

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 245**

51 Int. Cl.:  
**A47L 15/00** (2006.01)  
**C11D 3/37** (2006.01)  
**C11D 11/00** (2006.01)  
**C11D 3/06** (2006.01)  
**C11D 3/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08759944 .5**  
96 Fecha de presentación: **23.05.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2187796**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.05.2010**

54 Título: **Procedimiento de limpieza**

30 Prioridad:  
**10.09.2007 DE 102007042859**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**19.06.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**19.06.2012**

73 Titular/es:  
**HENKEL AG & CO. KGAA  
HENKELSTRASSE 67  
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:  
**ZIPFEL, Johannes;  
WARKOTSCH, Nadine;  
KESSLER, Arnd y  
NITSCH, Christian**

74 Agente/Representante:  
**Isern Jara, Jorge**

ES 2 383 245 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).

## DESCRIPCION

Procedimiento de limpieza.

- 5 La presente solicitud se refiere a un procedimiento para la limpieza de la vajilla. En particular, esta solicitud se refiere a un procedimiento para la limpieza de la vajilla en el cual el producto de limpieza se añade dosificado desplazado en el tiempo en el interior de una máquina lavavajillas.

10 Los productos para el lavado de la vajilla están a disposición del usuario en un gran número de formas de oferta. Junto a los tradicionales productos líquidos para el lavado a mano de la vajilla, los productos para el lavado de la vajilla en máquina, con la difusión de las máquinas domésticas de lavado de la vajilla, en particular los productos para el lavado a máquina de la vajilla han adquirido una gran significación. Estos productos para el lavado a máquina de la vajilla se ofrecen típicamente en forma sólida, por ejemplo, como polvo o como comprimidos, aunque cada vez más en forma líquida.

15 Uno de los objetivos principales del fabricante de productos para la limpieza en máquina, es la mejora del rendimiento de la limpieza con estos productos, en los cuales recientemente se presta más atención sobre el rendimiento de la limpieza en los procesos de limpieza efectuados a baja temperatura, o respectivamente en procesos de limpieza con un consumo de agua pequeño. Para ello se han añadido a los productos de limpieza de preferencia nuevos componentes, por ejemplo tensioactivos, polímeros o productos blanqueantes, más eficaces. Dado que solamente se puede disponer de los nuevos componentes en una proporción limitada y que la cantidad empleada del componente por cada proceso de limpieza por razones ecológicas y económicas no puede aumentarse de cualquier manera, se han establecido unos límites naturales a este tipo de solución.

20 Otro planteamiento para la mejora del perfil del rendimiento de los productos para lavado o limpieza, consiste en el desarrollo de nuevas formas de preparación, por ejemplo, en la combinación de componentes de productos de lavado o de limpieza sólidos y líquidos. Los correspondientes productos de limpieza se combinan entre sí, por ejemplo, en nuevos tipos de envase solubles en agua.

25 La presente solicitud tiene por base el objetivo de mejorar eficazmente los ya conocidos procedimientos para la limpieza de la vajilla en máquina, de manera que este procedimiento, sin el empleo de componentes adicionales o sin un aumento de la cantidad dosificada, también en los procesos de limpieza a baja temperatura, y en los procesos de limpieza con poco consumo de agua, presenten un rendimiento mejorado de la limpieza así como un mejor secado de la vajilla lavada.

30 Este objetivo ha sido resuelto mediante un procedimiento especial para el lavado de la vajilla, según el cual se dosifica programando en el tiempo un producto para la limpieza que contiene un tensioactivo y un polímero, en el interior de una máquina lavavajillas.

35 Un primer objetivo de la presente solicitud es por lo tanto un procedimiento para la limpieza de la vajilla en una máquina lavavajillas en cuyo transcurso la solución acuosa de lavado que se encuentra en el espacio interior de la máquina lavavajillas en un momento  $t$ , por lo menos en parte es eliminada del espacio interior de la máquina lavavajillas, caracterizado porque:

- a) un(os) tensioactivo(s) no iónico(s)
- b) un(os) polímero(s)

40 en un momento  $t_1 < t$  en una cantidad  $m_1$ , y en el momento  $t_2 > t$  en una cantidad  $m_2$ , se añaden dosificados en el espacio interior de la máquina lavavajillas.

45 La ejecución del procedimiento según la invención tiene lugar en el espacio interior de una máquina lavavajillas habitual en el comercio, en particular una máquina doméstica para el lavado de la vajilla habitual en el comercio.

50 El programa de limpieza de la máquina se determina en una máquina lavavajillas por regla general antes de la ejecución del procedimiento de lavado de la vajilla mediante la elección por el usuario de un programa entre una relación de programas, en el que se definen en particular, la temperatura de la solución de lavado durante el proceso de limpieza, el tiempo de duración del procedimiento, el producto de limpieza empleado y los auxiliares de limpieza ("2 en 1" y "3 en 1").

55 Independientemente de la temperatura y del tiempo de duración, el procedimiento de lavado de la vajilla en máquina o respectivamente el programa de limpieza de la máquina lavavajillas escogido por el usuario, comprende por lo menos dos procesos de lavado escogidos entre un proceso de prelavado, un proceso de limpieza y un proceso de enjuague. Estos procesos de lavado se caracterizan por ejemplo por su diferente duración, por el consumo de agua y por el gradiente de temperatura, en donde las soluciones de lavado acuoso que se encuentran en el espacio interior de la máquina lavavajillas, se eliminan entre los procesos de lavado, por lo menos en parte, del espacio

interior de la máquina de lavado de vajilla y eventualmente se completan mediante la entrada de agua fresca. Por regla general, este intercambio de la solución de lavado se efectúa mediante un sistema de bombas integrado en la máquina lavavajillas.

5 El bombeado parcial de las soluciones de lavado desde el espacio interior de la máquina lavavajillas tiene lugar de preferencia de manera que por lo menos se bombea un 5% en volumen, de preferencia un 10% en volumen, con particular preferencia por lo menos un 20% en volumen, muy particularmente preferido por lo menos un 40% en volumen, y en particular por lo menos un 60% en volumen, de la solución de lavado desde el espacio interior de la máquina lavavajillas. En procedimientos particularmente precedidos se bombea entre un 5 y un 99% en volumen de la solución de lavado, de preferencia entre un 10 y un 90% en volumen de la solución de lavado, con particular preferencia entre un 20 y un 80% en volumen y particularmente entre un 40 y un 70% en volumen de la solución de lavado.

15 Un objetivo preferido de la presente solicitud es por lo tanto un procedimiento para la limpieza de la vajilla en una máquina lavavajillas, en cuyo transcurso la solución acuosa de lavado que se encuentra en el espacio interior de la máquina lavavajillas se elimina en el momento  $t$  entre un 5 y un 99% en volumen, de preferencia entre un 10 y un 90% en volumen, con particular preferencia entre un 20 y un 80% del volumen, y en particular entre un 40 hasta un 70% en volumen de la solución de lavado, desde el espacio interior de la máquina lavavajillas, caracterizado porque un producto A para el lavado en máquina, conteniendo

- 20
- a) tensioactivo (s) no iónico (s)
  - b) polímero (s) aniónico (s)

25 en un momento  $t_1 < t$ , se añade dosificada una cantidad  $m_1$  y en el momento  $t_2 > t$  una cantidad  $m_2$  en el espacio interior de la máquina lavavajillas.

Naturalmente es posible también un bombeado completo de la solución de lavado, aunque la eliminación completa de la solución de lavado del espacio interior de la máquina lavavajillas va unida en comparación, a un tiempo y a un consumo de energía mayores y por este motivo es menos preferido.

30 El procedimiento según la invención se caracteriza porque tanto antes como después del bombeado parcial de la solución de lavado, desde el espacio interior de la máquina lavavajillas se añade dosificado un producto para el lavado de la vajilla en máquina, el cual contiene un tensioactivo no iónico y un polímero aniónico en el espacio interior de la máquina lavavajillas y con ello se añade dosificado a la solución de lavado que se encuentra en el espacio interior. El período de tiempo entre los momentos  $t_1$  y  $t_2$  puede variar, de manera que el procedimiento según la invención, se caracteriza porque la diferencia de tiempo entre los momentos  $t_1$  y  $t_2$  es de preferencia desde 5 hasta 50 minutos, de preferencia desde 10 hasta 40 minutos y en particular desde 15 hasta 30 minutos.

40 La temperatura del líquido de lavado está en el momento  $t_1$  de preferencia entre 12 y 45 °C, de preferencia entre 15 y 40 °C y en particular entre 20 y 35 °C y en el momento  $t_2$  está de preferencia entre 30 y 65 °C, de preferencia entre 35 y 60 °C y en particular entre 40 y 55 °C. En una forma de ejecución particularmente preferida del procedimiento según la invención, la temperatura de la solución de lavado es en el momento  $t_2$  superior a la temperatura de la solución de lavado en el momento  $t_1$ . Un correspondiente intervalo de temperatura en el cual la temperatura de la solución de lavado en el momento  $t_2$  está por encima de la temperatura de la solución de lavado en el momento  $t_1$ , ha demostrado ser mejor con respecto al rendimiento de limpieza y enjuagado.

45 Alternativamente, el procedimiento de limpieza de la vajilla según la invención, puede efectuarse de forma que la temperatura de la solución de lavado en el momento  $t_2$  esté por debajo de la temperatura de la solución de lavado en el momento  $t_1$  ó sea idéntica a ésta.

50 La relación del peso de las cantidades dosificadas  $m_1$  y  $m_2$  es en las variantes preferidas del procedimiento entre 20 : 1 y 2 : 1, de preferencia entre 15 : 1 y 3 : 1 y en particular entre 12 : 1 y 4 : 1.

Es característico en los productos para el lavado en máquina lavavajillas empleados en el procedimiento según la invención, su contenido en tensioactivos no iónicos y polímeros aniónicos.

55 Los tensioactivos no iónicos se han acreditado como particularmente eficaces en relación con el rendimiento de limpieza y de secado.

60 Como tensioactivos no iónicos pueden ser empleados por el experto los tensioactivos no iónicos ya conocidos. Como tensioactivos no iónicos son apropiados por ejemplo los alquilglicósidos de fórmula general  $RO(G)_x$ , en la cual R corresponde a una cadena primaria lineal o ramificada con metilo, en particular un radical alifático ramificado con metilo en la posición 2, con 8 a 22, de preferencia con 12 a 18 átomos de carbono, y G es el símbolo que representa una unidad glicosilada de 5 a 6 átomos de carbono, de preferencia la glucosa. El grado de oligomerización x, que indica la distribución de los monoglicósidos y los oligoglicósidos, es un número cualquiera entre 1 y 10, de preferencia x está entre 1,2 y 1,4.

65

También son apropiados los tensioactivos no iónicos del tipo de los aminoóxidos, por ejemplo, el N-cocoalquil-N,N-dimetilaminóxido y el N-talgalquil-N,N-dihidroxiethylaminoóxido y de la alcanolamida de ácidos grasos pueden ser apropiados. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos es de preferencia no mayor que la cantidad de alcoholes grasos etoxilados, en particular no mayor de la mitad.

- 5 Otra clase preferida de tensioactivos no iónicos empleados, los cuales se emplean o bien como tensioactivos no iónicos solos o bien se emplean en combinación con otros tensioactivos no iónicos, son los ésteres alquílicos de ácidos grasos de preferencia etoxilados o etoxilados y propoxilados, de preferencia con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena del alquilo.

10 Como tensioactivos preferidos se emplean los tensioactivos no iónicos poco espumantes. Con particular preferencia, contienen productos de lavado o limpieza, en particular productos para la limpieza para el lavado a máquina de la vajilla, tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados. Como tensioactivos no iónicos se emplean de preferencia alcoholes primarios alcoxilados, de preferencia etoxilados en particular de 8 a 18 átomos de carbono, y como promedio de 1 a 12 moles de óxido de etileno (EO) por mol de alcohol, en los cuales el radical alcohol puede ser lineal o ramificado con metilo, o respectivamente puede contener radicales lineales y ramificados con metilo en la mezcla, como ocurre habitualmente en los radicales oxoalcoholes. En particular son preferidos los alcoholes etoxilados con radicales lineales de alcoholes de origen natural con 12 a 18 átomos de carbono, por ejemplo, de alcohol de coco, de palma, de grasa de sebo, o de alcohol oleílico, y como promedio de 2 a 8 moles de EO por mol de alcohol. A los alcoholes etoxilados preferidos pertenecen por ejemplo los alcoholes de 12 a 14 átomos de carbono con 3 EO ó 4 EO, alcoholes de 9 a 11 átomos de carbono con 7 EO, alcoholes de 13 a 15 átomos de carbono con 3 EO, 5 EO, 7 EO u 8 EO, alcoholes de 12 a 18 átomos de carbono con 3 EO, 5 EO ó 7 EO y mezclas de los mismos, como mezclas de alcoholes de 12 a 14 átomos de carbono con 3 EO y alcoholes de 12 a 18 átomos de carbono con 5 EO. Los grados de etoxilación citados representan valores medios estadísticos, que para un producto especial pueden corresponder a un número entero o a un número fraccionario. Los alcohol-etoxilatos preferidos presentan una distribución de homólogos muy estrecha (rango estrecho de NRE etoxilados).  
25 Adicionalmente a estos tensioactivos no iónicos, pueden emplearse también alcoholes grasos, con más de 12 EO. Ejemplos de los mismos son el alcohol de grasa de sebo con 14 EO, 25 EO, 30 EO, ó 40 EO.

30 Con particular preferencia, se emplean por lo tanto niotensioactivos etoxilados que se obtienen de monohidroxicanolos de 6 a 20 átomos de carbono o alquifenoles de 6 a 20 átomos de carbono o alcoholes grasos de 16 a 20 átomos de carbono y más de 12 moles, de preferencia más de 15 moles y de preferencia más de 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Un niotensioactivo particularmente preferido se obtiene a partir de un alcohol graso de cadena lineal con 16 a 20 átomos de carbono (alcohol de 16 a 20 átomos de carbono), de preferencia un alcohol de 18 átomos de carbono y por lo menos 12 moles, de preferencia por lo menos 15 moles y particularmente por lo menos 20 moles de óxido de etileno. Entre los mismos, los llamados "etoxilatos de margen estrecho" son los particularmente preferidos. Con particular preferencia se emplean además combinaciones de uno o varios alcoholes de grasa de sebo con 20 hasta 30 EO e inhibidores de espuma a base de silicona.

40 Son particularmente preferidos, los tensioactivos no iónicos que presentan un punto de fusión por encima de la temperatura ambiente. El (los) tensioactivo(s) no iónico(s) con un punto de fusión por encima de 20 °C, de preferencia por encima de 25 °C, son particularmente preferidos entre 25 y 60 °C y en particular son particularmente preferidos entre 26, 6 y 43,3 °C.

45 Tensioactivos no iónicos apropiados que presentan el punto de ebullición o respectivamente un punto de reblandecimiento en el margen citado de temperaturas, son por ejemplo los tensioactivos no iónicos poco espumantes, los cuales a temperatura ambiente pueden ser sólidos o altamente viscosos. Si se emplean niotensioactivos que son altamente viscosos a temperatura ambiente, se prefiere que éstos tengan una viscosidad por encima del 20 Pa·s, de preferencia por encima de 35 Pa·s y en particular por encima de 40 Pa·s. También los niotensioactivos que a temperatura ambiente tiene una consistencia de tipo cera, son preferidos según la finalidad de su aplicación.

50 Niotensioactivos del grupo de los alcoholes alcoxilados, particularmente preferidos del grupo de los alcoholes alcoxilados mezclados y particularmente del grupo de los niotensioactivos EO – AO - EO, se emplean igualmente con particular preferencia.

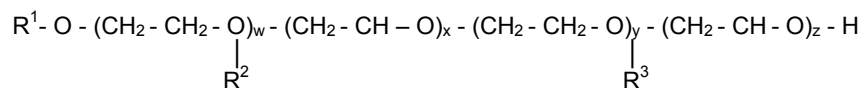
55 El niotensioactivo que es sólido a temperatura ambiente, posee de preferencia unidades de óxido de propileno en la molécula. De preferencia, dichas unidades PO representan hasta un 25% en peso, con particular preferencia hasta un 20% en peso y particularmente hasta un 15% en peso de la masa molar total del tensioactivo no iónico. Tensioactivos no iónicos particularmente preferidos son los monohidroxicanolos etoxilados o los alquifenoles que presentan adicionalmente unidades de copolímeros en bloque de polioxietileno-polioxi-propileno. La proporción de alcohol o respectivamente la proporción de alquifenol de dichas moléculas de niotensioactivos no iónicos es de preferencia más de un 30% en peso, con particular preferencia más de un 50% en peso y en particular más de un 70% en peso de la masa molar total de dichos niotensioactivos. Los productos preferidos se caracterizan porque  
60 contienen niotensioactivos etoxilados y propoxilados en los cuales las unidades de óxido de propileno en la molécula

representan hasta un 25% en peso, de preferencia hasta un 20% en peso y particularmente hasta un 15% en peso de la masa molar total del tensioactivo no iónico.

Tensioactivos preferidos para emplear derivan del grupo de los notensioactivos alcoxilados, en particular de los alcoholes primarios etoxilados y mezclas de estos tensioactivos con tensioactivos estructuralmente complicados como por ejemplo los polioxipropileno / polioxietileno / polioxipropileno (tensioactivos (PO / EO / PO). Estos notensioactivos (PO / EO / PO) se caracterizan además por un buen control de la espuma.

Otros notensioactivos para emplear particularmente preferidos con puntos de fusión por encima de la temperatura ambiente, contienen desde un 40 hasta un 70% de una mezcla de polímeros en bloque polioxipropileno / polioxietileno / polioxipropileno, el cual contiene un 75% del peso de un copolímero en bloque invertido de polioxietileno y polioxipropileno con 17 moles de óxido de etileno y 44 moles de óxido de propileno y 25% en peso de un copolímero en bloque de polioxietileno y polioxipropileno, iniciado con trimetilolpropano que contiene 24 moles de óxido de etileno y 99 moles de óxido de propileno por mol de trimetilolpropano.

Como notensioactivos particularmente preferidos se han acreditado en el marco de la presente invención los notensioactivos de débil poder espumante, los cuales presentan alternadamente unidades de óxido de etileno y unidades de óxido de alquileno. Entre éstos se prefieren de nuevo los bloques con EO - AO - EO - AO, en donde en cada caso están unidos entre sí de uno hasta diez grupos EO- ó respectivamente grupos AO-, antes de que siga un bloque de cualquier otro grupo. En este caso son preferidos los tensioactivos no iónicos de fórmula general:



en la cual, R<sup>1</sup> representa un radical alquilo o alqueniilo de 6 a 24 átomos de carbono de cadena lineal o ramificada, saturado, o una o respectivamente varias veces, sin saturar; cada grupo R<sup>2</sup> ó respectivamente R<sup>3</sup>, independientemente entre sí, se escoge entre -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, y los índices w, x, y, z representan, independientemente entre sí, números enteros de 1 a 6.

Los notensioactivos preferidos de la fórmula anterior se pueden obtener por métodos ya conocidos a partir de los correspondientes alcoholes R<sup>1</sup>-OH y óxido de etileno o respectivamente óxido de alquileno. El radical R<sup>1</sup> puede variar en la fórmula anterior según la procedencia del alcohol. Si se emplea una fuente natural, el radical R<sup>1</sup> presenta un número lineal de átomos de carbono y por regla general está sin ramificar, prefiriéndose que el radical lineal sea de grasas de sebo o de alcohol oleílico. Los alcoholes procedentes de fuentes sintéticas son por ejemplo los guerbetalcoholes o los radicales ramificados con metilo en la posición 2, ó respectivamente los radicales lineales y ramificados con metilo mezclados, como habitualmente están en los radicales de los oxoalcoholes. Independientemente de la clase del alcohol empleado para la obtención del notensioactivo contenido en el producto, se prefieren los notensioactivos, en los cuales R<sup>1</sup> en la fórmula anterior representa un radical alquilo de 6 a 24 átomos de carbono, de preferencia de 8 a 20 átomos de carbono con particular preferencia de 9 a 15 átomos de carbono y en particular de 9 a 11 átomos de carbono.

Como unidad de óxido de alquileno que está contenida alternadamente en la unidad de óxido de etileno en los notensioactivos preferidos, entra en consideración junto al óxido de propileno, en particular el óxido de butileno. Sin embargo, también son apropiados otros óxidos de alquileno en los cuales R<sup>2</sup> ó respectivamente R<sup>3</sup> se escogen, independientemente entre sí, entre -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> y respectivamente -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Se emplean notensioactivos de la fórmula precedente en los cuales R<sub>2</sub> ó respectivamente R<sub>3</sub> representan un radical -CH<sub>3</sub>, w y x, independientemente entre sí, representan el valor 3 ó 4 e "y" y "z", independientemente entre si, representan los valores 1 ó 2.

En resumen, se prefieren particularmente los tensioactivos no iónicos que presentan un radical alquilo de 9 a 15 átomos de carbono con 1 a 4 unidades de óxido de etileno seguido de 1 a 4 unidades de óxido de propileno seguido de 1 a 4 unidades de óxido de etileno seguido de 1 a 4 unidades de óxido de propileno. Estos tensioactivos presentan en solución acuosa la necesaria pequeña viscosidad y pueden emplearse según la invención, con especial ventaja.

Los tensioactivos de fórmula general R<sup>1</sup>-CH(OH)CH<sub>2</sub>O-(AO)<sub>w</sub>-(A'O)<sub>x</sub>(A''O)<sub>y</sub>(A'''O)<sub>z</sub>-R<sup>2</sup>, en la cual R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, independientemente entre sí, representan un radical de cadena lineal o ramificada, saturado o sin saturar una o respectivamente varias veces con alquilo de 2 a 40 átomos de carbono o con alqueniilo; A, A', A'' y A''', independientemente entre sí, representan un radical del grupo -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>), -H<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); y "w", "x", "y" y "z" son valores entre 0,5 y 90, en donde "x", "y" y/o "z" también pueden ser 0, son preferidos según la invención.

De preferencia, particularmente dichos notensioactivos poli(oxialquilados) con grupos finales cerrados, los cuales según la fórmula R<sup>1</sup>O[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>x</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)R<sup>2</sup>, junto a un radical R<sup>1</sup>, el cual representa un radical de

hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o sin saturar, alifático o aromático con 2 hasta 30 átomos de carbono, de preferencia con 4 hasta 22 átomos de carbono, presentan además un radical de hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o sin saturar, alifático o aromático  $R^2$  con 1 hasta 30 átomos de carbono, en donde x tiene un valor entre 1 y 90, de preferencia valores entre 30 y 80 y en particular, valores entre 30 y 60.

Particularmente preferidos son los tensioactivos de fórmula  $R^1O [CH_2 CH (CH_3) O]_x [CH_2 CH_y O]_y CH_2 CH (OH) R^2$ , en la cual  $R^1$  representa un radical hidrocarburo alifático lineal o ramificado de 4 a 18 átomos de carbono o mezclas de los mismos,  $R^2$  significa un radical hidrocarburo lineal o ramificado, de 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos, y "x" representa un valor entre 0,5 y 1,5 así como "y" representa un valor de por lo menos 15.

Particularmente preferidos son además los notensioactivos poli(oxialquilados) con grupos finales cerrados, de fórmula  $R^1O [CH_2 CH_2O]_x [CH_2 CH (R^3)O]_y CH_2 CH (OH) R^2$ , en la cual  $R^1$  y  $R^2$ , independientemente entre sí, representan un radical de hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o sin saturar una o respectivamente varias veces, con 2 a 26 átomos de carbono,  $R^3$ , independientemente entre sí, se escoge de -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, de preferencia sin embargo representa -CH<sub>3</sub>, y "x" e "y", independientemente entre sí, representan valores entre 1 y 32, en donde los notensioactivos con  $R^3 = -CH_3$  y valores de "x" de 15 a 32 e "y" de 0,5 y 1,5 son particularmente preferidos.

Mediante el empleo de los tensioactivos no iónicos anteriormente descritos, con un grupo hidroxilo libre en uno de los dos radicales alquilo que están en el extremo, puede mejorarse claramente la formación de depósitos en la limpieza en máquina lavavajillas, en comparación con los convencionales alcoholes grasos polialcoxilados sin grupos hidroxilo libres.

Otros notensioactivos preferidos que pueden emplearse son los notensioactivos poli(oxialquilados) con grupos finales cerrados de fórmula de  $R^1O [CH_2 CH (R^3) O]_x [CH_2]_k CH (OH) [CH_2]_j OR^2$ , en los cuales  $R^1$  y  $R^2$  representan radicales de hidrocarburo alifáticos o aromáticos, lineales o ramificados, saturados o sin saturar, con 1 a 30 átomos de carbono,  $R^3$  representa H ó un radical metilo-, etilo-, n-propilo-, iso-propilo, n-butilo-, 2-butilo- ó 2-metil-2-butilo, "x" representa valores entre 1 y 30, "k" y "j" representan valores entre 1 y 12, de preferencia entre 1 y 5. Si el valor de "x" es  $\geq 2$ , cada  $R^3$  de la fórmula indicada más arriba  $R^1O [CH_2 CH (R^3) O]_x [CH_2]_k OCH (OH) [CH_2]_j OR^2$  puede ser distinto.  $R^1$  y  $R^2$  son de preferencia radicales de hidrocarburos alifáticos o aromáticos, lineales o ramificados, saturados o sin saturar de 6 a 22 átomos de carbono, en donde los radicales de 8 hasta 18 átomos de carbono son particularmente preferidos. Para el radical  $R^3$  son particularmente preferidos H, -CH<sub>3</sub> ó -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. Valores particularmente preferidos para "x" están en el margen de 1 a 20, en particular de 6 a 15.

Como ya se ha descrito anteriormente cada uno de los  $R^3$  de la fórmula anterior pueden ser diferentes, en el caso de que "x" sea  $\geq 2$ . Por lo tanto la unidad de óxido de alquileo puede variar en el paréntesis cuadrado. Si "x" es por ejemplo 3, el radical  $R^3$  puede escogerse, para que el óxido de etileno ( $R^3 = H$ ) ó para que el óxido de propileno ( $R^3 = CH_3$ ) formen unidades que pueden estar una junto a 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). El valor 3 para "x" ha sido escogido aquí como ejemplo y puede ser mucho más grande, con lo cual la amplitud de la variación con valores crecientes de "x", aumenta y por ejemplo, encierra un gran número de grupos (EO) combinado con un pequeño número de grupos (PO), ó a la inversa.

Los alcoholes poli(oxialquilados) con grupos finales cerrados, particularmente preferidos, de la fórmula antes citada, presentan valores de k = 1 y j = 1, de manera que la fórmula citada se simplifica en la fórmula  $R^1O [CH_2 CH (R^3) O]_x CH_2 CH(OH) CH_2 OR^2$ . En la última fórmula citada  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son como se ha definido más arriba y "x" representa un número de 1 a 30, de preferencia de 1 a 20 y en particular de 6 a 18. Son particularmente preferidos los tensioactivos en los cuales los radicales  $R^1$  y  $R^2$  tienen de 9 a 14 átomos de carbono,  $R^3$  es H y los valores de "x" van de 6 a 15.

Las longitudes de las cadenas de C citadas, así como los grados de etoxilación o respectivamente los grados de alcoxilación de los citados notensioactivos representan valores estadísticos medios que para un producto especial pueden ser un número entero o un número fraccionario. Debido a los procedimientos de obtención, los productos comerciales de las fórmulas citadas constan la mayor parte de las veces, no de un representante individual, sino de mezclas, por lo cual tanto para las longitudes de cadenas de C como también para los grados medios de etoxilación o respectivamente alcoxilación, pueden resultar en consecuencia, números fraccionarios.

Naturalmente, los tensioactivos no iónicos antes citados, no solamente se emplean como sustancias individuales sino que también se emplean como mezclas de tensioactivos de dos, tres, cuatro o más tensioactivos. Como mezclas de tensioactivos no se designan las mezclas de tensioactivos no iónicos que en su totalidad caen dentro de una de las fórmulas generales citadas más arriba, sino que más bien dichas mezclas contienen dos, tres, cuatro o más tensioactivos no iónicos, los cuales pueden ser descritos mediante las diferentes fórmulas generales antes citadas.

En variantes del procedimiento preferidas, el producto A para el lavado de la vajilla en máquina, contiene referido siempre al peso total del producto A para el lavado de la vajilla en máquina, un tensioactivo no iónico en cantidades

desde un 0,1 hasta un 30% en peso, de preferencia desde un 0,2 hasta un 20% en peso, con particular preferencia desde un 0,5 hasta un 10% en peso, y en particular desde un 1,0 hasta un 8% en peso. Particularmente preferidas son las variantes del procedimiento en las cuales el tensioactivo no iónico en el producto A para el lavado de la vajilla en máquina, referido a su peso total, está contenido en cantidades desde un 0,5 hasta un 5,0% en peso.

5 Un objetivo preferido de la presente solicitud es por lo tanto un procedimiento para la limpieza de la vajilla en una máquina lavavajillas, en cuyo transcurso el baño de lavado acuoso que se encuentra en el espacio interno de la máquina lavavajillas, en un momento  $t$  por lo menos en parte, se elimina del espacio interior de la máquina lavavajillas, caracterizado porque el producto A para el lavado de la vajilla en máquina, contiene referido al peso total del producto A para lavado de la vajilla en máquina:

- a) desde un 0,5 hasta un 5% en peso de tensioactivo(s) no iónico(s)
- b) polímero(s) aniónico(s)

15 que se añaden dosificados, en el momento  $t_1 < t$  en una cantidad  $m_1$  y en el momento  $t_2 > t$  en una cantidad  $m_2$ , en el espacio interior de la máquina lavavajillas.

Otro objetivo preferido de la presente solicitud es por lo tanto un procedimiento para la limpieza de la vajilla en una máquina lavavajillas en cuyo transcurso el baño de lavado acuoso que se encuentra en el espacio interior de la máquina lavavajillas se elimina en el momento  $t$ , entre un 5 y un 99% en volumen, con preferencia entre un 10 y un 90% en volumen, particularmente preferido entre un 20 y un 80% en volumen, y particularmente entre un 40 y un 70% en volumen del baño de lavado del espacio interior de la máquina lavavajillas, caracterizado porque, se añade dosificado, un producto A para el lavado de la vajilla en máquina, que contiene, referido al peso total del producto A para el lavado de la vajilla en la máquina:

- a) desde un 0,5 a un 10% en peso de tensioactivo (s) no iónico (s)
- b) polímero (s) aniónico (s)

25 en un momento  $t_1 < t$  en una cantidad  $m_1$  y en un momento  $t_2 > t$ , en una cantidad  $m_2$  en el espacio interior de la máquina lavavajillas.

30 Como complemento para los tensioactivos no iónicos pueden emplearse en el procedimiento para la limpieza de la vajilla en máquina según la invención, también tensioactivos aniónicos o anfóteros, de preferencia en combinación con antiespumantes o respectivamente inhibidores de la espuma.

35 Como tensioactivos aniónicos se emplean por ejemplo los del tipo de los sulfonatos y sulfatos. Como tensioactivos del tipo sulfonato entran en consideración de preferencia los alquilbenzolsulfonatos de 9 a 13 átomos de carbono, los olefinsulfonatos, es decir las mezclas de alquen- e hidroxialcansulfonatos así como disulfonatos, como se obtienen por ejemplo de las monoolefinas de 12 a 18 átomos de carbono con enlaces dobles que están o bien al final o bien en el interior, mediante sulfonación con óxido de azufre en forma de gas y a continuación hidrólisis alcalina o ácida del producto de la sulfonación. Son apropiados también los alcanosulfonatos que pueden obtenerse a partir de alcanos de 12 a 18 átomos de carbono por ejemplo por sulfocloración o sulfooxidación con subsiguiente hidrólisis o respectivamente neutralización. Igualmente son apropiados también los ésteres de los ácidos - sulfograsos (estersulfonatos) como por ejemplo el éster metílico sulfonado de los ácidos grasos hidrogenados de coco, semilla de palma o sebo.

Otros tensioactivos aniónicos apropiados son los ésteres de glicerina de ácidos grasos sulfonados. Con el nombre de ésteres de glicerina de ácidos grasos se comprenden los mono-, di- y tri- ésteres así como sus mezclas, como se obtienen mediante la esterificación de una monoglicerina con 1 hasta 3 moles de ácido graso o en la transesterificación de triglicéridos con 0,3 hasta 2 moles de glicerina. Esteres de glicerina de ácidos grasos sulfonados preferidos son los productos sulfonados de ácidos grasos saturados con 6 hasta 22 átomos de carbono, por ejemplo del ácido caprónico, ácido caprílico, ácido caprínico, ácido mirístico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico o ácido behénico.

55 Como alqu(en)il sulfatos se prefieren las sales alcalinas y en particular las sales de sodio del semiéster del ácido sulfúrico de alcoholes grasos de 12 a 18 átomos de carbono, por ejemplo de alcohol graso de coco, alcohol graso de sebo, alcohol laurílico, alcohol mirístico, alcohol cetílico o alcohol estearílico, o los oxialcoholes de 10 a 20 átomos de carbono y los correspondientes semiésteres de alcoholes secundarios de estas cadenas largas. Además, se prefieren los alqu(en)sulfatos de las citadas cadenas largas las cuales contiene un radical alquilo sintético de cadena recta obtenido de una base petroquímica, la cual tiene un comportamiento análogo de degradación como los compuestos adecuados a base de materias primas químicas grasas. Son de interés técnico para el lavado los alquilsulfatos de 12 a 16 átomos de carbono y se prefieren los alquilsulfatos de 12 a 15 átomos de carbono así como los alquilsulfatos de 14 a 15 átomos de carbono. También los 2,3-alquilsulfatos que pueden obtenerse como productos comerciales con el nombre de DAN®, de la Shell Oil Company, son tensioactivos aniónicos apropiados.

65 También son apropiados los monoésteres del ácido sulfúrico con alcoholes de 7 a 21 átomos de carbono, de cadena

lineal o ramificada, etoxilados con 1 a 6 moles de óxido de etileno, como los alcoholes de 9 a 11 átomos de carbono ramificados con 2-metilo con un promedio de 3,5 moles de óxido de etileno (EO) ó alcoholes grasos de 12 a 18 átomos de carbono con 1 a 4 EO. Se emplean en productos para la limpieza debido a su alto rendimiento en espuma incluso en cantidades relativamente pequeñas, por ejemplo en cantidades del 1 al 5% en peso.

Otros tensioactivos aniónicos apropiados son también las sales del ácido alquilsulfosuccínico, las cuales se denominan también sulfosuccinatos o ésteres del ácido sulfosuccínico, y los monoésteres y/o los diésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes, éstos representan de preferencia alcoholes grasos y en particular alcoholes grasos etoxilados. Los sulfosuccinatos preferidos contienen radicales de alcoholes grasos de 8 a 18 átomos de carbono o mezclas de los mismos. En particular, los sulfosuccinatos preferidos contienen un radical de alcohol graso el cual se deriva de alcoholes grasos etoxilados, los cuales considerados en sí mismos representan tensioactivos no iónicos. A este respecto son de nuevo particularmente preferidos los sulfosuccinatos cuyos radicales de alcoholes grasos derivan de alcoholes grasos etoxilados con una estrecha distribución de homólogos. Igualmente, es también posible emplear el ácido alquil(en)succínico de preferencia con 8 hasta 18 átomos de carbono en la cadena de alquil(en)ilo o sus sales.

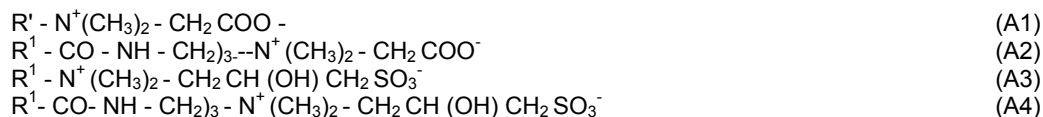
Como tensioactivos anfóteros son apropiados por ejemplo las betaínas o las alquilamidoalquilaminas.

Betaínas apropiadas son por ejemplo, las alquilbetaínas, las alquilamidobetaínas, las imidazolinibetaínas, las sulfobetaínas (las sultainas de INCI) así como las fosfobetaínas y suficientemente preferidas de la fórmula (R<sup>A</sup>) (R<sup>B</sup>) (R<sup>C</sup>) N<sup>+</sup> CH<sub>2</sub> COO<sup>-</sup>, en la cual R<sup>A</sup> significa un resto alquilo eventualmente interrumpido mediante heteroátomos o grupos de heteroátomos de 8 a 25, de preferencia de 10 a 21 átomos de carbono, y R<sup>B</sup> así como R<sup>C</sup> significan radicales alquilo iguales o diferentes con 1 a 3 átomos de carbono, en particular alquil-dimetilcarboximetilbetaína de 10 a 18 átomos de carbono y alquilamidopropil-dimetil-carboximetilbetaína de 11 a 17 átomos de carbono, o respectivamente la fórmula R<sup>I</sup> - [CO - X - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]<sub>x</sub>- N<sup>+</sup> (R<sup>II</sup>) (R<sup>III</sup>)HCH<sub>2</sub>)<sub>m</sub> - [CH(OH) - CH<sub>2</sub>]<sub>y</sub> - Y<sup>-</sup>, en la cual

R<sup>I</sup> representa un radical alquilo de 22 átomos de carbono saturado o sin saturar, de preferencia un radical alquilo de 8 a 18 átomos de carbono, en particular un radical alquilo de 10 a 16 átomos de carbono saturado, por ejemplo un radical alquilo saturado de 12 a 14 átomos de carbono.  
 X representa NH, NR<sup>IV</sup> con R<sup>IV</sup> siendo un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, O ó S.  
 n representa un número de 1 a 10, de preferencia de 2 a 5, en particular 3,  
 x 0 ó 1, de preferencia 1,  
 R<sup>II</sup>, R<sup>III</sup> independientemente entre sí, representan un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente hidroxilado substituido por ejemplo con un radical hidroxietilo, en particular un radical metilo,  
 m un número de 1 a 4, en particular 1, 2 ó 3,  
 y 0 ó 1, y  
 Y COO<sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OPO (OR<sup>V</sup>) O ó P(O) (OR<sup>V</sup>) O, en donde R<sup>V</sup> es un átomo de hidrógeno H ó un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.

Las alquil- y las alquilamidobetaínas, las betaínas de las fórmulas citadas previamente con un grupo carboxílico (Y = COO<sup>-</sup>), se llaman también carbobetaínas.

Son tensioactivos anfóteros preferidos, las alquilbetaínas de fórmula A1, las alquilamidobetaínas de fórmula A2, las sulfobetaínas de fórmula A3 y las amidosulfobetaínas de fórmula A4,



en las cuales R<sup>I</sup> tiene el mismo significado que en la fórmula A.

Tensioactivos anfóteros preferidos son las carbobetaínas, en particular las carbobetaínas de fórmula A1 y A2, y muy particularmente preferidas las alquilamidobetaínas de fórmula A2.

Ejemplos de betaínas y sulfobetaínas adecuadas son los siguientes compuestos citados según INCI: amidopropil betaína de almendra, amidopropil betaína de albaricoque, amidopropil betaína de aguacate, amidopropil betaína de babasú, behenamidopropil betaína, behenil betaína, betaína, canolamidopropil betaína, capril/capramidopropil betaína, carnitina, cetil betaína, cocamidoetil betaína, cocamidopropil betaína, cocamidopropil hidroxisultaína, coco-betaína, coco-hidroxisultaína, coco/oleamidopropil betaína, coco-sultaína, decil betaína, dihidroxietiloleil glicinato, dihidroxietil glicinato de soja, dihidroxietil estearil glicinato, dihidroxietil glicinato de sebo, dimeticona propil PG-betaína, erucamidopropilhidroxisultaína, betaína de sebo hidrogenada, isostearamidopropil betaína, lauramidopropil betaína, lauril betaína, laurilhidroxil betaína, lauril betaína, amidopropil betaína de leche, minkamidopropil betaína, miristamidopropil betaína, miristil betaína, oleamidopropil betaína, oleamidopropil hidroxisultaína, oleil betaína, amidopropil betaína de oliva, palmamidopropil betaína, palmitamidopropil betaína, palmitoil carnitina, amidopropil betaína de semilla de palma, politetrafluoroetileno acetoxipropil betaína, amidopropil betaína de aceite de ricino, amidopropil betaína de sésamo, amidopropil betaína de soja, estearamidopropil betaína, estearil betaína, amidopropil betaína de sebo, amido-propil hidroxisultaína de sebo, betaína de sebo, dihidroxietil betaína de sebo,



undecilenamidopropil betaína y amidopropil betaína de germen de trigo. Un tensioactivo anfótero preferido es la cocamidopropil betaína (cocoamidopropilbetaína). Un tensioactivo anfótero particularmente preferido es la capril / capramidopropil betaína (CAB), la cual puede adquirirse por ejemplo con el nombre comercial de *Tegotens® B 810* de la firma *Th. Goldschmidt AG*.

- 5 Las alquilamidoalquilaminas (INCI: alquilamido alquilaminas) son tensioactivos anfóteros de 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 cual
- $R^{VI}$  es un radical alquilo de 6 a 22 átomos de carbono, saturado o sin saturar, de preferencia un radical alquilo de 8 a 18 átomos de carbono, en particular un radical alquilo de 10 a 16 átomos de carbono, saturado, por ejemplo un radical alquilo de 12 a 14 átomos de carbono, saturado,
- 10  $R^{VII}$  es un átomo de hidrógeno H ó un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, de preferencia H,
- $i$  es un número de 1 a 10, de preferencia 2 a 5, en particular 2 ó 3,
- $R^{VIII}$  es un átomo de hidrógeno H ó  $CH_2COOM$  (a M s.u.),
- $j$  es un número de 1 a 4, de preferencia 1 ó 2, en particular 1,
- $k$  es un número de 0 a 4, de preferencia 0 ó 1,
- 15  $l$  es 0 ó 1, en donde  $k = 1$  cuando  $l = 1$ ,
- $Z$  es  $CO$ ,  $SO_2$ ,  $OPO(OR^{12})$  ó  $P(O)(OR^{12})$ , en donde  $R^{12}$  es un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono ó M (s.u.), y
- $M$  es un hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o una alcanolamina protonada, por ejemplo mono, di o trietanolamina protonada.

20 Representantes preferidos son los de las fórmulas 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)
- 25  $R^{VI} - CO - NH - (CH_2)_2 - N(R^{VIII}) - CH_2CH_2 - CH_2CH(OH)CH_2 - SO_3M$  (B3)
- $R^{VI} - CO - NH - (CH_2)_2 - N(R^{VIII}) - CH_2CH_2O - CH_2CH(OH)CH_2 - OPO_3HM$  (B4)

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

- 30 Por ejemplo son alquilamidoalquilaminas los siguientes compuestos con los siguientes nombres según INCI : ácido cocoanfodipropiónico, anfopropionato de cocobetainamida, DEA - cocoanfodipropionato, caproanfodiacetato disódico, caproanfodipropionato disódico, capriloanfodiacetato disódico, capriloanfodipropionato disódico, cocoanfocarboxietilhidroxipropilsulfonato disódico, cocoanfodiacetato disódico, cocoanfodipropionato disódico, isostearoanfodiacetato disódico, isostearoanfodipropionato disódico, lauret-5 carboxianfodiacetato disódico, lauroanfodiacetato disódico, lauroanfodipropionato disódico, oleoanfodipropionato disódico, PPG-2-isodecet-7 carboxianfodiacetato disódico, estearoanfodiacetato disódico, anfodiacetato disódico de sebo, anfodiacetato disódico de germen de trigo, ácido lauroanfodipropiónico, Quaternium-85, caproanfoacetato sódico, caproanfodihidroxipropilsulfonato sódico, caproanfopropionato sódico, capriloanfoacetato sódico, capriloanfodihidroxipropilsulfonato sódico, capriloanfopropionato sódico, cocoanfoacetato sódico, cocoanfodihidroxipropilsulfonato sódico, cocoanfopropionato sódico, propionato sódico de trigo, isostearoanfoacetato sódico, isostearoanfopropionato sódico, lauroanfoacetato sódico, lauroanfodihidroxipropilsulfonato sódico, lauroanfo PG-acetato fosfato sódico, lauroanfopropionato sódico, miristoanfoacetato sódico, oleoanfoacetato sódico, oleoanfodihidroxipropilsulfonato sódico, oleoanfopropionato sódico, ricinoleoanfoacetato sódico, estearoanfoacetato sódico, estearoanfodihidroxipropilsulfonato sódico, estearoanfopropionato sódico, anfopropionato sódico de sebo, anfoacetato sódico de sebo, undecilenoanfoacetato sódico, undecilenoanfopropionato sódico, anfoacetato sódico de germen de trigo y lauroanfo PG-acetato cloruro fosfato trisódico.

- 50 Como inhibidores de espuma entran en cuestión entre otros, los jabones, los aceites, las grasas, las parafinas o los aceites de silicona, que eventualmente pueden ser aplicados sobre los materiales de soporte. Como materiales de soporte son apropiados por ejemplo las sales inorgánicas como los carbonatos o sulfatos, los derivados de la celulosa o los silicatos así como mezclas de los materiales citados. En el marco de la presente solicitud los productos preferidos contienen parafinas, de preferencia parafinas sin ramificar (n-parafinas) y/o siliconas, de preferencia polímeros de silicona lineales, los cuales están estructurados según el esquema  $(R_2SiO)_x$  y son llamados también, aceites de silicona.

- 55 Como segundo componente esencial, los productos de limpieza empleados en el procedimiento según la invención contienen polímeros aniónicos. Como polímeros aniónicos pueden emplearse todos los polímeros aniónicos conocidos por el experto activos para el lavado o la limpieza.

- 60 Los procedimientos preferidos según la invención se caracterizan porque el producto para lavavajillas A, referido siempre al peso total del producto A para máquina lavavajillas, contiene el polímero aniónico en cantidades desde un 0,1 hasta un 40 % en peso, de preferencia desde un 0,2 hasta un 20% en peso, de preferencia desde un 0,5 hasta un 15 % en peso y en particular desde un 1,0 hasta un 10 Gew.-%. Los correspondientes productos se han acreditado como ventajosos en el procedimiento según la invención, con referencia a los resultados óptimos de limpieza y de enjuague.

65

Un objetivo particularmente preferido de la presente solicitud es por lo tanto un procedimiento para la limpieza de la vajilla en una máquina lavavajillas, en cuyo transcurso el baño de lavado acuoso que se encuentra en el interior de la máquina lavavajillas en el momento t, es eliminado por lo menos parcialmente del espacio interior de la máquina lavavajillas, caracterizado porque conteniendo el producto A para el lavado de la vajilla en máquina, referido al peso total del producto A para el lavado de la vajilla en máquina:

- a) del 0,5 hasta el 10 % en peso de tensioactivo(s) no iónico(s)
- b) del 0,2 hasta el 20 % en peso de polímero(s) aniónico(s)

en el momento  $t_1 < t$  se añade una cantidad  $m_1$ , y en el momento  $t_2 > t$  se añade una cantidad  $m_2$ , en el espacio interior de la máquina lavavajillas.

Otro objetivo particularmente preferido de la presente solicitud es por lo tanto un procedimiento para la limpieza de la vajilla en una máquina lavavajillas, en cuyo transcurso el baño de lavado acuoso que se encuentra en el interior de la máquina lavavajillas en el momento t se elimina entre el 5 y el 99% en volumen, de preferencia entre el 10 y el 90% en volumen, con particular preferencia entre el 20 y el 80% en volumen y en particular entre el 40 hasta el 70% en volumen del baño de lavado del espacio interior de la máquina lavavajillas, caracterizado porque contiene el producto A para el lavado de la vajilla en máquina, referido al peso total del producto A para el lavado de la vajilla en máquina:

- a) del 0,5 hasta el 10 % en peso de tensioactivo(s) no iónico(s)
- b) del 0,2 hasta el 20 % en peso de polímero(s) aniónico(s)

y en el momento  $t_1 < t$  se añade una cantidad  $m_1$ , y en el momento  $t_2 > t$  se añade una cantidad  $m_2$ , en el espacio interior de la máquina lavavajillas.

Los polímeros aniónicos apropiados son por ejemplo los polímeros policarboxilatos, en particular las sales de metal alcalino del ácido poliacrílico o del ácido polimetacrílico, por ejemplo los que tienen una masa molecular relativa de 500 hasta 70000 g/mol.

Polímeros adecuados son en particular los poliacrilatos, que tiene de preferencia una masa molecular de 2000 hasta 20000 g/mol. Debido a su sobresaliente solubilidad pueden ser preferidos los poliacrilatos de cadena corta de este grupo que tienen masas moleculares de 2000 hasta 10000 g/mol, y con particular preferencia de 3000 a 5000 g/mol.

Son apropiados además los copolímeros de policarboxilatos, en particular los de ácido acrílico con ácido metacrílico y el ácido acrílico o el ácido metacrílico con ácido maleico. Como particularmente adecuados se han acreditado los copolímeros del ácido acrílico con el ácido maleico, los cuales contienen desde un 50 hasta un 90% en peso de ácido acrílico y desde un 50 hasta un 10% en peso de ácido maleico. Su masa molecular relativa, referida a los ácidos libres, es en general de 2000 hasta 70000 g/mol, de preferencia de 20000 hasta 50000 g/mol y en particular de 30000 hasta 40000 g/mol.

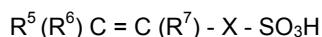
Procedimiento según la invención caracterizado porque en el caso del polímero aniónico se trata de un homo- y/o copolímero del ácido acrílico o del ácido metacrílico, son preferidos.

Alternativamente o como complemento de los policarboxilatos citados anteriormente, los polímeros aniónicos empleados en el procedimiento según la invención pueden contener también grupos sulfónicos.

Procedimiento según la invención, caracterizado porque en el caso del polímero aniónico se prefiere un copolímero de

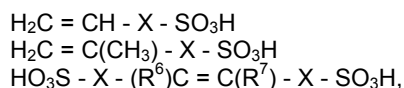
- i) ácidos carboxílicos no saturados
- ii) monómeros conteniendo grupos de ácido sulfónico
- iii) eventualmente se trata de otros monómeros iónicos o no iónógenos, los cuales son preferidos.

En el caso de los monómeros ii) que contienen grupos de ácido sulfónico, se prefieren los de fórmula:



En los cuales  $R^5$  hasta  $R^7$ , independientemente entre sí, son  $-H$ ,  $-CH_3$ , un radical alquilo saturado de cadena lineal o cadena ramificada, de 2 hasta 12 átomos de carbono, un radical alquilo no saturado una o varias veces con una cadena lineal o una cadena rectificada de 2 hasta 12 átomos de carbono, un radical alquilo o alquenoil substituido con  $-NH_2$ ,  $-OH$  ó  $-COOH$ , ó son  $-COOH$  ó  $COOR$ , en donde  $R^4$  es un radical de hidrocarburo saturado o sin saturar de cadena lineal o de cadena ramificada de 1 hasta 12 átomos de carbono, y X representa opcionalmente un grupo espaciador, el cual se escoge entre  $-(CH_2)_n-$  con  $n = 0$  a 4,  $-COO-$   $(CH_2)_k-$  con  $k = 1$  a 6,  $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ ,  $-C(O)-NH-C(CH_3)_2CH_2-$  y  $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$ .

Entre estos monómeros preferidos están los de fórmulas



5 en los cuales  $\text{R}^6$  y  $\text{R}^7$  independientemente entre sí, se escogen entre -H, - $\text{CH}_3$ , - $\text{CH}_2\text{CH}_3$ , - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  y X es opcionalmente un grupo espaciador existente, el cual se escoge entre  $-(\text{CH}_2)_n-$  con  $n = 0$  a 4, - $\text{COO} - (\text{CH}_2)_k -$  con  $k = 1$  a 6, - $\text{C}(\text{O}) - \text{NH} - \text{C}(\text{CH}_3)_2 -$ , - $\text{C}(\text{O}) - \text{NH} - \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2 -$  y - $\text{C}(\text{O}) - \text{NH} - \text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3) -$ .

10 Monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico particularmente preferidos son por ejemplo el ácido 1-acrilamido-1-propan-sulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-propansulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propansulfónico, el ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propansulfónico, el ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propansulfónico, el ácido alilsulfónico, el ácido metililsulfónico, el ácido aliloxibenzolsulfónico, el ácido metaliloxibenzolsulfónico, el ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propansulfónico, el ácido 2-metil-2-propen-1-sulfónico, el ácido estirensulfónico, el ácido vinilsulfónico, el 3-sulfopropilacrilato, el 3-sulfopropilmetacrilato, la sulfometacrilamida, la sulfometilmetacrilamida así como mezclas de los ácidos citados o de sus sales solubles en agua.

20 En los polímeros, los grupos de ácido sulfónico pueden estar total o parcialmente en forma neutralizada, es decir que el átomo de hidrógeno ácido del grupo del ácido sulfónico en algunos o todos los grupos de ácido sulfónico puede estar intercambiado por iones metálicos de preferencia iones de metales alcalinos y en particular por iones de sodio. El empleo de los copolímeros que contienen grupos de ácido sulfónico parcial o totalmente neutralizados es preferido según la invención.

25 La masa molar de los sulfo-copolímeros empleados de preferencia según la invención, puede variar para que las propiedades de los polímeros se adapten a las finalidades de empleo deseadas. Los productos preferidos para el lavado de la vajilla en máquina, se caracterizan por lo tanto porque las masas molares de los copolímeros son de 2000 a 200.000  $\text{g mol}^{-1}$ , de preferencia de 4000 a 25.000  $\text{g mol}^{-1}$  y en particular de 5000 a 15.000  $\text{g mol}^{-1}$ .

30 Otros polímeros aniónicos apropiados son los polímeros aniónicos modificados hidrófobos, por ejemplo, los polímeros aniónicos, que comprenden:

35 i) monómeros del grupo de los ácidos carboxílicos sin saturar una o varias veces  
 ii) monómeros de fórmula general  $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{C} = \text{C}(\text{R}^3) - \text{X} - \text{R}^4$ , en la cual  $\text{R}^1$  hasta  $\text{R}^3$  independientemente entre sí, son -H, - $\text{CH}_3$  ó - $\text{C}_2\text{H}_5$ , X es un grupo espaciador opcionalmente existente, que se escoge entre - $\text{CH}_2-$ , - $\text{C}(\text{O})\text{O}-$  y - $\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ , y  $\text{R}^4$  es un radical alquilo saturado de cadena lineal o ramificada, de 2 a 22 átomos de carbono o es un radical de preferencia aromático, no saturado, de 6 hasta 22 átomos de carbono,  
 iii) eventualmente otros monómeros

40 Como monómeros i) del grupo de los ácidos carboxílicos una o varias veces no saturados, se emplean con particular preferencia los ácidos carboxílicos no saturados de fórmula general  $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{C} = \text{C}(\text{R}^3)\text{COOH}$ , en la cual  $\text{R}^1$  a  $\text{R}^3$  independientemente entre sí, son -H, - $\text{CH}_3$ , un radical alquílico saturado de cadena lineal o ramificada, de 2 a 12 átomos de carbono, un radical alqueno de cadena recta o ramificada no saturado uno o varias veces, de 2 a 12 átomos de carbono, con el radical alquilo o alqueno substituido con - $\text{NH}_2$ , -OH ó -COOH, como se ha definido  
 45 anteriormente, o es -COOH ó -COOR<sup>4</sup>, en donde  $\text{R}^4$  es un radical de hidrocarburo saturado o no saturado de cadena lineal o de cadena ramificada de 1 a 12 átomos de carbono.

50 Un objetivo particularmente preferido de la presente solicitud es por lo tanto un procedimiento para la limpieza de la vajilla en una máquina lavavajillas, en cuyo transcurso el baño de lavado acuoso que se encuentra en el espacio interior de la máquina lavavajillas en un momento t es eliminado por lo menos en parte del espacio interior de la máquina lavavajillas, caracterizado porque el producto A para el lavado de la vajilla en máquina, contiene, referido al peso total del producto A para el lavado de la vajilla en máquina:

55 a) desde un 0,5 hasta un 10% en peso de tensioactivo(s) no iónico (s)  
 b) un polímero aniónico, el cual comprende:

60 i) monómeros del grupo de los ácidos carboxílicos una o varias veces no saturados  
 ii) monómeros de fórmula general  $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{C} = \text{C}(\text{R}^3) - \text{X} - \text{R}^4$  en la cual  $\text{R}^1$  a  $\text{R}^3$  independientemente entre sí, son -H, - $\text{CH}_3$  ó - $\text{C}_2\text{H}_5$ , X es un grupo espaciador opcionalmente existente, el cual se escoge entre - $\text{CH}_2-$ , - $\text{C}(\text{O})\text{O}-$  y - $\text{C}(\text{O}) - \text{NH}$ , y  $\text{R}^4$  es un radical alquilo saturado, de cadena lineal o ramificada, de 2 a 22 átomos de carbono, o es un radical de preferencia aromático, no saturado, de 6 a 22 átomos de carbono,  
 iii) eventualmente otros monómeros

65 se añaden dosificados, en un momento  $t_1 < t$  en una cantidad  $m_1$  y en el momento  $t_2 > t$  en una cantidad  $m_2$  en el espacio interior de la máquina lavavajillas.

Otro objetivo preferido de la presente solicitud es por lo tanto un procedimiento para la limpieza de la vajilla en una máquina lavavajillas, en cuyo transcurso el baño de lavado acuoso que se encuentra en el espacio interior de la máquina lavavajillas en un momento t es eliminado entre un 5 y un 99% en volumen, de preferencia entre un 10 y un 90% en volumen, con particular preferencia entre un 20 y un 80% en volumen y en particular entre un 40 y un 70% en volumen de la solución de lavado del espacio interior de la máquina lavavajillas,

caracterizado porque un producto A para el lavado de la vajilla en máquina, que contiene referido al peso total del producto A para el lavado de la vajilla en máquina:

- a) desde un 0,5 hasta un 10% en peso de tensioactivo(s) no iónico (s)
- b) un polímero aniónico, el cual comprende:

- i) monómeros del grupo de los ácidos carboxílicos una o varias veces no saturados
- ii) monómeros de fórmula general  $R^1(R^2)C = C(R^3) - X - R^4$  en la cual  $R^1$  a  $R^3$  independientemente entre sí, son - H, -  $CH_3$  ó -  $C_2H_5$ , X es un grupo espaciador opcionalmente existente, el cual se escoge entre -  $CH_2$ -, -  $C(O)O$ - y -  $C(O) - NH$ , y  $R^4$  es un radical alquilo saturado, de cadena lineal o ramificada, de 2 a 22 átomos de carbono, o es un radical de preferencia aromático, no saturado, de 6 a 22 átomos de carbono,
- iii) eventualmente otros monómeros

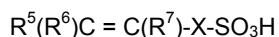
se añaden dosificados, en un momento  $t_1 < t$  en una cantidad  $m_1$  y en un momento  $t_2 > t$  en una cantidad  $m_2$  en el espacio interior de la máquina lavavajillas.

Monómeros que contienen grupos carboxílicos particularmente preferidos i) de los citados polímeros aniónicos modificados hidrófobos, son el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido etacrílico, el ácido  $\alpha$ -cloro acrílico, el ácido  $\alpha$ -ciano acrílico, el ácido crotónico, el ácido  $\alpha$ -alfa fenil-acrílico, el ácido maleico, el anhídrido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, el ácido citracónico, el ácido metilen malónico, el ácido sórbico, el ácido cinámico o sus mezclas.

Como monómeros no iónicos ii) se emplean los monómeros de fórmula general  $R^1(R^2)C = C(R^3)-X-R^4$ . Monómeros particularmente preferidos de esta clase son el buteno, el isobuteno, el penteno, el 3-metilbuteno, el 2-metilbuteno, el ciclopenteno, el hexeno, el hexeno-1, el 2-metilpenteno-1, el 3-metilpenteno-1, el ciclohexeno, el metilciclopenteno, el ciclohepteno, el metilciclohexeno, el 2, 4, 4-trimetilpenteno-1, el 2,4,4-trimetilpenteno-2, el 2,3-dimetilhexen-1, el 2,4-dimetilhexen-1, el 2,5-dimetilhexen-1, el 3,5-dimetilhexen-1, el 4,4-dimetilhexan-1, el etilciclohexino, el 1-octeno, el  $\alpha$ -olefona con 10 ó más átomos de carbono como por ejemplo el 1-deceno, el 1-dodeceno, el 1-hexadeceno, el 1-octadeceno y las  $\alpha$ -olefinas de 22 átomos de carbono, el 2-estireno, el  $\alpha$ -metilestireno, el 3-metilestireno, el 4-propilestireno, el 4-ciclohexilestireno, el 4-dodecilestireno, el 2 etil-4-bencilestireno, el 1-vinilnaftaleno, el 2-vinilnaftaleno, el éster metílico del ácido acrílico, el éster etílico del ácido acrílico, el éster propílico del ácido acrílico, el éster butílico del ácido acrílico, el éster pentílico del ácido acrílico, el éster hexílico del ácido acrílico, el éster metílico del ácido metacrílico, la N-(metil) acrilamida, el éster 2-etilhexílico del ácido acrílico, el éster 2-etil-hexílico del ácido metacrílico, la N-(2-etilhexil)acrilamida, el éster octílico del ácido acrílico, el éster octílico del ácido metacrílico, la N-(octil)acrilamida, el éster laurílico del ácido acrílico, el éster laurílico del ácido metacrílico, la N-(lauril)acrilamida, el éster estearílico del ácido acrílico, el éster estearílico del ácido metacrílico, la N-(estearil)acrilamida, el éster behenílico del ácido acrílico, el éster behenílico del ácido metacrílico y la N-(behenil) acrilamida, o sus mezclas.

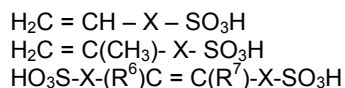
En una forma de ejecución particularmente preferida el copolímero d) comprende junto a los monómeros i) y ii) además un tercer monómero iii) del grupo de los monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico.

En los monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico, son preferidos los de fórmula:



en la cual  $R^5$  a  $R^7$  independientemente entre sí son -H, - $CH_3$ , un radical alquilo saturado de cadena lineal o cadena ramificada de 2 a 12 átomos de carbono, un grupo alqueno de cadena lineal o cadena ramificada sin ramificar una o varias veces, de 2 a 12 átomos de carbono con el radical alquilo o alqueno substituido con - $NH_2$ , -OH ó -COOH, ó es -COOH ó -COOR<sup>4</sup>, en donde  $R^4$  es un radical hidrocarburo saturado o sin saturar, de cadena lineal o cadena ramificada de 1 a 12 átomos de carbono, y X es un grupo espaciador opcionalmente existente, del cual se escoge entre - $(CH_2)_n$ - con n = 0 a 4, -COO-( $CH_2$ )<sub>k</sub>- con k = 1 a 6, -C(O)-NH-C( $CH_3$ )<sub>2</sub>- y -C(O)-NH-CH( $CH_2CH_3$ )-.

Los preferidos entre estos monómeros son los de fórmulas:



en los cuales  $R^6$  y  $R^7$  independientemente entre sí se escogen entre  $-H$ ,  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH_2CH_3$ ,  $-CH(CH_3)_2$  y  $X$  es un grupo espaciador opcionalmente existente, el cual se escoge entre  $-(CH_2)_n-$  con  $n = 0$  a  $4$ ,  $-COO-(CH_2)_k-$  con  $k = 1$  a  $6$ ,  $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$  y  $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$ .

5 Monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico particularmente preferidos son a este respecto, el ácido 1-acrilamido-1-propan-sulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-propansulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propansulfónico, el ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propansulfónico, el ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propansulfónico, el ácido alilsulfónico, el ácido metalilsulfónico, el ácido aliloxibenzosulfónico, el ácido metaliloxibenzosulfónico, el ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi) propansulfónico, el ácido 2-metil-2-propen-1-sulfónico, el ácido estireno sulfónico, el ácido vinil sulfónico, el 3-sulfopropilacrilato, el 3-sulfopropilmetacrilato, la sulfometacrilamida, la sulfometilmetacrilamida así como mezclas de los ácidos citados o de sus sales solubles en agua.

15 En los polímeros pueden estar presentes grupos de ácido sulfónico en forma total o parcialmente neutralizada, es decir que el átomo de hidrógeno ácido del grupo ácido sulfónico en alguno o todos los grupos de ácido sulfónico puede estar intercambiado con iones metálicos, de preferencia iones de metal alcalino y en particular con iones de sodio. El empleo de copolímeros que contienen grupos de ácidos sulfónicos parcial o totalmente neutralizados, es preferido según la invención.

20 La masa molar de los sulfó copolímeros empleados de preferencia según la invención puede variar para adaptarse a las propiedades de los polímeros a la finalidad de empleo deseada. Los productos preferidos para el lavado de la vajilla en máquina se caracterizan porque las masas molares de los copolímeros son de 2000 a 200.000  $g\text{mol}^{-1}$ , de preferencia de 4000 a 25.000  $g\text{mol}^{-1}$  y en particular de 5000 a 15.000  $g\text{mol}^{-1}$ .

25 Otro objetivo particularmente preferido de la presente solicitud es por lo tanto un procedimiento para la limpieza de la vajilla en una máquina lavavajillas, en cuyo transcurso el baño de lavado acuoso que se encuentra en el espacio interior de la máquina lavavajillas en el momento  $t$  por lo menos en parte es eliminado del espacio interior de la máquina lavavajillas, caracterizado porque un producto A para el lavado de la vajilla en máquina, contiene referido al peso total del producto A para el lavado de la vajilla en máquina

- 30
- a) desde un 0,5 a un 10% en peso de tensioactivo(s) no iónico(s)
  - b) polímero aniónico, el cual comprende

- 35
- i) monómeros del grupo de ácidos carboxílicos no saturados una o varias veces
  - ii) monómeros de fórmula general  $R^1(R^2)C = C(R^3) - X - R^4$ , en la cual  $R^1$  a  $R^4$  independientemente entre sí son  $-H$ ,  $-CH_3$  ó  $-C_2H_5$ ,  $X$  es un grupo espaciador opcionalmente existente, el cual se elige entre  $-CH_2-$ ,  $-C(O)O-$  y  $-C(O)-NH-$  y  $R^4$  es un radical alquilo saturado de cadena lineal o cadena ramificada de 2 a 22 átomos de carbono, o significa un radical no saturado de preferencia aromática, de 6 a 22 átomos de carbono
  - 40 iii) monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico

se añade dosificado, en un momento  $t_1 < t$  en una cantidad  $m_1$ , y en un momento  $t_2 > t$  en una cantidad  $m_2$ , en el espacio interior de la máquina lavavajillas.

45 Otro objetivo preferido de la presente invención es por lo tanto un procedimiento para la limpieza de la vajilla en una máquina lavavajillas, en cuyo transcurso el baño de lavado acuoso que se encuentra en el espacio interior de la máquina lavavajillas, en un momento  $t$ , se elimina entre el 5 y el 99% del volumen, de preferencia entre el 10 y el 90% en volumen, con particular preferencia entre el 20 y el 80% del volumen, y en particular entre el 40 hasta el 70% en volumen del baño de lavado, del espacio interior de la máquina lavavajillas, caracterizado porque un producto A para el lavado de vajilla en máquina, que contiene, referido al peso total del producto A para el lavado de vajilla en máquina:

- 50
- a) desde el 0,5 hasta el 10% en peso de tensioactivo(s) no iónico(s)
  - 55 b) polímero aniónico, el cual comprende

- i) monómeros del grupo de los ácidos carboxílicos no saturados una o varias veces
- ii) monómeros de fórmula general  $R^1(R^2)C = C(R^3)-X-R^4$ , en la cual  $R^1$  a  $R^3$  independientemente entre sí son  $-H$ ,  $-CH_3$  ó  $-C_2H_5$ ,  $X$  es un grupo espaciador opcionalmente existente, el cual se elige entre  $-CH_2-$ ,  $-C(O)O-$  y  $-C(O)-NH-$  y  $R^4$  es un radical alquilo saturado de cadena lineal o cadena ramificada con 2 hasta 22 átomos de carbono, o significa un radical no saturado de preferencia aromático, de 6 a 22 átomos de carbono
- 60 iii) monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico

65 se añade, dosificado, en un momento  $t_1 < t$  en una cantidad  $m_1$ , y en un momento  $t_2 > t$  en una cantidad  $m_2$ , en el espacio interior de la máquina lavavajillas.

Como otro componente puede contener el producto A para lavado de vajilla en máquina empleado en el procedimiento según la invención, uno o más sustancias estructurales. A las sustancias estructurales pertenecen en particular los silicatos, los carbonatos, y los coadyuvantes orgánicos pero también los fosfatos.

5 Como coadyuvantes orgánicos deben nombrarse en particular los policarboxilatos/ácidos policarboxílicos, polímeros de carboxilatos, ácido asparragínico, poliacetales, dextrinas y otros coadyuvantes orgánicos. Estas clases de sustancias se describirán a continuación:

10 Substancias estructurales orgánicas útiles son por ejemplo los ácidos policarboxílicos empleados en forma de ácidos libres y/o sus sales de sodio, en donde entre los ácidos policarboxílicos se comprenden aquellos ácidos carboxílicos que llevan más de una función ácido. Por ejemplo son éstos el ácido cítrico, el ácido adípico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido málico, el ácido tartárico, el ácido maleico, el ácido fumárico, los ácidos del azúcar, los ácidos aminocarboxílicos, el ácido nitrilo triacético (NTA), en tanto no se rechace su empleo por razones ecológicas, así como mezclas de los mismos. Los ácidos libres poseen junto a su acción adyuvante típicamente también la propiedad de ser un componente de acidificación y sirven por lo tanto también para ajustar un valor débil del pH de los productos de lavado o limpieza. En particular deben citarse a este respecto el ácido cítrico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido glucónico y cualesquiera mezclas de los mismos.

20 Los productos para el lavado de la vajilla en máquina particularmente preferidos según la invención contienen como una de sus sustancias odoríferas esenciales, el citrato. Según la invención los procedimientos preferidos se caracterizan porque el producto A para el lavado de la vajilla, contiene desde el 5 hasta el 60% en peso, de preferencia desde el 10 hasta el 50% en peso y en particular desde el 15 hasta el 40% en peso de citrato, referidos en cada caso sobre el peso total del producto A para el lavado de la vajilla en máquina.

25 Un objetivo preferido de la presente solicitud es por lo tanto un procedimiento para la limpieza de la vajilla en una máquina lavavajillas, en cuyo transcurso el baño de lavado acuoso que se encuentra en el espacio interior de la máquina lavavajillas se elimina en el momento t, por lo menos parcialmente, desde el espacio interior de la máquina lavavajillas, caracterizado porque el producto A para el lavado de la vajilla en máquina, que contiene, referido al peso total del producto A para el lavado de la vajilla en máquina,

- 30
- a) desde un 0,5 hasta un 10% en peso de tensioactivo(s) no iónico(s)
  - b) desde un 0,2 hasta un 20% en peso de polímero(s) aniónico(s)
  - 35 c) desde un 10 hasta un 50% en peso de citrato

se añade dosificado, en un momento  $t_1 < t$  en una cantidad  $m_1$ , y en un momento  $t_2 > t$  en una cantidad  $m_2$ , en el espacio interior de la máquina lavaplatos.

40 Se prefiere además un procedimiento para la limpieza de la vajilla en una máquina lavavajillas, en cuyo transcurso el baño de lavado acuoso que se encuentra en el espacio interior de la máquina lavavajillas se elimina en el momento t, entre un 5 y un 99% en volumen, de preferencia entre un 10 y un 90% en volumen, con particular preferencia entre un 20 y un 80% en volumen y en particular entre un 40 y un 70% en volumen, del baño de lavado del espacio interior de la máquina lavavajillas, caracterizado porque el producto A para el lavado de la vajilla en máquina, que contiene, referido al peso total del producto A para el lavado de la vajilla en máquina,

- 45
- a) desde un 0,5 hasta un 10% en peso de tensioactivo(s) no iónico(s)
  - b) desde un 0,2 hasta un 20% en peso de polímero(s) aniónico(s)
  - 50 c) desde un 10 hasta un 50% en peso de citrato

se añade dosificado, en un momento  $t_1 < t$  en una cantidad  $m_1$ , y en un momento  $t_2 > t$  en una cantidad  $m_2$ , en el espacio interior de la máquina lavaplatos.

Entre el gran número de fosfatos que pueden adquirirse comercialmente tienen la mayor importancia los fosfatos de metal alcalino, con la particular preferencia del trifosfato pentasódico o respectivamente del trifosfato pentapotásico (tripolifosfato de sodio o respectivamente tripolifosfato de potasio), en la industria de productos de lavado y limpieza.

55 Fosfatos de metal alcalino es la denominación conjunta para todas las sales de metal alcalino (en particular sodio y potasio), de los diferentes ácidos de fósforo, entre los que pueden diferenciarse los ácidos metafosfóricos  $(\text{HPO}_3)_n$  y los ácidos ortofosfóricos  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , junto a representantes de moléculas superiores. Los fosfatos reúnen en sí mismos muchas ventajas: actúan como portadores de álcali, inhiben la formación de depósitos de cal sobre las piezas de las máquinas, o respectivamente la formación de incrustaciones de cal en los tejidos y además, contribuyen a la mejora del rendimiento de la limpieza.

60 Técnicamente, fosfatos particularmente importantes son el trifosfato pentasódico,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (tripolifosfato de sodio) así como la correspondiente sal de potasio trifosfato pentapotásico  $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (tripolifosfato de potasio). Según la invención, se emplea de preferencia además el tripolifosfato de sodio potasio.

5 Cuando en el marco de la presente solicitud, se emplean los fosfatos como sustancias activas de lavado o limpieza en el producto para el lavado de la vajilla en máquina, entonces los productos preferidos contienen este (estos) fosfato (s), de preferencia fosfato(s) de metal alcalino, con particular preferencia trifosfato pentasódico o respectivamente pentapotásico (tripolifosfato de sodio o respectivamente de potasio), en cantidades desde un 5 hasta un 60% en peso, de preferencia desde un 10 hasta un 50% en peso y particularmente desde un 15 hasta un 40% en peso, en cada caso referidos sobre el peso del producto A para el lavado de la vajilla en máquina.

10 Para completar la combinación de sustancias activas de tensioactivo no iónico y polímero aniónico se emplean en una variante preferida del procedimiento, formadores de complejos, de preferencia fosfonatos. Los procedimientos para el lavado de la vajilla en máquina particularmente preferidos se caracterizan porque el producto A para el lavado de la vajilla contiene un formador de complejos, de preferencia el ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico y/o el ácido metilglicindiácético.

15 Los fosfonatos formadores de complejos comprenden junto al ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico una serie de diferentes compuestos como por ejemplo el ácido dietilentriaminpenta(metilen-fosfónico) (DTPMP). En la presente solicitud se prefieren en particular los hidroxialcan-, o respectivamente, los aminoalcanfosfonatos. Entre los hidroxialcanfosfonatos tiene una particular importancia el 1-hidroxietan-1,1-difosfonato (HEDP), como coadyuvante. Se emplea de preferencia como sal de sodio, en donde la sal disódica tiene relación neutra y la sal tetrasódica tiene  
20 reacción alcalina (pH 9). Como aminoalcanfosfonatos, entran en cuestión de preferencia el etilendiamintetrametilenfosfonato (EDTMP), el dietilentriaminpentametilenfosfonato (DTPMP) así como sus homólogos superiores. Se emplean de preferencia en forma de la sal de sodio de reacción neutra, por ejemplo como sal hexasódica del EDTMP ó respectivamente como sal heptasódica y sal octasódica del DTPMP. Como coadyuvante se emplea a este respecto la clase de los fosfonatos preferidos HEDP. Los aminoalcanfosfonatos poseen además una marcada capacidad de unión con los metales pesados. En correspondencia puede ser  
25 preferido, en particular cuando el producto contiene también blanqueantes, emplear aminoalcanfosfonatos, en particular el DTPMP, ó emplear mezclas de los citados fosfonatos.

30 Un producto A preferido para el lavado de la vajilla en máquina en el marco de esta solicitud, contiene uno o varios fosfonato(s), del grupo

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

40 Son particularmente preferidos los productos para el lavado de la vajilla en máquina, los cuales contienen como fosfonatos, el ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico (HEDP), ó el ácido dietilentriaminpenta(metilenfosfónico) (DTPMP).

45 Naturalmente los productos para el lavado de la vajilla en máquina según la invención pueden contener dos o más diferentes fosfonatos. Son particularmente preferidos aquellos productos A para el lavado de la vajilla en máquina, los cuales como fosfonatos contienen tanto el ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico (HEDP) como también el ácido dietilentriaminpenta(metilenfosfónico) (DTPMP), en donde la relación de pesos entre el HEDP y el DTPMP es entre 20:1 y 1:20, de preferencia entre 15:1 y 1:15 y en particular entre 10:1 y 1:10.

50 En una forma de ejecución preferida de la presente invención, la proporción en peso del/de los fosfonato(s) respecto al peso total del producto para el lavado de la vajilla en máquina, es inferior a la proporción en peso del/de los polímero(s) b). En otras palabras dichos productos son preferidos cuando en ellos la relación entre la proporción en peso del polímero b) y la proporción en peso del fosfonato es desde 200:1 hasta 2:1, de preferencia desde 150:1 hasta 2:1, con particular preferencia desde 100: 1 hasta 2:1, con muy particular preferencia desde 80:1 hasta 3:1, y en particular desde 50:1 hasta 5:1.

55 La proporción en peso de este formador de complejos, en particular la suma de las proporciones en peso del ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico (HEDP) y el ácido metilglicindiácético (MGDA) es preferentemente desde un 0,5 hasta un 14% en peso, de preferencia desde un 1 hasta un 12% en peso y en particular desde un 2 hasta un 8% en peso.

60 Otro objetivo preferido de la presente solicitud es un procedimiento para la limpieza de la vajilla en una máquina lavavajillas, en cuyo transcurso el baño de lavado acuoso que se encuentra en el espacio interior de la máquina lavavajillas se elimina en el momento t, por lo menos parcialmente, del espacio interior de la máquina lavavajillas, caracterizado porque el producto A para el lavado de la vajilla en máquina, que contiene. referido al peso total del producto A para el lavado de la vajilla en máquina,

- a) desde un 0,5 hasta un 10% en peso de tensioactivo(s) no iónico(s)

- b) desde un 0,2 hasta un 20% en peso de polímero(s) aniónico(s)
- c) desde un 15 hasta un 40% en peso de fosfato o desde un 15 hasta un 40% en peso de citrato
- d) desde un 0,5 hasta un 8% en peso de fosfonato(s)

5 se añade dosificado, en un momento  $t_1 < t$  en una cantidad  $m_1$ , y en un momento  $t_2 > t$  en una cantidad  $m_2$ , en el espacio interior de la máquina lavavajillas.

Es preferido además, un procedimiento para la limpieza de la vajilla en una máquina lavavajillas, en cuyo transcurso el baño de lavado acuoso que se encuentra en el espacio interior de la máquina lavavajillas se elimina en el momento  $t$ , entre un 5 y un 99% en volumen, de preferencia entre un 10 y un 90% en volumen, con particular preferencia entre un 20 y un 80% en volumen y en particular entre un 40 y un 70% en volumen, del baño de lavado del espacio interior de la máquina lavavajillas, caracterizado porque el producto A para el lavado de la vajilla en máquina, que contiene, referido al peso total del producto A para el lavado de la vajilla en máquina,

- 15 a) desde un 0,5 hasta un 10% en peso de tensioactivo(s) no iónico(s)
- b) desde un 0,2 hasta un 20% en peso de polímero(s) aniónico(s)
- c) desde un 15 hasta un 40% en peso de fosfato, o desde un 15 hasta un 40% en peso de citrato
- d) desde un 0,5 hasta un 8% en peso de fosfonato(s)

20 se añade dosificado, en un momento  $t_1 < t$  en una cantidad  $m_1$ , y en un momento  $t_2 > t$  en una cantidad  $m_2$ , en el espacio interior de la máquina lavaplatos.

Para aumentar el rendimiento de la limpieza se emplean en el procedimiento según la invención también enzimas. A las mismas pertenecen en particular las proteasas, las amilasas, las lipasas, las hemicelulosas, las celulasas, las perhidrolasas o las oxidoreductasas así como de preferencia sus mezclas. Estas enzimas son en principio de procedencia natural; a partir de las moléculas naturales se dispone para el empleo en los productos de lavado o limpieza, de variantes mejoradas, las cuales en consecuencia se emplean con preferencia a las naturales. Los productos de lavado o limpieza contienen enzimas de preferencia en cantidades totales de  $1 \times 10^{-6}$  hasta un 5% en peso referido a la proteína activa. La concentración de proteína puede ser determinada con la ayuda de métodos ya conocidos, por ejemplo con el procedimiento BCA ó con el procedimiento del biuret.

30 Entre las proteasas se prefieren las del tipo de la subtilisina. Ejemplos de la misma son las subtilisinas BPN' y Carlsberg así como sus formas desarrolladas, las proteasas PB92, las subtilisinas 147 y 309, las proteasa alcalinas del *Bacillus lentus*, la subtilisina DY, y las enzimas termitasas, las proteinasas K y las proteasas TW3 y TW7, aunque éstas no están subordinadas en un sentido estricto a la subtilisina.

35 Ejemplos de amilasas que pueden emplearse según la invención son las  $\alpha$ -amilasas del *Bacillus licheniformis*, del *B. amyloliquefaciens*, del *B. stearothermophilus*, del *Aspergillus niger* y del *A. oryzae*, así como los productos desarrollados mejorados a partir de las citadas amilasas para su empleo en productos de lavado y limpieza. Además deben destacarse para esta finalidad las  $\alpha$ -amilasas del *Bacillus sp.* A 7-7 (DSM 12368) y las ciclodextrin-glucano transferasas (CGTasas) del *B. agaradherens* (DSM 9948).

45 Según la invención pueden emplearse además las lipasas o las cutinasas, en particular a causa de su actividad separadora de los triglicéridos, aunque también a causa de la producción *in situ*, mediante los pasos apropiados, de perácidos. A ellas pertenecen por ejemplo las obtenidas originalmente a partir de *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*), o respectivamente las lipasas desarrolladas, en particular las del intercambio con aminoácidos D96L. Además pueden emplearse por ejemplo las cutinasas, los cuales originalmente fueron aisladas del *Fusarium solani pisi* y de la *Humicola insolens*. Pueden emplearse además las lipasas, o respectivamente las cutinasas cuyas enzimas de partida fueron aisladas originalmente de la *Pseudomonas mendocina* y del *Fusarium solanii*.

50 Además pueden emplearse enzimas que están comprendidas bajo el concepto de hemicelulosas. A éstas pertenecen por ejemplo las mannanasas, las xantanilasas, las pectinilasas (=pectinasas), las pectinestearasas, las pectatliasas, las xiloglucanasas (= xilanasas), las pululanasas, y las  $\beta$ -glucanasas.

55 Para aumentar el poder blanqueante pueden emplearse según la invención las oxidoreductasas, por ejemplo, las oxidasas, las oxigenasas, las catalasas, las peroxidadas, como las halo-, cloro-, bromo-, lignin-, glucosa-, o manganeso-peroxidadas, las dioxigenasas o las lacasas (fenoloxidasas, polifenoloxidasas). Ventajosamente, se añaden adicionalmente a las enzimas, de preferencia compuestos orgánicos, con particular preferencia compuestos aromáticos, compuestos estimuladores del crecimiento, para reforzar la actividad (potenciadores) de las oxidoreductasas existentes, o para garantizar el flujo de electrones (mediadores), en caso de fuertes diferencias del potencial redox, entre las enzimas oxidantes y las suciedades.

60 Las enzimas pueden emplearse en cualquier forma establecida según el estado actual de la técnica. A ellas pertenecen por ejemplo las preparaciones sólidas obtenidas mediante granulación, extrusión o liofilización, o, en



particular en el caso de productos líquidos o en forma de gel, soluciones de las enzimas, ventajosamente concentradas al máximo posible, pobres en agua y/o mezcladas con estabilizadores.

5 Alternativamente, las enzimas, tanto para las sólidas como también para las formas de administración líquidas, pueden ser encapsuladas, por ejemplo mediante secaje por pulverización o extrusión de la solución de una enzima juntamente con un polímero de preferencia natural o en forma de cápsulas, por ejemplo aquellas en las cuales las enzimas están encerradas como en un gel solidificado o en las del tipo Kern-Schale ("núcleo-cáscara"), en las cuales un núcleo que contiene la enzima está recubierto con una capa de protección de agua, aire, y/o productos químicos opacos. En capas superpuestas pueden aplicarse adicionalmente otras sustancias activas como por ejemplo  
10 estabilizadores, emulsionantes, pigmentos, sustancias blanqueantes o colorantes. Este tipo de cápsulas se aplican según métodos en si ya conocidos, como por ejemplo mediante granulación por sacudidas o granulación por balanceo o en procesos de lecho fluido. Ventajosamente, este tipo de granulados son estables al almacenamiento, por ejemplo, mediante la aplicación de polímeros formadores de película, pobres en polvo y debido al recubrimiento.

15 Además es posible, incorporar juntamente dos o más enzimas, de manera que un granulado único tiene varias actividades enzimáticas.

Una proteína y/o una enzima pueden protegerse particularmente durante el almacenamiento contra daños como por ejemplo la inactivación, la desnaturalización o la descomposición, por ejemplo por influencias físicas, por oxidación o por escisión proteolítica. En la obtención microbiana de las proteínas y/o las enzimas, se prefiere en particular una inhibición de la proteólisis, en particular cuando también los productos contienen proteasas. Los productos de lavado o limpieza pueden contener para esta finalidad, estabilizadores; la preparación de este tipo de productos representa una forma de ejecución preferida de la presente invención.

25 Se prefieren en particular aquellos procedimientos para el lavado de la vajilla en máquina, en los cuales el producto A para el lavado de la vajilla contiene desde un 0,2 hasta un 5% en peso, de preferencia desde un 0,5 hasta un 5% en peso, y en particular desde un 1 hasta un 4% en peso de enzima(s), referidos cada vez al peso total del producto A para el lavado de la vajilla en máquina.

30 Otro objetivo preferido de la presente solicitud es un procedimiento para la limpieza de la vajilla en una máquina lavavajillas, en cuyo transcurso el baño de lavado acuoso que se encuentra en el espacio interior de la máquina lavavajillas se elimina en el momento t, por lo menos en parte, del espacio interior de la máquina lavavajillas, caracterizado porque el producto A para el lavado de la vajilla en máquina, que contiene, referido al peso total del  
35 producto A para el lavado de la vajilla en máquina,

- a) desde un 0,5 hasta un 10% en peso de tensioactivo(s) no iónico(s)
- b) desde un 0,2 hasta un 20% en peso de polímero(s) aniónico(s), de preferencia polímero(s) que contiene(n) grupos de ácido sulfónico
- c) desde un 15 hasta un 40% en peso de fosfato, o desde un 15 hasta un 40% en peso de citrato
- 40 d) desde un 0,5 hasta un 5% en peso de enzima(s)

se añade dosificado, en un momento  $t_1 < t$  en una cantidad  $m_1$ , y en un momento  $t_2 > t$  en una cantidad  $m_2$ , en el espacio interior de la máquina lavaplatos.

45 Es preferido además, un procedimiento para la limpieza de la vajilla en una máquina lavavajillas, en cuyo transcurso el baño de lavado acuoso que se encuentra en el espacio interior de la máquina lavavajillas se elimina en el momento t, entre un 5 y un 99% en volumen, de preferencia entre un 10 y un 90% en volumen, con particular preferencia entre un 20 y un 80% en volumen y en particular entre un 40 y un 70% en volumen, del baño de lavado del espacio interior de la máquina lavavajillas, caracterizado porque el producto A para el lavado de la vajilla en  
50 máquina, que contiene, referido al peso total del producto A para el lavado de la vajilla en máquina,

- a) desde un 0,5 hasta un 10% en peso de tensioactivo(s) no iónico(s)
- b) desde un 0,2 hasta un 20% en peso de polímero(s) aniónico(s) de preferencia polímero(s) que contiene(n) grupos de ácido sulfónico
- 55 c) desde un 15 hasta un 40% en peso de fosfato, o desde un 15 hasta un 40% en peso de citrato
- d) desde un 0,5 hasta un 5% en peso de enzima(s)

se añade dosificado, en un momento  $t_1 < t$  en una cantidad  $m_1$ , y en un momento  $t_2 > t$  en una cantidad  $m_2$ , en el espacio interior de la máquina lavaplatos.

60 De preferencia el producto A para el lavado de la vajilla en máquina, empleado, contiene uno o varios productos blanqueantes. Entre los compuestos que suministran  $H_2O_2$  en el agua, que sirven como productos blanqueantes, tienen una particular significación el percarbonato de sodio, el perborato de sodio tetrahidrato y el perborato de sodio monohidrato. Otros blanqueantes que pueden aplicarse son por ejemplo los peroxipirofosfatos, los citratoperhidratos, así como las sales perácidas o los perácidos que suministran  $H_2O_2$ , como los perbenzoatos, los peroxoftalatos, el ácido diperazelaico, el perácido ftaloimino o el diácido diperdodecánico.

Además pueden emplearse también productos blanqueantes del grupo de los productos blanqueantes orgánicos. Blanqueantes orgánicos típicos son los diácilperóxidos, como por ejemplo el dibenzoilperóxido. Otros productos blanqueantes orgánicos típicos son los peroxiácidos, en donde particularmente pueden citarse como ejemplo los ácidos alquilperóxidos y los ácidos arilperóxidos peróxidos.

5 Procedimiento caracterizado porque el producto A para el lavado de la vajilla en máquina, contiene de preferencia, según la invención, referidos al peso total del producto A para el lavado de la vajilla en máquina, desde un 1 hasta un 20% en peso, de preferencia desde un 2 hasta un 15% en peso y en particular desde un 4 hasta un 12% en peso de percarbonato de sodio..

10 Como productos blanqueantes pueden emplearse también sustancias que liberan cloro o bromo. Entre los materiales apropiados que liberan cloro o bromo entran en consideración por ejemplo las N-bromamidas y las N-cloramidas heterocíclicas, por ejemplo el ácido tricloroisocianúrico, el ácido tribromoisocianúrico, el ácido dibromoisocianúrico, y/o el ácido dicloroisocianúrico (DICA) y/o sus sales con cationes como el potasio y el sodio. Los compuestos de hidantoína, como por ejemplo la 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína son igualmente apropiadas.

15 Para alcanzar un mejor efecto blanqueante en una limpieza a temperaturas de 60 °C e inferiores, , los productos para el lavado de la vajilla en máquina empleado según la invención pueden contener adicionalmente activadores del blanqueo. Como activadores del blanqueo pueden emplearse, bajo condiciones de perhidrólisis, compuestos que dan ácidos peroxocarbónicos alifáticos con preferencia desde 1 hasta 10 átomos de carbono, en particular desde 2 hasta 4 átomos de carbono, y/o eventualmente ácidos perbenzoicos substituidos. Son apropiadas aquellas sustancias que llevan grupos O-acilo y/o grupos N-acilo de los citados números de átomos de carbono y/o eventualmente grupos benzoilo substituidos. Son preferidas las alquilendiaminas varias veces aciladas, entre las cuales se ha demostrado como particularmente apropiada la tetracetilendiamina (TAED).

25 Estos activadores del blanqueo, en particular la TAED, se emplean de preferencia en cantidades de hasta un 10% en peso, en particular desde un 0,1% en peso hasta un 8% en peso, particularmente desde un 2 hasta un 8% en peso y en particular de preferencia desde un 2 hasta un 6% en peso, cada vez referido al peso total del producto que contiene el activador del blanqueo.

30 Adicionalmente a los activadores del blanqueo convencionales, o en su lugar, pueden emplearse también los llamados catalizadores del blanqueo. En el caso de estas sustancias se trata de sales de metales de transición potenciadoras del blanqueo o respectivamente complejos de metales de transición como por ejemplo, complejos de sales de Mn-, Fe-, Co-, Ru-, ó Mo, ó -carbonil complejos. También pueden emplearse complejos de Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- y Cu con ligandos trípode que contienen N, así como amincomplejos de Co-, Fe, Cu-, y Ru-, como catalizadores de blanqueo.

40 Con particular preferencia se emplean complejos del manganeso en los pasos de oxidación II, III, IV ó IV, los cuales de preferencia contienen uno o varios ligando(s) macrocíclico(s) con las funciones dadoras N, NR, PR, O y/o S. De preferencia, se emplean ligandos que tienen funciones dadoras de nitrógeno. A este respecto se prefiere particularmente emplear el (los) catalizador(es) de blanqueo, en los productos según la invención los cuales como ligandos macromoleculares contienen el 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclonoanano (Me-TACN), 1,4,7-triazaciclonoanano (TACN), 1,5,9-trimetil-1,5,9-triazaciclododecano (Me-TACD), 2-metil-1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclonoanano (Me/Me-TACN) y/o 2-metil-1,4,7-triazaciclonoanano (Me/TACN). Complejos apropiados de manganeso son por ejemplo el  
 45  $[Mn^{III}(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(TACN)_2](ClO_4)_2$ ,  $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu-O)_2(\mu-OAc)_1(TACN)_2](BPh_4)_2$ ,  $[Mn^{IV}_4(\mu-O)_6(TACN)_4](ClO_4)_4$ ,  
 $[Mn^{III}_2(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(Me-TACN)_2](ClO_4)_2$ ,  $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(Me-TACN)_2](ClO_4)_3$ ,  $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(Me-TACN)_2](PF_6)_2$  y  $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(Me/Me-TACN)_2](PF_6)_2$  (OAc = OC(O)CH<sub>3</sub>).

50 Productos para el lavado de la vajilla en máquina, caracterizados porque contienen además un catalizador de blanqueo escogido del grupo de las sales de metales de transición potenciadoras del blanqueo y complejos metálicos de transición, de preferencia del grupo de los complejos del manganeso con el 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclonoanano (Me<sub>3</sub>-TACN) ó 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclonoanano (Me<sub>4</sub>-TACN), son preferidos según la invención, puesto que mediante los antes citados catalizadores de blanqueo en particular, el resultado de la limpieza puede mejorarse significativamente.

55 Los complejos de metales de transición potenciadores del blanqueo, antes citados, en particular con los átomos centrales Mn y Co se emplean, referidos en cada caso sobre el peso total del producto A para el lavado de la vajilla en máquina, en cantidades habituales, de preferencia en una cantidad de hasta el 5% en peso, en particular en cantidades desde un 0,01 hasta un 2% en peso, de preferencia desde un 0,02 hasta un 1% en peso, y en particular desde un 0,05 hasta un 0,8% en peso.

60 Junto a las sustancias activas contenidas en los productos para el lavado de la vajilla en máquina se ha acreditado como importante en particular, el valor del pH del producto empleado para el lavado de la vajilla en máquina, para los resultados de la limpieza, del enjuague y del secado del procedimiento según la invención. Particularmente se logran buenos resultados con productos para el lavado de la vajilla en máquina, cuya solución acuosa al 1% (20 °C)  
 65 presenta un valor del pH por encima de 7, de preferencia entre 7 y 12, con particular preferencia, entre 9 y 11. Los correspondientes procedimientos, caracterizados porque el producto A para el lavado de la vajilla en máquina tiene

un valor del pH (20 °C, solución acuosa al 1%), por encima de 7, de preferencia entre 7 y 12, con particular preferencia entre 9 y 11, son según la invención, igualmente preferidos.

5 Las sorprendentes ventajas del procedimiento según la invención han salido a la luz en particular en los procedimientos para el lavado de la vajilla en máquina, en los cuales no se emplea agua de lavado descalcificada. (Como "agua de lavado" se denomina el agua del baño de lavado). El agua de lavado empleada para la ejecución del procedimiento según la invención presenta de preferencia una dureza por encima de 5°dH, de preferencia por encima de 10°dH, con particular preferencia por encima de 15°dH y en particular por encima de 20°dH.

10 Los productos A para el lavado de la vajilla en máquina empleados según la invención pueden estar fabricados en forma sólida o en forma líquida, pero pueden estar presentes por ejemplo en una combinación de formas sólida y líquida para ofrecer al mercado.

15 Como formas de oferta son apropiados en particular los polvos, los granulados, los extrusionados o los compactados, en particular, los comprimidos. Las formas de oferta líquidas, de preferencia a base de agua y/o disolventes orgánicos, pueden una vez espesadas, estar presentes en forma de geles.

20 Los productos A para el lavado de la vajilla en máquina empleados según la invención puede estar fabricados como productos de una fase o productos de varias fases. Se prefieren en particular los productos para el lavado de la vajilla en máquina, con una, dos, tres o cuatro fases. Los productos para el lavado de la vajilla en máquina se caracterizan porque se prefieren particularmente en forma de una unidad de dosificación predeterminada con dos o más fases.

25 Las fases individuales de los productos de varias fases pueden presentar iguales o diferentes estados de agregación. Se prefieren en particular los productos para el lavado de la vajilla en máquina, que presentan por lo menos dos fases sólidas diferentes y/o por lo menos dos fases líquidas y/o por lo menos una fase sólida y por lo menos una fase líquida. Los procedimientos según la invención se caracterizan porque el producto A para lavavajillas está en forma líquida, aunque se prefieren sin embargo debido a un mejor resultado en la limpieza en el enjuagado y en el secado.

30 Los productos A para el lavado de la vajilla en máquina se prefabrican de preferencia en unidades de dosificación. Estas unidades de dosificación comprenden de preferencia las cantidades necesarias de sustancias activas para el lavado o limpieza, para un proceso de limpieza. Las unidades de dosificación preferidas tienen un peso entre 12 y 30 gramos, de preferencia entre 14 y 26 gramos y en particular entre 15 y 22 gramos.

35 El volumen de las unidades de dosificación antes citadas así como su forma espacial se escogen con particular preferencia de manera que está garantizada la dosificación de las unidades prefabricadas en la cámara de dosificación de la máquina de lavado. El volumen de la unidad de dosificación es por lo tanto de preferencia entre 10 y 35 mililitros, de preferencia entre 12 y 30 mililitros y en particular entre 15 y 25 mililitros.

40 El producto para el lavado de la vajilla en máquina, según la invención, en particular las unidades de dosificación prefabricadas, presenta con particular preferencia una envoltura soluble en agua.

45 En una forma de oferta alternativa pueden los productos A para el lavado de la vajilla en máquina empleados en el procedimiento según la invención, ser dosificados mediante un recipiente insoluble en agua en el espacio interior de la máquina para el lavado de la vajilla. Este recipiente presenta de preferencia, dos o más cámaras, en las cuales el producto A para el lavado de la vajilla en máquina está en forma de recetas parciales separadas entre sí. El recipiente insoluble en agua puede estar integrado en la máquina para el lavado de la vajilla, aunque sin embargo puede presentar también la forma de un frasco habitual de dos o más cámaras.

50 Como se ha descrito anteriormente, los procedimientos de limpieza según la invención se caracterizan con respecto a los procedimientos convencionales, por un efecto mejorado de limpieza y enjuagado, así como un secado mejorado de la vajilla limpiada. El empleo de un procedimiento para el lavado de la vajilla en máquina para la disminución de la formación de depósitos en los lavados de la vajilla en máquina o respectivamente para la mejora del secado en el caso de lavado de la vajilla en máquina, son otros objetivos de esta solicitud.

### Ejemplos

60 Se determinó el rendimiento de secado, formación de depósitos y el rendimiento de la limpieza de un procedimiento para el lavado de la vajilla en máquina, en función de la clase de dosificación del producto para el lavado de la vajilla en máquina.

65 Para ello se lavó la vajilla en una máquina lavavajillas (Miele 1730: programa 55° normal 3 en 1 (secado extra) con 33 ml (16,5 ml de F1 y 16,5 ml de F2), de un producto para el lavado de la vajilla en máquina, con una dureza del agua de 21°dH.

La composición de los productos de lavado empleados F1 y F2, puede verse en la siguiente tabla:

Materia prima	F1 [% en peso]	F2 [% en peso]
KTTP <sup>1</sup>	17,5	10,0
tensioactivo no iónico	4,0	---
proteasas	2,0	---
amilásas	1,0	---
fosfonatos	3,0	5,0
espesante	4,0	---
disolvente orgánico	3,0	3,0
polímero aniónico	---	8,6
Sosa	---	7,0
Agua, misc	hasta 100	hasta 100

<sup>1</sup> Mezcla de hidroxietéres de fórmula general  $C_{6-24}-CH(OH)CH_2O-(EO)_{20-120}-C_{2-26}$

5

Se efectuaron los siguientes tres ensayos:

Ensayo V1: 16,5 ml de la composición F1 y 16,5 ml de la composición F2 se añadieron simultáneamente en el proceso principal del procedimiento para el lavado de la vajilla en el espacio interior de la máquina

10 Ensayo V2: se añadieron 12,5 ml de la composición F1 y 16,5 ml de la composición F2 en el proceso principal del procedimiento para el lavado de la vajilla en el espacio interior de la máquina; adicionalmente se añadieron en el siguiente proceso de enjuagado (después del intercambio parcial del baño de lavado), 4 ml de la composición F1 en el espacio interior de la máquina;

15 Ensayo E1: se añadieron simultáneamente 14,5 ml de la composición F1 y 14,5 ml de la composición F2, en el proceso de lavado principal del procedimiento para el lavado de la vajilla en el espacio interior de la máquina; adicionalmente se añadieron dosificados en el siguiente proceso de enjuagado (después del intercambio parcial del baño de lavado), 2 ml de la composición F1 y 2 ml de la composición F2 en el espacio interior de la máquina.

20 Con referencia al rendimiento de la limpieza (determinados según la norma IKW) no se comprobaron entre las dos variantes del procedimiento ninguna diferencia significativa.

El índice de secado fue determinado según la norma EN. Los resultados están consignados en la siguiente tabla (los valores indicados representan los valores medios de 3 pruebas):

	V1	V2	E1
Índice de secado	0,60	0,85	0,80
Formación de depósitos	Ningún depósito	Formación de depósitos	Ningún depósito

25

A partir de los resultados del ensayo V1, se pudo mejorar por lo tanto el índice de secado del ensayo V2 mediante la dosificación posterior de un producto de limpieza conteniendo un tensioactivo, aunque sin embargo pudo observarse la formación simultánea de depósitos sobre la superficie de la vajilla. Solamente mediante la dosificación posterior del tensioactivo y un polímero aniónico en el ensayo E1, pudieron lograrse buenos resultados tanto en el secado como en la formación de depósitos.

30

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la limpieza de la vajilla en una máquina lavavajillas, en cuyo transcurso el baño de lavado acuoso que se encuentra en el espacio interior de la máquina lavavajillas, es eliminado en el momento  $t$  por lo menos parcialmente del espacio interior de la máquina lavavajillas, **caracterizado porque**, se añade dosificado, un producto A para el lavado de la vajilla en máquina el cual contiene
- 10 a) tensioactivo(s) no iónico(s)  
b) polímero(s) aniónico(s)
- en el momento  $t_1 < t$ , en una cantidad  $m_1$ , y en el momento  $t_2 > t$  en una cantidad  $m_2$  en el espacio interior de la máquina lavavajillas.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque**, el producto A para el lavado de la vajilla en máquina, cada vez referido al peso total del producto A para el lavado de la vajilla en máquina, contiene un tensioactivo no iónico en cantidades desde un 0,1 hasta un 30% en peso, de preferencia desde un 0,2 hasta un 20% en peso, con particular preferencia desde un 0,6 hasta un 10% en peso, y en particular desde un 1,0 hasta un 8% en peso.
- 20 3. Procedimiento según una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado porque**, el producto A para el lavado de la vajilla en máquina, cada vez referido al peso total del producto A para el lavado de la vajilla en máquina, contiene el polímero aniónico en cantidades desde un 0,1 hasta un 40% en peso, de preferencia desde un 0,2 hasta un 20% en peso, de preferencia desde un 0,6 hasta un 16% en peso, y en particular desde un 1,0 hasta un 10% en peso.
- 25 4. Procedimiento según una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado porque**, en el caso del polímero aniónico se trata de un homopolímero y/o un copolímero del ácido acrílico o del ácido metacrílico.
- 30 5. Procedimiento según una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado porque**, en el caso de un polímero aniónico se trata de un copolímero de:
- 35 i) ácidos carboxílicos no saturados  
ii) monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico  
iii) eventualmente de otros monómeros iónicos o no iónicos.
- 40 6. Procedimiento según una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado porque**, el producto A para el lavado de la vajilla en máquina, contiene
- a) desde un 0,5 hasta un 10% en peso de tensioactivo(s) no iónico(s)  
b) desde un 0,2 hasta un 20% en peso de polímero(s) que contiene(n) grupos de ácido sulfónico  
c) desde un 10 hasta un 40% en peso de fosfato o desde un 10 hasta un 40% en peso de citrato  
d) desde un 0,5 hasta un 5% en peso de enzima(s).
- 45 7. Procedimiento según una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado porque**, el producto A para el lavado de la vajilla, cada vez referido al peso total del producto A para el lavado de la vajilla en máquina, contiene desde un 1 hasta un 20% en peso, de preferencia, desde un 2 hasta un 15% en peso, y en particular, desde un 4 hasta un 12% en peso de percarbonato de sodio.
- 50 8. Procedimiento según una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado porque**, el producto A para el lavado de la vajilla, cada vez referido al peso total del producto A para el lavado de la vajilla en máquina, contiene desde un 0,01 hasta un 2% en peso, de preferencia desde un 0,02 hasta un 1% en peso y en particular desde un 0,05 hasta un 0,8% en peso de catalizador de blanqueo.
- 55 9. Procedimiento según una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado porque**, el producto A para el lavado de la vajilla, está en forma líquida.
10. Procedimiento según una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado porque**, la relación en peso entre las cantidades añadidas dosificadas  $m_1$  y  $m_2$  están entre 20:1 y 2:1, de preferencia entre 15:1 y 3:1, y en particular entre 12:1 y 4:1.
- 60 11. Procedimiento según una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado porque**, la diferencia de tiempo entre los momentos  $t_1$  y  $t_2$  es desde 5 hasta 50 minutos, de preferencia desde 10 hasta 40 minutos y en particular desde 15 hasta 30 minutos.

12. Procedimiento según una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado porque**, la temperatura del baño de lavado en el momento t1 es entre 12 y 45 °C, de preferencia entre 15 y 40 °C, y en particular entre 20 y 35 °C.
- 5 13. Procedimiento según una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado porque**, la temperatura del baño de lavado en el momento t2 es entre 30 y 65 °C, de preferencia entre 35 y 60 °C y en particular entre 40 y 55 °C.
- 10 14. Empleo de un procedimiento según una de las precedentes reivindicaciones para la mejora del secado en el lavado de la vajilla en máquina.
15. Empleo de un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13 para la disminución de formación de depósitos en el lavado de la vajilla en máquina.