superior a 8:1.

La confección y el envasado de los detergentes de la invención se realiza empleando recipientes de envasado solubles en agua o insolubles en agua que los expertos ya conocen. Los recipientes de envasado pueden tener una, dos o más cámaras.

Son especialmente preferidos los recipientes de envasado insolubles en agua que tienen dos o más cámaras. Estos recipientes de dos o más cámaras tienen normalmente un volumen total comprendido entre 100 y 5000 ml, con

preferencia entre 200 y 2000 ml. El volumen de cada cámara individual se sitúa con preferencia entre 50 y 2000 ml, con preferencia entre 100 y 1000 ml. Los recipientes preferidos de dos o más cámaras tienen forma de botella. Los detergentes para máquinas lavavajillas de la invención se presentan en estos envases con preferencia en forma de formulaciones parciales separadas entre sí. Estas formulaciones parciales no tienen una interfase común, sino que se alojan en zonas separadas del envase y tienen composiciones distintas entre sí.

Para la dosificación de los detergentes líquidos para máquinas lavavajillas el envase de dos o más cámaras dispone con preferencia por lo menos de una boca de vaciado, que puede diseñarse por ejemplo en forma de boca de vaciado común para todos los detergentes envasados en la botella. Pero son preferidos los recipientes de dos o más cámaras que disponen de una boca de salida para cada una de las cámaras del recipiente. Con este diseño se evita por ejemplo que el contenido de una cámara pueda contaminar el contenido de otras cámaras.

Otro objeto preferido de la presente solicitud es, pues, un detergente para máquinas lavavajillas líquido, de baja alcalinidad y sin blanqueante, que tiene un pH (a 20ºC) entre 8 y 12 y contiene:

a) del 10 al 60 % en peso de materias portadoras,
b) > 1,5 % en peso de fosfonato
c) del 0,1 al 20 % en peso de copolímero aniónico, formado por:
    i) ácido(s) carboxílico(s) insaturado(s)
    ii) monómero(s) que contiene(n) grupos ácido sulfónico,

caracterizado porque dicho detergente para máquinas lavavajillas está envasado en un recipiente de dos o más cámaras, en cada cámara individual se ha envasado una formulación parcial del detergente para máquinas lavavajillas.

Los datos ponderales mencionados anteriormente de los ingredientes detergentes y limpiadores y los datos del pH se refieren obviamente al detergente para máquinas lavavajillas resultante de la combinación de todas las formulaciones parciales. En el envase antes descrito, gracias al recipiente de dos o más cámaras, las formulaciones parciales individuales, envasadas en cada cámara, pueden diferir de las propiedades características del detergente para máquinas lavavajillas de la invención, en el supuesto de que solo la combinación de todas las formulaciones parciales dé lugar al detergente para máquinas lavavajillas de la invención, provisto de las propiedades características y eventualmente preferidas mencionadas previamente.

Por ejemplo algunas formulaciones parciales individuales pueden estar libres de fosfonato o de copolímero aniónico, en el supuesto de la combinación de todas las formulaciones parciales dé lugar al detergente para máquinas lavavajillas de la invención que tenga > 1,5 % en peso de fosfonato y del 0,1 al 20 % en peso de copolímero aniónico, formado por: i) ácido(s) carboxílico(s) insaturado(s) y ii) monómero(s) que contiene(n) grupos ácido sulfónico.

También los datos de pH mencionados en la introducción de los detergentes lavavajillas de baja alcalinidad de la invención se refieren al pH de la composición total y no al pH de las posibles formulaciones parciales. Es decir, las formulaciones parciales individuales pueden tener valores de pH (a 20ºC) inferiores a 8 o superiores a 12, pero la combinación de las formulaciones parciales tiene que dar lugar a un detergente para máquinas lavavajillas que tenga un pH (a 20ºC) entre 8 y 12.

Para la confección de los detergentes para máquinas lavavajillas de la invención en recipientes de dos o más cámaras, ha demostrado ser ventajosa para la estabilidad de las enzimas, que eventualmente se hayan incorporado a estos detergentes, la confección de estas enzimas junto con un tensioactivo no iónico en una de las cámaras del envase. Con la confección común de enzima y tensioactivo se mejora la potencia limpiadora de estos detergentes.

Algunas formulaciones ilustrativas de los detergentes preferidos para máquinas lavavajillas de la invención se encontrarán en las tablas siguientes:

	detergente lavavajillas 1		detergente lavavajillas 2	
Ingrediente	formulación parcial 1 [% en peso]	formulación parcial 2 [% en peso]	formulación parcial 1 [% en peso]	formulación parcial 2 [% en peso]
Tripolifosfato	3-40	3-30	3-30	2-15
Carbonato	0-10	3-20	--	4-15
Fosfonato	0-4	2-6	0-4	2-6
copolímero aniónico*	0-10	0,2-18	--	1-12

Tensioactivo no iónico	0,1-15	0-4	0,5-8	--
Formulación de enzima	0,1-12	--	0,5-8	--
Agua	10-80	20-70	30-70	30-70
Mezcla	suma 100	suma 100	suma 100	suma 100

	detergente lavavajillas 3		detergente lavavajillas 4	
Ingrediente	formulación parcial 1 [% en peso]	formulación parcial 2 [% en peso]	formulación parcial 1 [% en peso]	formulación parcial 2 [% en peso]
Tripolifosfato potásico	3-40	3-30	3-30	2-15
carbonato sódico	0-10	3-20	--	4-15
Fosfonato	0-4	2-6	0-4	2-6
copolímero aniónico*	0-10	0,2-18	--	1-12
Tensioactivo no iónico	0,1-15	0-4	0,5-8	--
Formulación de enzima	0,1-12	--	0,5-8	--
Agua	10-80	20-70	30-70	30-70
Mezcla	suma 100	suma 100	suma 100	suma 100

	detergente lavavajillas 5		detergente lavavajillas 6	
Ingrediente	formulación parcial 1 [% en peso]	formulación parcial 2 [% en peso]	formulación parcial 1 [% en peso]	formulación parcial 2 [% en peso]
Tripolifosfato	3-40	3-30	3-30	2-15
Carbonato	0-10	3-20	--	4-15
HEDP	0-4	2-6	0-4	2-6
copolímero aniónico*	0-10	0,2-18	--	1-12
Tensioactivo no iónico	0,1-15	0-4	0,5-8	--
Formulación de proteasa	0,1-12	--	0,5-8	--
Formulación de amilasa	0,1-12	--	0,5-8	--
alcanolamina	--	0,2-8	--	1-5
Agua	10-80	20-70	30-70	30-70
Mezcla	suma 100	suma 100	suma 100	suma 100

	detergente lavavajillas 7		detergente lavavajillas 8	
Ingrediente	formulación parcial 1 [% en peso]	formulación parcial 2 [% en peso]	formulación parcial 1 [% en peso]	formulación parcial 2 [% en peso]
Tripolifosfato potásico	3-40	3-30	3-30	2-15
carbonato sódico	0-10	3-20	--	4-15
HEDP	0-4	2-6	0-4	2-6
copolímero aniónico*	0-10	0,2-18	--	1-12
Tensioactivo no iónico	0,1-15	0-4	0,5-8	--
Formulación de proteasa	0,1-12	--	0,5-8	--

Formulación de amilasa	0,1-12	--	0,5-8	--
alcanolamina	--	0,2-8	--	1-5
Agua	10-80	20-70	30-70	30-70
Mezcla	suma 100	suma 100	suma 100	suma 100
* copolímero aniónico formado por: i) ácido(s) carboxílico(s) insaturado(s), ii) monómero(s) que contiene(n) grupos ácido sulfónico.				

Es también un objeto de la presente solicitud un procedimiento para lavar la vajillas en una máquina lavavajillas empleando un detergente para máquina lavavajillas líquido, de baja alcalinidad y sin blanqueantes de la invención, dichos detergentes para máquinas lavavajillas se dosifican al interior de la cavidad de la máquina con preferencia durante el transcurso de un programa de lavado de la vajillas, antes de iniciarse el principal paso de enjuague o en el curso del paso principal de enjuague. La dosificación o la adición del detergente de la invención a la cavidad interior de la máquina lavavajillas puede realizarse manualmente, pero el detergente se dosifica con preferencia a través de la cubeta de dosificación de la máquina hacia el interior de la cavidad de la máquina lavavajillas. Otro objeto de la solicitud es un kit para una máquina lavavajillas, constituido por:

a) un detergente para máquinas lavavajillas de la invención;
b) las instrucciones, que indican al usuario cómo debe utilizar el detergente para máquinas lavavajillas sin añadir abrillantador ni sal descalcificadora.

Los detergentes para máquinas lavavajillas de la invención despliegan sus propiedades ventajosas de lavado en especial incluso en un proceso de lavado a baja temperatura. Por tanto, los procesos de lavado de vajillas preferidos, en los que se emplean los detergentes de la invención, se caracterizan porque estos procesos se realizan a una temperatura de 55ºC como máximo, con preferencia de 50ºC como máximo.

Tal como se ha descrito en la introducción, los detergentes de la invención se distinguen de los detergentes convencionales para máquinas lavavajillas en que poseen una mejor eficacia de lavado de suciedades eliminables por blanqueo. Es, pues, objeto de la presente solicitud el uso de un detergente para máquinas lavavajillas de la invención para lavar suciedades eliminables por blanqueo mediante un lavado en máquina lavavajillas.

En un proceso de lavado de vajillas en máquina se lava una vajilla sucia en una máquina (Miele G 698) con una dureza de agua de 21º dH (= grados alemanes de dureza) y a una temperatura de 50ºC con 33 ml de los detergentes para máquinas lavavajillas que se indican en la tabla siguiente.

Ingrediente	V1 [% en peso]	V2 [% en peso]	E1 [% en peso]	E2 [% en peso]
tripolifosfato potásico	14	14	14	14
carbonato sódico	4,0	4,0	4,0	4,0
HEDP	1,0	1,5	1,8	3,0
copolímero aniónico*	4,0	4,0	4,0	4,0
Tensioactivo no iónico	2,0	2,0	2,0	2,0
Formulación de proteasa	2,0	2,0	2,0	2,0
Formulación de amilasa	0,8	0,8	0,8	0,8
alcanolamina	1,5	1,5	1,5	1,5
Agua	55	55	55	55
Mezcla	suma 100	suma 100	suma 100	suma 100
* copolímero aniónico formado por: i) ácido(s) carboxílico(s) insaturado(s), ii) monómero(s) que contiene(n) grupos ácido sulfónico.				

La limpieza de las manchas de té conseguida con el detergente para máquinas lavavajillas se evalúa con el método IKW. Los resultados se recogen en la tabla siguiente (los valores indicados son el promedio de los valores obtenidos en 3 lavados):

	V1	V2	E1	E2
lavado de las manchas de té	1,0	1,5	2,5	3,0

REIVINDICACIONES

1. Detergente para máquinas lavavajillas líquido, de baja alcalinidad y sin blanqueantes, que tiene un pH (a 20ºC) entre 8 y 12, y contiene:

a) del 10 al 60 % en peso de materiales portadores,
b) > 1,5 % en peso de fosfonato,
c) del 0,1 al 20 % en peso copolímero aniónico, formado por:
i) ácido(s) carboxílico(s) insaturado(s),
ii) monómero(s) que contiene(n) grupos ácido sulfónico .

2. Detergente líquido para máquinas lavavajillas según la reivindicación 1, caracterizado porque el detergente para máquinas lavavajillas tiene un pH (a 20ºC) entre 9 y 11,5, con preferencia entre 9,5 y 11,5.

3. Detergente líquido para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el detergente contiene por lo menos dos materiales portadores del grupo de los fosfatos, carbonatos y citratos, la porción ponderal de estos materiales portadores se sitúa con preferencia entre el 2 y el 50 % en peso, con preferencia entre el 5 y el 40 % en peso y en especial entre el 10 y el 30 % en peso, porcentaje referido al peso total del detergente para máquinas lavavajillas.

4. Detergente líquido para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el detergente para máquinas lavavajillas contiene más del 1,8 % en peso, con preferencia más del 2,2 % en peso y en especial más del 2,4 % en peso de fosfonato, porcentajes referidos a su peso total.

5. Detergente líquido para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como fosfonato b) contiene el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP).

6. Detergente líquido para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el detergente para máquinas lavavajillas contiene del 0,2 al 18 % en peso, con preferencia del 0,5 al 15 % en peso y en especial del 1,0 al 12 % en peso del copolímero aniónico c), porcentajes referidos a su peso total.

7. Detergente líquido para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el detergente para máquinas lavavajillas contiene como polímero aniónico c) un copolímero formado por:

i) ácido(s) carboxílico(s) insaturado(s),
ii) monómero(s) que contiene(n) grupos ácido sulfónico,
iii) otro(s) monómero(s) no ionógeno(s).

8. Detergente líquido para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción ponderal entre el ingrediente c) y el b) es inferior a 2:1, con preferencia inferior a 1,8:1, con preferencia especial inferior a 1,5:1 y se sitúa en especial entre 1,5:1 y 1:5.

9. Detergente líquido para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el detergente lavavajillas contiene un tensioactivo no iónico en cantidades del 0,1 al 15 % en peso, con preferencia del 0,2 al 10 % en peso, con preferencia especial del 0,5 al 8 % en peso y en especial del 1,0 al 6 % en peso, porcentajes referidos a su peso total.

10. Detergente líquido para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el detergente lavavajillas contiene enzima en cantidades del 0,1 al 12 % en peso, con preferencia del 0,2 al 10 % en peso y en especial del 0,5 al 8 % en peso, porcentajes referidos a su peso total.

11. Proceso de lavado de vajillas en una máquina lavavajillas empleando un detergente para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones de 1 a 10.

12. Proceso según la reivindicación 11 caracterizado porque en el curso del proceso de lavado no se dosifica a la cavidad interior de la máquina lavavajillas ningún descalcificador adicional ni abrillantador adicional.

13. Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se realiza a temperaturas como máximo de 55ºC, con preferencia como máximo de 50ºC.

14. Utilización de un detergente para máquinas lavavajillas según una de las reivindicaciones de 1 a 10 para lavar suciedades blanqueables en máquinas lavavajillas.